

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NIOBATOS LAMELARES (KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) SINTETIZADOS PELO MÉTODO
DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS E APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO
DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO**

Nayara de Araújo Pinheiro

João Pessoa – PB – Brasil

Março/2020

NIOBATOS LAMELARES (KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) SINTETIZADOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS E APLICADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO

Nayara de Araújo Pinheiro

Sob orientação de:

Prof. Dr. Ary da Silva Maia

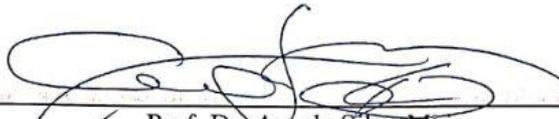
Defesa de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica.

João Pessoa – PB

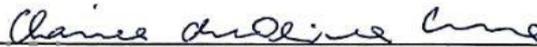
Março/2020

Niobatos lamelares sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e aplicados na fotodegradação do corante Amarelo Ouro.

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Nayara de Araújo Pinheiro e aprovada pela banca examinadora em 03 de março de 2020.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P654n Pinheiro, Nayara de Araújo.

Niobatos Lamelares Sintetizados pelo Método dos Precursores Poliméricos e Aplicados na Fotodegradação do Corante Remazol Amarelo Ouro / Nayara de Araújo Pinheiro. - João Pessoa, 2020.

70 f.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Niobatos lamelares. 2. Fotocatálise. 3. Radical Hidroxila. 4. Corante têxtil. I. Maia, Ary da Silva. II. Título.

UFPB/BC

AGRADECIMENTOS

Dedico esse trabalho aos queridos pais, que sempre me apoiaram e me incentivaram em minhas decisões, por mais malucas que possam parecer. Saibam que ficar longe de vocês foi a coisa mais difícil que já fiz na minha vida, agradeço por me darem essa oportunidade de crescer.

À minha irmã, pelas palavras carinhosas, abraços, risadas e cumplicidade que me fazem ter certeza de que tenho uma pessoa em quem posso confiar de olhos fechados, para a minha vida toda.

Aos meus amigos, Andressa Dantas, Clidenor Macêdo, Fernando Soares, Geddera Cerqueira, Jadson Maia, Ligia Guedes, Lorena Séfora, Mariana Miranda, Samyr Saraiva, Victor Diniz e Vitória Aguiar. O tipo de conexão que temos não pode ser desfeita nem mesmo pela distância. Momentos com vocês, mesmo aqueles virtuais, significam muito para mim. Morro de saudades e de felicidade todas as vezes que nos encontramos.

Pedro Lucas e Gabriel Asafe, os melhores vizinhos que eu poderia ter. Vocês foram e são muito importantes para mim nesse período de adaptação, não sei realmente o que seria de mim sem nossas saídas noturnas, tardes de café e pós-treinos no bar.

À Heloysa Araújo, por ter aparecido de uma forma tão especial na minha vida, já me fazendo querer crescer de maneira livre ao seu lado. Te admiro demais, você tem uma força e coragem que nem você imagina.

Aos meus amigos mais próximos do LACOM que me dão forças para continuar mesmo quando tudo parece dar errado. Sem vocês essa experiência não seria completa. Esse trabalho também é de vocês: Adervando, Adriana, André, Débora, Deoclécio, Gilmário, Juliana, Marcella, Vanessa, Raquel e Rayssa. Agradeço especialmente à Débora, por ter me acolhido desde o início e me ajudado em análises fundamentais para esse trabalho, e à Raquel, minha parceira de gambiarras e aventuras acadêmicas.

A todas as mulheres cientistas da vida real que me inspiram todos os dias. Mulheres com filhos, família, sem tempo ou dinheiro e, ainda assim, impecáveis no que fazem, com uma dedicação de quem acorda todos os dias às seis da manhã para ficar às vezes mais de doze horas num laboratório com olhos que brilham pelo amor à química.

Ao meu orientador professor Ary da Silva Maia por toda paciência, dedicação, conhecimentos acadêmicos compartilhados durante todo o trabalho e o mais importante: conversas sobre felinos. Ser orientada por você foi, no mínimo, uma experiência muito divertida.

À professora Ieda pelo carinho e pela oportunidade de aprender mais de uma forma leve.

A todos do LACOM, grupo de pesquisa que me acolheu como uma família.

À CAPES, pelo apoio financeiro e por sua importância na ciência brasileira

Àqueles que, mesmo de longe, me fizeram chegar até aqui.

RESUMO

O uso de semicondutores na área da fotocatalise, um procedimento oxidativo avançado (POA) importante para a descontaminação ambiental, vem alcançando um crescimento notável nas últimas décadas. Niobatos lamelares de potássio são materiais importantes utilizados nessa área e no presente trabalho foram sintetizados o triniobato de potássio (KNb_3O_8) e o hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) pelo método dos precursores poliméricos. Os materiais foram caracterizados por técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), do ultravioleta - visível (UV-vis) e Raman. Suas estruturas estão de acordo com o reportado na literatura, sendo este um método eficiente e pouco utilizado para a obtenção desses semicondutores. Os niobatos foram ainda aplicados nas reações teste de fotohidroxilação do ácido tereftálico, avaliando a formação de radicais hidroxila, e fotodegradação do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL), observando a degradação da banda em ~ 411 nm referente à ligação azo do composto. Para esses testes, foi calculada, por actinometria química utilizando o ferrioxalato de potássio, a eficiência fotônica do fotorreator “*labmade*” ($8,68 \text{ mW/cm}^2$), demonstrando que este possui valor semelhante aos de outros trabalhos reportados na literatura, podendo ser utilizado e calibrado sempre que necessário. O hexaniobato de potássio possui um comportamento interessante na reação com o ácido tereftálico, mostrando uma produção de radicais hidroxila muito semelhante à do TiO_2 P25. Por outro lado, na reação de fotodegradação do RNL, o P25 mostrou uma taxa de descoloração menor em relação ao $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ que o esperado para a quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ gerados, tendo em vista que a proporção de corante e ácido tereftálico para com os niobatos foi a mesma (5 mol catalisador – 1 mol AT ou RNL).

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Compostos de Nióbio.....	14
2.1.1	Niobatos lamelares.....	14
2.1.2	Métodos de obtenção dos Niobatos de Potássio Lamelares (KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)	17
2.2	Fotocatálise heterogênea.....	21
2.2.1	Niobatos lamelares KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ aplicados em processos fotocatalíticos 27	
2.2.2	Avaliação da fotogeração de radicais hidroxila	29
2.2.3	Actinometria: quantificação dos fótons incidentes.....	29
3	OBJETIVOS.....	32
3.1	Objetivo geral	32
3.2	Objetivos específicos	32
4	METODOLOGIA	33
4.1	Niobatos lamelares	33
4.1.1	Síntese dos niobatos lamelares de potássio pelo método dos precursores poliméricos (PP)	33
4.1.2	Caracterização	34
4.2	Testes fotocatalíticos	36
4.2.1	Actinometria Química	37
4.2.2	Fotohidroxilação do ácido tereftálico	40
4.2.3	Fotodegradação do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL)	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Caracterização dos niobatos lamelares	44
5.1.1	Difração de Raios-X	44
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	46
5.1.3	Espectroscopia Raman	47

5.2	Testes fotocatalíticos	49
5.2.1	Actinometria química.....	49
5.2.2	Fotohidroxilação do Ácido Tereftálico	52
5.2.3	Fotodegradação do RNL	53
6	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE – Material Suplementar	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura do triniobato lamelar	16
Figura 2 Estrutura do hexaniobato lamelar	17
Figura 3 Etapas de formação da resina polimérica pelo método Pechini modificado	20
Figura 4 Processo de fotocatalise heterogênea	22
Figura 5 Situações energéticas para a reação de splitting da água. À esquerda, em destaque, a situação ideal; e ao meio e direita, situações energeticamente desfavoráveis	25
Figura 6 Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores	25
Figura 7 Reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico	29
Figura 8 Formação de um complexo colorido a partir de Fe(II) e o-fenantrolina	31
Figura 9 Procedimento de síntese pelo método dos precursores poliméricos	34
Figura 10 Câmara reacional “ <i>labmade</i> ”	37
Figura 11 Reação de formação dos cristais de trioxalatoferrato (III) de potássio em luz ambiente vermelha	38
Figura 12 Cristais de trioxalatoferrato (III) de potássio	38
Figura 13 Corante Remazol Amarelo Ouro	42
Figura 14 Curva de calibração do corante RNL	43
Figura 15 Difratoograma de Raios-X do KNb_3O_8 sintetizado pelo método PP	45
Figura 16 Difratoograma de Raios-X do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ sintetizado pelo método PP	45
Figura 17 Espectros de IV (a) KNb_3O_8 (b) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	47
Figura 18 Espectro Raman do (a) Triniobato de Potássio e (b) Hexaniobato e Potássio	48
Figura 19 Espectro de Uv-vis para o complexo formado entre Fe (II) e o-fenantrolina em diferentes concentrações.	50
Figura 20 Curva de calibração do complexo formado entre Fe (II) e o-fenantrolina..	50
Figura 21 Espectros de fluorescência da fotohidroxilação do ácido tereftálico	52
Figura 22 Intensidade de fluorescência em 427 nm em função do tempo com diferentes catalisadores	53
Figura 23 Reações de fotodegradação do RNL em pH 6 na presença de diferentes catalisadores	54
Figura 24 Reações de fotodegradação do RNL na presença de niobatos em pH ácido	55

Figura 25 Reações de fotodegradação do RNL na presença de niobatos em pH básico	55
Figura 26 Taxa de descoloração do RNL utilizando o hexaniobato em diferentes pH	56
Figura 27 Potencial Zeta para o triniobato de potássio	57
Figura 28 Potencial Zeta para o hexaniobato de potássio	57
Figura 29 Deconvolução dos picos referentes ao plano de difração (0 2 0) em torno de $2\theta = 8^\circ$ do KNb_3O_8 calcinado a 750°C	65
Figura 30 Deconvolução dos picos referentes ao plano de difração (0 4 0) em torno de $2\theta = 10^\circ$ do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ calcinado a 750°C	65
Figura 31 Cálculo do volume de célula do KNb_3O_8 pelo software UnitCell	66
Figura 32 Cálculo do volume de célula do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pelo software UnitCell.....	66
Figura 33 Testes de adsorção do RNL na presença dos niobatos em diferentes valores de pH	66
Figura 34 Semicondutor depositado no substrato condutor	68
Figura 35 Voltametria cíclica do hexaniobato de potássio	68
Figura 36 Bandgap direto dos niobatos.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características do triniobato de potássio.....	15
Tabela 2 Características do hexaniobato de potássio.....	16
Tabela 3 Obtenção do triniobato e hexaniobato lamelar de potássio por parte da literatura	18
Tabela 4 Potencial de oxidação de oxidantes comumente utilizados.....	23
Tabela 5 Reagentes necessários para a síntese dos niobatos lamelares.....	33
Tabela 6 Quantidades necessárias para a síntese	33
Tabela 7 Quantidades para preparo da curva de calibração.....	40
Tabela 8 Quantidades utilizadas para os testes fotocatalíticos com o ácido tereftálico	41
Tabela 9 Quantidades utilizadas para os testes fotocatalíticos com o RNL	43
Tabela 10 Parâmetros calculados para os niobatos.....	44

1 INTRODUÇÃO

O planeta Terra, composto em sua maior parte por água no estado líquido, vem sofrendo uma série de agressões ao meio ambiente ao longo das décadas. Segundo o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos (2017), a estimativa frequentemente citada é a de que em âmbito global, provavelmente, mais de 80% das águas residuais são despejadas no meio ambiente sem tratamento adequado. Como previsto, as indústrias e a agricultura são as principais responsáveis tanto pelo maior consumo de água potável quanto pela poluição dos meios aquáticos.

Diversos métodos têm sido aplicados no tratamento desses rejeitos e efluentes. Merecem destaque os “Processos Oxidativos Avançados” (POAs), muito eficientes e abrangentes na descontaminação ambiental. A fotocatalise heterogênea é um dos POAs, que se baseia na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) – espécies altamente reativas capazes de degradar, por exemplo, contaminantes orgânicos com grupamento azo – a partir da combinação de um semicondutor com a utilização de radiação eletromagnética. De maneira geral, quando a energia de irradiação corresponde ou excede a energia de *bandgap* do semicondutor utilizado – fazendo com que elétrons da banda de valência (BV) sejam excitados até a banda de condução (BC) – acontece a formação de pares elétron/buraco, que, quando não sofrem a recombinação direta, interagem com grupos OH^- adsorvidos na superfície ou com água, gerando os radicais $\bullet\text{OH}$ (WANG & XU, 2012)¹.

Uma maneira simples de avaliar a formação desses radicais é a utilização do ácido tereftálico² que, ao interagir com $\bullet\text{OH}$, forma um produto fluorescente: o ácido 2-hidróxi-tereftálico. Dessa forma, torna-se possível verificar a possibilidade de um mecanismo indireto para um semicondutor em suspensão. É possível, ainda, como forma de avaliar o potencial de degradação, utilizar uma reação modelo para a fotocatalise, como por exemplo a fotodescoloração do Remazol Amarelo Ouro (RNL), um corante orgânico com grupamento azo comumente utilizado na indústria têxtil. Nessa reação, a interação com os radicais $\bullet\text{OH}$ pode ser a responsável pela diminuição da intensidade de absorbância em ~411 nm de uma solução de corante, mas é possível que haja a descoloração por adsorção do corante na superfície do semicondutor^{3,4}.

Inúmeros semicondutores têm sido aplicados na fotocatalise heterogênea, como titanatos, estanatos e niobatos⁵⁻⁷. Estes últimos em especial são importantes para a pesquisa científica brasileira devido à abundância de nióbio no território do país. Em suas formas lamelares, alguns niobatos podem ser aplicados na fotodegradação do RNL, mostrando diferentes resultados de acordo com as condições reacionais⁸.

Apesar de serem relativamente bem reportados e estudados na literatura científica, poucas informações podem ser encontradas sobre as bordas de banda dos niobatos⁹. Esses dados das posições das bordas das bandas de condução e de valência são importantes, fornecendo informações sobre o poder redutor e oxidativo dos elétrons e buracos fotogerados, respectivamente¹⁰. Assim torna-se possível ter uma previsão sobre o comportamento desses niobatos frente a determinadas reações. Uma das formas de obter informações sobre as bordas de bandas é a utilização de capacitância, medida a partir da impedância. Existem basicamente duas técnicas comuns de impedância: ou o espectro de impedância é medido para uma certa faixa de frequências (geralmente sob condições potencioestáticas) ou uma frequência específica é escolhida e a impedância é medida nessa frequência constante dependendo então do potencial aplicado. Então elabora-se um gráfico do tipo Mott-Schottky e o potencial de flatband e a densidade de dopagem podem ser obtidos, respectivamente, pelo intercepto com o eixo x e pela inclinação da parte linear.

Neste trabalho foram realizadas as sínteses de KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pelo método dos precursores poliméricos, com as caracterizações pertinentes e avaliação fotocatalítica utilizando diferentes reações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Compostos de Nióbio

É notável o uso de compostos de nióbio na área de catálise, sendo esses materiais importantes nas reações de obtenção de diversos produtos¹¹. Algumas características dos óxidos de nióbio tornam esses materiais interessantes para variadas aplicações: podem conter átomos de Nb em estados de oxidação variáveis (+5 e +3), distorções de Jahn-Teller distintas, redes de oxigênio e nióbio de alta e baixa dimensão etc. (TURZHEVSKY et al., 1994). Além disso, o nióbio é considerado um ácido de Pearson duro¹² que é complexado apenas por ligantes duros como O²⁻, OH⁻ e F⁻.

A distorção dos octaedros é um dos fatores determinantes na fotogeração de radicais hidroxila, espécies muito ativas capazes de promover a fotodegradação de corantes⁴. Essas distorções ocorrem principalmente devido à configuração eletrônica do Nb⁵⁺, 4d¹⁰ e tamanho relativamente pequeno (64 pm). Efeitos de distorções primárias *Jahn-Teller* podem ocorrer devido à hibridização de orbitais *d* vazios do metal com orbitais *p* preenchidos do ligante. As distorções dos octaedros resultam em maneiras diferentes de interligação, formando estruturas diferentes, como o triniobato de potássio KNb₃O₈ e o hexaniobato de potássio K₄Nb₆O₁₇, objetos de estudo deste trabalho que possuem reatividades também diferentes⁸.

Os compostos de nióbio que mais ganham destaque são os óxidos e óxidos mistos de nióbio. Os óxidos de nióbio podem ser aplicados nas mais diversas áreas da ciência, seja como capacitores híbridos¹³, na catálise da esterificação com ácido oleico¹⁴ ou em células solares¹⁵. O óxido de nióbio (Nb₂O₅) é extensivamente utilizado para a preparação de niobatos – óxidos mistos de nióbio –, comumente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos em sua composição. Alguns niobatos possuem propriedades que permitem troca iônica, intercalação, condutividade eletrônica e protônica, supercondutividade, comportamento dielétrico e fotoluminescência¹⁶. São, ainda, largamente utilizados em fotocatalise devido à alta reatividade, atribuída à grande transferência de carga eficiente¹⁷.

2.1.1 Niobatos lamelares

Os niobatos de potássio lamelares são semicondutores que possuem alta versatilidade, podendo pertencer a diferentes sistemas cristalinos. Devido à

possibilidade de troca iônica, esfoliação e incorporação de espécies orgânicas/inorgânicas, esses compostos podem ser aplicados em diversas áreas do conhecimento ^{18,19}.

Compostos lamelares são estruturados pelo empilhamento de maneira organizada de camadas bidimensionais chamadas de lamelas em um dos eixos cristalográficos. Entre as lamelas há uma região interlamelar, que pode estar preenchida por íons, que garantem a eletroneutralidade do sistema no caso de camadas que se apresentam carregadas. Dentre as reações que podem ser catalisadas por niobatos com o auxílio de radiação UV, a produção de hidrogênio a partir do “*splitting*” da água tem sido uma das mais estudadas nas últimas décadas, com o uso de diferentes niobatos, como KNbO_3 , $\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{16}$, KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^{19–22}.

É reportado na literatura que, no fim dos anos 60, o triniobato de potássio (KNb_3O_8) e o hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) foram os primeiros niobatos lamelares sintetizados. Esses pertencem ao sistema ortorrômbico e suas lamelas são compostas por uma repetição periódica de octaedros distorcidos $[\text{NbO}_6]$ e a região entre as camadas é ocupada por cátions, a fim de manter a neutralidade da estrutura ^{8,23}.

2.1.1.1 Triniobato de Potássio

O monocristal do composto de fórmula KNb_3O_8 foi primeiramente caracterizado por Gasperin²⁴. Com os dados de difração de raios-X foi possível identificar o sistema cristalino e algumas características desse material, como mostra a Tabela 1:

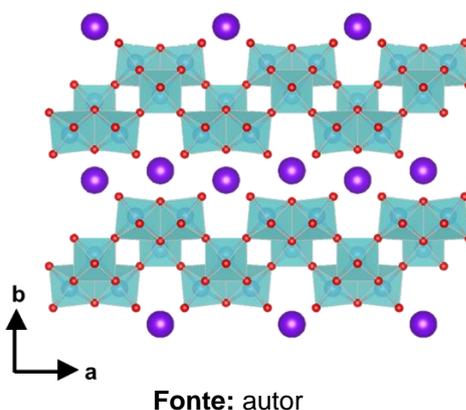
Tabela 1 Características do triniobato de potássio

Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Amam</i>
Lamelas	Empilhadas ao longo do eixo b
Parâmetros de rede	a = 8,903 Å, b = 21,16 Å e c = 3,799 Å

As lamelas carregadas negativamente do KNb_3O_8 são formadas pelo compartilhamento de vértices e arestas de octaedros $[\text{NbO}_6]$, formando um único tipo de região interlamelar, como mostra a Figura 1 Estrutura do triniobato lamelar. Essa região possui uma alta reatividade intracristalina, e isso torna esse material um bom candidato a aplicações em diversas áreas, como fotocatalise e luminescência^{3,25,26}. A

presença do potássio nessa região interlamelar garante a eletroneutralidade e permite a realização de modificações na estrutura para aumento de reatividade, tornando esse material bastante versátil.

Figura 1 Estrutura do triniobato lamelar



2.1.1.2 Hexaniobato de Potássio

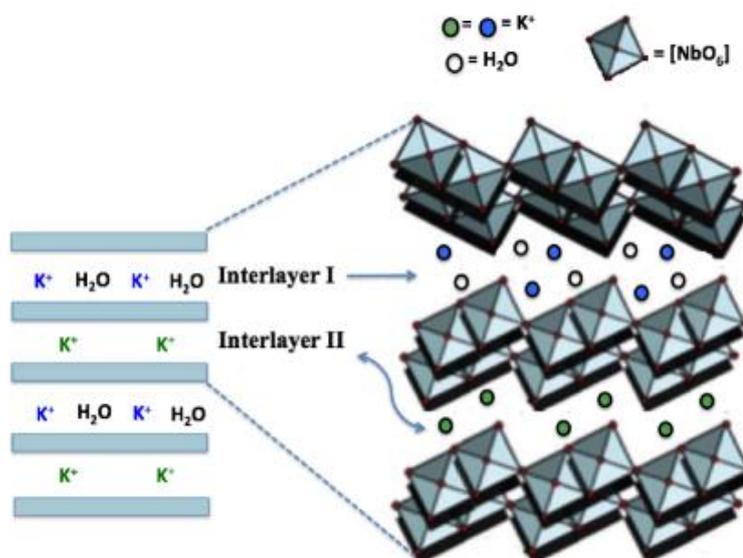
O monocristal do hexaniobato lamelar foi primeiramente caracterizado na década de 80 por Gasperin e Le Bihan²⁷. A Tabela 2 apresenta o sistema cristalino e algumas particularidades do hexaniobato de potássio, elaborados a partir de dados de difração de raios-X.

Tabela 2 Características do hexaniobato de potássio

Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pmnb</i>
Lamelas	Empilhadas ao longo do eixo b
Parâmetros de rede	$a = 7,85 \text{ \AA}$, $b = 37,67 \text{ \AA}$ e $c = 6,46 \text{ \AA}$

Segundo Bizeto, Shiguihara e Constantino (2009), as lamelas do hexaniobato são formadas pelo compartilhamento de octaedros distorcidos em um arranjo de cadeias duplas, com uma deficiência periódica de um octaedro a cada dois octaedros na segunda cadeia. O $K_4Nb_6O_{17}$ possui duas regiões interlamelares cristalograficamente distintas, como pode ser visto na Figura 2, com propriedades de intercalação também diferentes entre si. Essa diferença é observada principalmente em relação à hidratação: alguns estudos relatam que somente a região I é hidratada e a região II anidra²⁷.

Figura 2 Estrutura do hexaniobato lamelar



Fonte: Sahu *et al.* (2016)

É notável a versatilidade desses materiais, sendo aplicados em diferentes campos do conhecimento. Dessa forma, vários estudos são desenvolvidos para sínteses cada vez mais otimizadas. A síntese de niobatos lamelares pode ser realizada a partir de diversas maneiras, e, dependendo do método aplicado, algumas propriedades e características dos materiais são fortemente influenciadas. As metodologias mais comuns são: Reação no Estado Sólido (ES), Sal Fundido (SF), Hidrotermal Convencional (HC) ou Hidrotermal assistido por micro-ondas, e Sol-gel (SG).

2.1.2 Métodos de obtenção dos Niobatos de Potássio Lamelares (KNb₃O₈ e K₄Nb₆O₁₇)

O método do estado sólido ou método cerâmico é bastante tradicional para a obtenção de diversos semicondutores²⁸ e ainda tem sido empregado para a obtenção de niobatos lamelares^{29,30}. Este método origina compostos com áreas superficiais menores e morfologias compactas devido às elevadas temperaturas utilizadas. A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos com diferentes rotas de síntese para o triniobato e hexaniobato de potássio:

Tabela 3 Obtenção do triniobato e hexaniobato lamelar de potássio por parte da literatura

Composto	Método	Precusores	T/t	Fases	Referência
KNb ₃ O ₈	Estado Sólido	Nb ₂ O ₅ e K ₂ CO ₃	900 °C / 2 h	KNb ₃ O ₈	Zhang <i>et al.</i> , 2011
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Estado Sólido	Nb ₂ O ₅ e K ₂ CO ₃	1175 °C / 1 h	K ₄ Nb ₆ O ₁₇ e K ₄ Nb ₆ O ₁₇ .3H ₂ O	Sahu, Boatner e Navrotsky, 2016
KNb ₃ O ₈	Sal Fundido	Nb ₂ O ₅ , KCl e K ₂ SO ₄	900 °C / 2 h	KNb ₃ O ₈	Zhan <i>et al.</i> , 2010
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Hidrotermal	Nb ₂ O ₅ e KOH	250 °C / 24 h	K ₄ Nb ₆ O ₁₇ .3H ₂ O	Uchida <i>et al.</i> , 1998
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Hidrotermal	Nb ₂ O ₅ e KOH	250 °C / 12 h	K ₄ Nb ₆ O ₁₇ .4,5H ₂ O	Zhang <i>et al.</i> , 2008
KNb ₃ O ₈	Solvotérmico	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e KOH	650 °C / 2 h	KNb ₃ O ₈	Duarte <i>et al.</i> , 2015
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Solvotérmico	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e KOH	650 °C / 2 h	K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , K ₄ Nb ₆ O ₁₇ .3H ₂ O e KNbO ₃	Duarte <i>et al.</i> , 2015
KNb ₃ O ₈	Sol-gel	Nb ₂ O ₅ e KNO ₃	800 °C / 4h	KNb ₃ O ₈	Rubel <i>et al.</i> , 2018

Zhang *et al.* (2011) realizaram a síntese de KNb₃O₈ e KNb₃O₈ dopado com cobre pelo método do estado sólido. A dopagem com cobre realizada por esse método levou à formação de fase secundária (K₆Nb_{10,8}O₃₀), além da presença de átomos de nióbio com diferentes valências, confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Sahu, Boatner e Navrotsky (2016) realizaram a síntese do K₄Nb₆O₁₇ a partir do método cerâmico. As análises de difração de raios-x e termogravimétrica indicaram a presença de fase hidratada e anidra: K₄Nb₆O₁₇.3H₂O (95,4 mol%) e K₄Nb₆O₁₇ (4,6 mol%).

O método do sal fundido descrito por Arendt e Rosolowski (1980) para a síntese de niobatos de metais alcalinos consiste em aplicar uma mistura de Nb₂O₅; um óxido de metal alcalino e suas misturas; e cloreto alcalino aquecido para se tornar o solvente de cloreto no qual o óxido de nióbio e o óxido alcalino se dissolvem e reagem precipitando o niobato alcalino. Segundo os autores, a temperatura da reação pode ser significativamente menor do que a síntese pelo método convencional em estado sólido. Da mesma forma, o tempo de reação pode ser tão curto quanto cerca de 30 minutos ou menor em comparação com várias horas para a o método cerâmico^{31,32}.

Zhan *et al.* (2010) realizaram a síntese de KNb₃O₈ a partir do método do sal fundido em “nanobelts”. Segundo os autores, esse é um método promissor para aplicações *ecofriendly* em larga escala, de baixo custo, com morfologia de alta qualidade e uniforme.

Do ponto de vista de controle de tamanho de partícula e morfologia dos produtos, o método hidrotermal é promissor^{33,34}. Num estudo realizado por Uchida *et al.* (1998), uma série de experimentos foi realizada para investigar a síntese de $K_4Nb_6O_{17}$ em condições hidrotérmicas. Além disso, o efeito da adição de álcool também foi examinado para controlar a morfologia do composto. O hexaniobato monofásico trihidratado foi mais bem obtido na região de temperatura de 220 – 285 °C. Descobriu-se, ainda, que adicionando metanol ao sistema, podem ser obtidas partículas menores de $K_4Nb_6O_{17}$, com maior área superficial.

Zhang *et al.* (2008) utilizam o método hidrotermal para preparação de $K_4Nb_6O_{17}$, em nanofolhas, com aquecimento na temperatura entre 150 e 200 °C, por 4-48 h.

Os niobatos de potássio têm sido sintetizados por diferentes métodos, mas poucos trabalhos utilizam o método solvotérmico assistido por micro-ondas³⁵. Esse método oferece algumas vantagens especialmente em relação ao menor consumo de energia, controle da morfologia e reprodutibilidade. Duarte *et al.* em 2015 realizaram um estudo da influência de parâmetros de síntese na obtenção de KNb_3O_8 e $K_4Nb_6O_{17}$ utilizando esse método. Os resultados de difração de raios-x mostraram a obtenção do KNb_3O_8 monofásico e uma mistura de produtos fases na obtenção de $K_4Nb_6O_{17}$ mesmo após calcinação a 650 °C.

Em um trabalho desenvolvido por Rubel *et al.* (2018) foi utilizado o método, sol-gel para a obtenção de KNb_3O_8 . Observou-se que a amostra sintetizada a 800 °C consistiu em uma fase quase única de KNb_3O_8 em camadas com impureza mínima. Os autores fundamentam o uso desse método a partir das vantagens de formação de uma mistura homogênea no nível molecular, bom controle estequiométrico, temperatura relativamente baixa, uso de sistema aquoso, formação de pó ativo etc³⁶.

2.1.2.1 Método dos Precursores Poliméricos

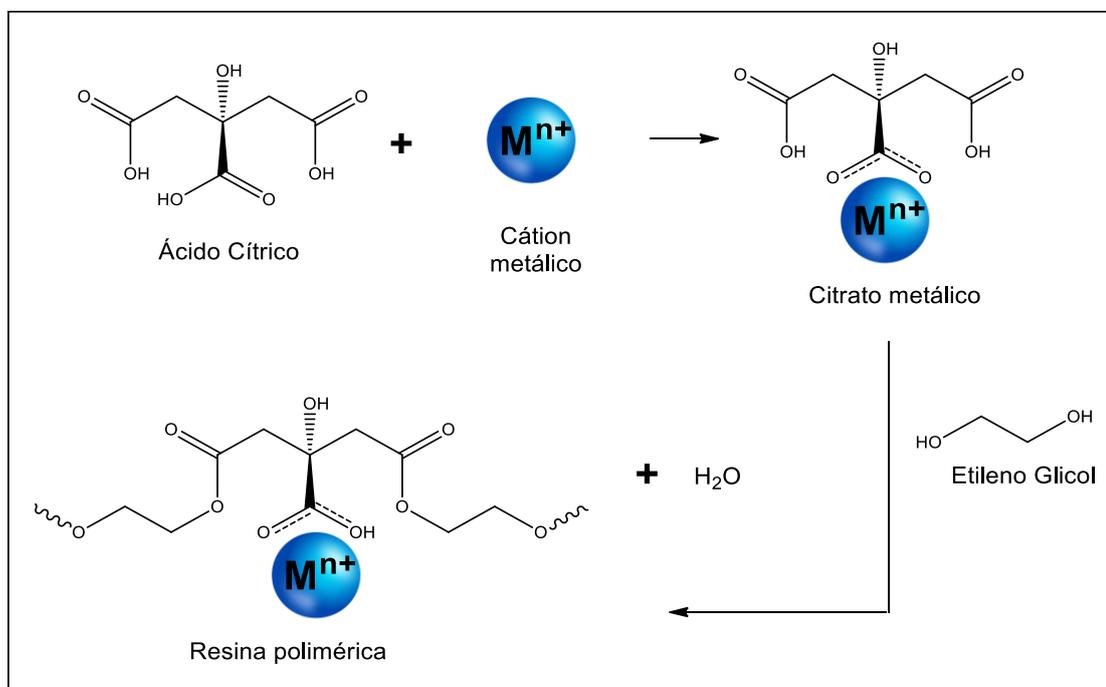
Esta é uma metodologia que vem ganhando uma crescente popularidade devido ao método patenteado por Pechini (1967), trabalho que contribuiu fortemente para a obtenção facilitada de pós cerâmicos³⁷⁻⁴¹. Uma das mais importantes consequências desse método é a redução na temperatura de calcinação devido a uma mistura em escala molecular, bem como uma maior homogeneidade dos elementos constituintes e melhor controle de estequiometria

O procedimento descrito no trabalho de Pechini (1967) consiste em algumas etapas principais:

1. Dissolução de (1 mol) de óxido hidratado, alcóxido ou α -hidróxicarboxilato de titânio, zircônio ou nióbio em (2-8 mols) ácido cítrico e um excesso de um poliálcool até que uma solução clara seja obtida.
2. Dissolução, nesta solução, de um valor entre 0,5 a 1,5 do equivalente estequiométrico de óxido, hidróxido, carbonato ou alcóxido de chumbo ou metais alcalino-terrosos.
3. Formação de uma resina transparente contendo os metais em solução (não ocorre cristalização).
4. Remoção dos constituintes orgânicos da resina por calcinação, deixando a composição cerâmica desejada como resíduo.

Neste trabalho será utilizada a metodologia de Pechini (1967) modificada e descrita por Souza (2018), com as etapas químicas de formação da resina polimérica esquematizadas na Figura 3:

Figura 3 Etapas de formação da resina polimérica pelo método Pechini modificado



Fonte: Adaptado de Souza (2018)

O método está baseado na utilização de resinas intermediárias e utiliza a habilidade de ácidos α -hidróxicarboxílicos em formar quelatos de ácido polibásico com os metais, que podem sofrer poliesterificação quando aquecidos com um poliol. Desse modo, a primeira etapa ocorre com a formação dos citratos metálicos, com a formação de quelatos entre os cátions metálicos e o ácido cítrico. Em seguida, com a adição de um álcool polihidroxílico, o etileno glicol, ocorre a formação da resina polimérica numa reação de esterificação. A evidência da reação química é a eliminação de água. Por fim, o pó precursor é obtido a partir do tratamento térmico da resina polimérica.

A síntese do triniobato de potássio e do hexaniobato de potássio pelo método dos precursores poliméricos é pouco relatada na literatura, tendo sido utilizada por De Souza *et al.* (2018) para a obtenção do KNb_3O_8 . Os autores utilizaram a temperatura de 750 °C para o tratamento térmico, a qual é mais baixa comparada com as normalmente utilizadas pelo método do estado sólido, com o tempo de reação também reduzido. O produto obtido por esse método apresentou vantagens em comparação com o método cerâmico, uma vez que não foi formada fase secundária, além da geração de maior área superficial, o que pode melhorar as propriedades catalíticas do material.

Isso se torna relevante para aplicações em fotocatalise heterogênea, um Procedimento Oxidativo Avançado (POA) muito estudado para o tratamento de águas residuais e obtenção de energia a partir da reação de *splitting* da água.

2.2 Fotocatálise heterogênea

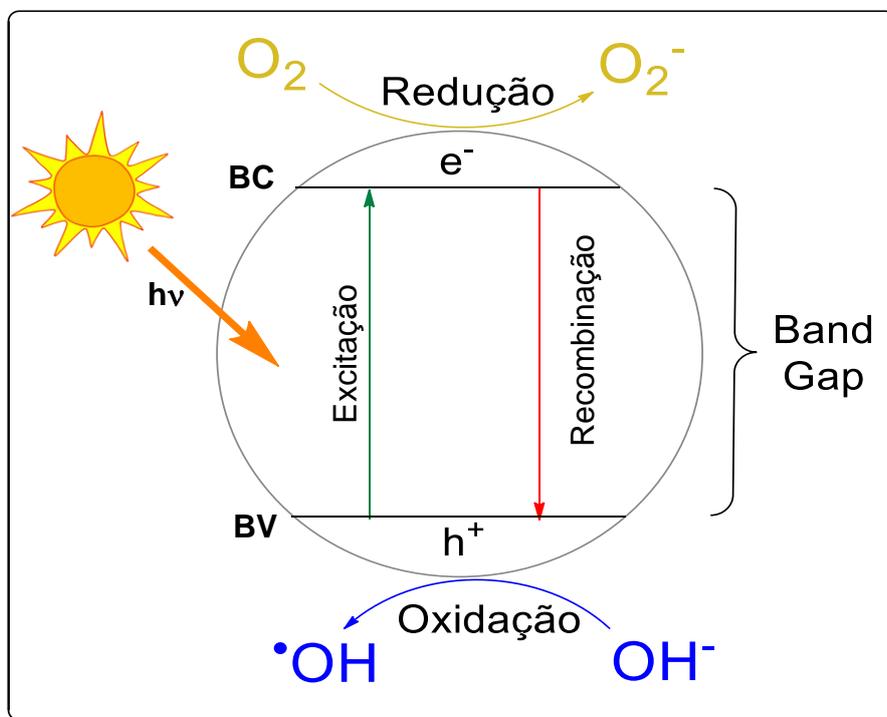
O interesse em reações redox fotoinduzidas surgiu inicialmente pela descoberta de Fujishima e Honda (1972) de que a molécula de água poderia ser quebrada ao iluminar um eletrodo de monocristal de TiO_2 com a aplicação de uma pequena energia eletroquímica. Esse trabalho impulsionou muitas pesquisas com o objetivo de produção H_2 a partir da conversão da água utilizando a energia solar⁴².

Nesse sentido, trabalhos com outras reações fotoinduzidas foram sendo realizados com novos semicondutores. Trabalhos importantes que estudam a degradação fotocatalítica heterogênea de compostos orgânicos potencialmente tóxicos – compostos haloalifáticos, haloaromáticos, clorofenóis, policlorodioxinas, pesticidas – foram desenvolvidos com o passar dos anos^{43–48}.

Como outros POAs, a fotocatalise heterogênea, esquematizada na Figura 4, é baseada na produção de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila

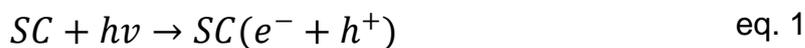
($\cdot\text{OH}$), que podem reagir com inúmeros compostos podendo proporcionar sua total conversão em moléculas menos nocivas como CO_2 e H_2O .

Figura 4 Processo de fotocatalise heterogênea



Fonte: adaptado de Nogueira e Jardim (1998)⁴⁹

O procedimento ocorre inicialmente com absorção de energia da luz solar ou de uma fonte artificial de radiação por um semicondutor. Se essa energia absorvida for igual ou maior que o valor de *bandgap* – diferença energética entre a banda de valência, BV, e banda de condução, BC – do semicondutor, elétrons da BV são excitados à BC e acontece, simultaneamente, a geração de buracos (h^+) na BV (Equação 1).

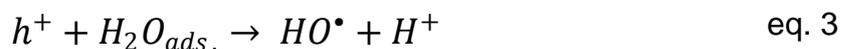


A eficiência da fotocatalise está diretamente relacionada com a intensidade com que há a recombinação dos pares e^- / h^+ , procedimento indesejado que resulta na liberação de calor (Equação 2).



Esses pares e^- / h^+ são responsáveis pela indução de reações de oxidação (na BV) e redução (na BC), podendo gerar radicais reativos, a partir de espécies

adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 3, 4, 5 e 6) e reações subsequentes, os quais podem posteriormente oxidar o contaminante orgânico caso esse não reaja diretamente com o semicondutor. Algumas reações só ocorrem em valores de pH específicos, como no caso da Equação 6, que ocorre em pH em torno de 4,8.



Observa-se, em geral, que o radical $\bullet OH$ é o principal responsável no processo de fotodegradação de diversos substratos orgânicos devido ao seu potencial de oxidação, como apresentado na Tabela 4. A fotocatalise oferece algumas vantagens como o uso de temperatura ambiente e fácil recuperação dos fotocatalisadores.

Tabela 4 Potencial de oxidação de oxidantes comumente utilizados

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,0
Radical Hidroxila (HO \bullet)	2,8
Radical Sulfato (SO ₄ \bullet^-)	2,5 – 3,1
Ozônio (O ₃)	2,1
Persulfato (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,1
Peroximonosulfato (HSO ₅ \bullet^-)	1,8
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,8
Permanganato (MnO ₄ \bullet^-)	1,7
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,5
Cloro (Cl ₂)	1,4

Fonte: adaptado de Guerra-Rodríguez *et al.* (2018)⁵⁰

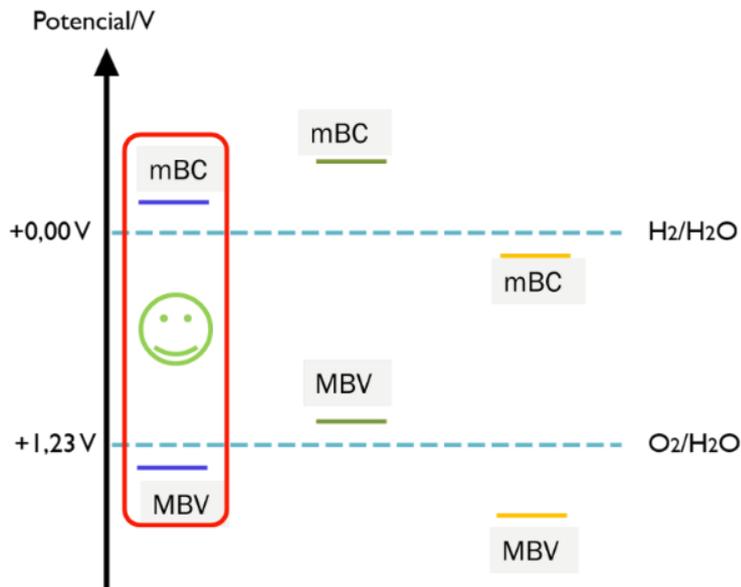
A estrutura das bandas de energia está por trás da reatividade dos semicondutores aplicados em fotocatalise. Sendo assim, a posição das bordas das bandas de condução e de valência, na escala de potencial eletroquímico, determina o funcionamento do sistema fotoquímico e sobre o poder redutor e oxidante dos elétrons e buracos fotogerados, respectivamente.

A Figura 5 mostra em destaque, à esquerda, a situação termodinamicamente favorável e ideal para o *splitting* da água, onde o mínimo da banda de condução (mBC) é mais negativo que o potencial redox de formação do H₂ e o máximo da banda de valência (MBV) é mais positivo que o potencial redox de formação do O₂. Além disso, nessa situação, o valor de *bandgap* também favorece a reação. Ao meio e à direita, ainda na Figura 5, são apresentadas duas situações termodinamicamente desfavoráveis, onde pelo menos uma das reações não ocorreria de fato.

A Figura 6, retirada do trabalho de Lopes *et al.* (2014), mostra o posicionamento de bandas e o *bandgap* de alguns semicondutores com a possibilidade de aplicação em fotocatalise. Altos valores de banda de valência (por exemplo TiO₂, Nb₂O₅ e ZnO) geram buracos altamente oxidantes. Mas, geralmente, esses semicondutores apresentam *bandgap* dentro da faixa UV (E_g = 3,2 eV ≈ 390 nm), o que dificulta as aplicações utilizando luz solar como fonte de radiação⁵¹.

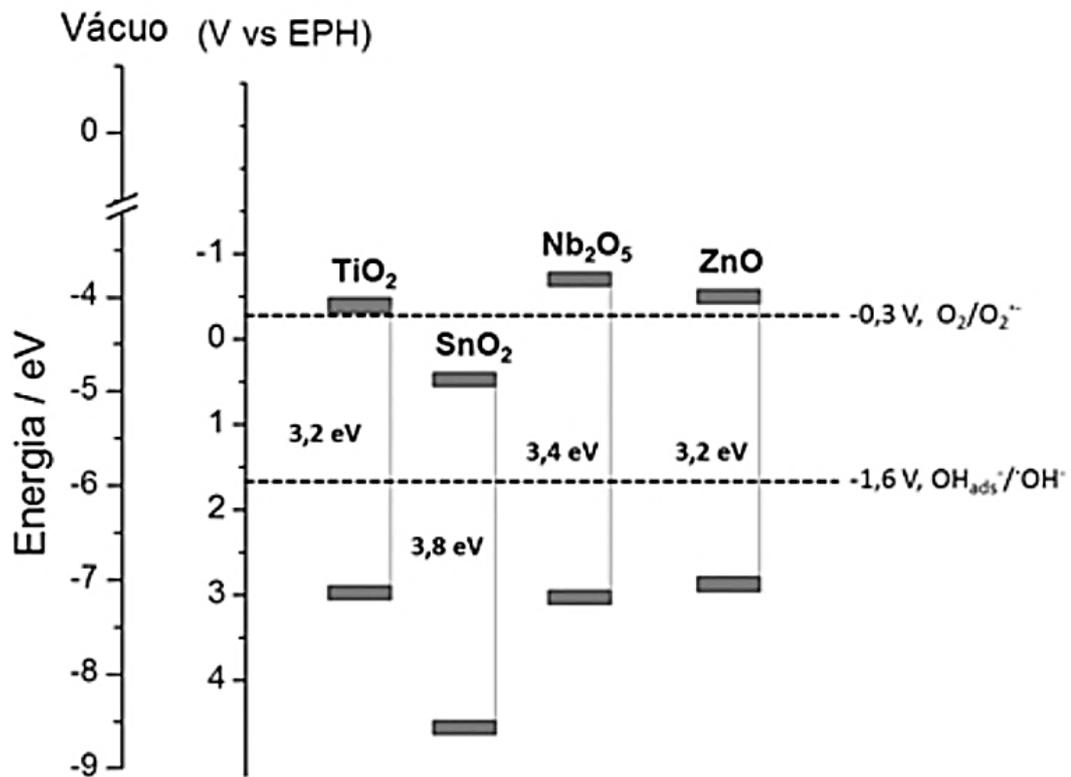
A redução do O₂ só ocorre quando o potencial de redução da banda de condução do semicondutor é suficientemente negativo para reduzir oxigênio molecular presente no sistema reacional (O₂/O₂⁻ = -0,33 V vs EPH). Isso justifica a relativa baixa fotoatividade de semicondutores como o SnO₂, os quais contém o elétron fotoexcitado numa banda de condução que não possui potencial de redução suficiente para reduzir o oxigênio molecular, como pode ser verificado na Figura 6.

Figura 5 Situações energéticas para a reação de splitting da água. À esquerda, em destaque, a situação ideal; e ao meio e direita, situações energeticamente desfavoráveis



Fonte: adaptado de Wu, Chan e Ceder (2011)

Figura 6 Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores



Fonte: Lopes *et al.* (2014)

É possível encontrar poucos trabalhos que realizaram esse tipo de estudo do posicionamento de bordas de banda para niobatos⁵². Koinuma, Seki e Matsumoto (2002) realizaram a fabricação de filmes de $K_4Nb_6O_{17}$ com alta orientação e adesão por deposição eletroforética que apresentaram comportamento típico de semicondutor do tipo n em solução de K_2SO_4 . Foram realizadas medidas de impedância numa cela eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho de niobato, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e um contraeletrodo de platina. O potencial de banda plana do filme depositado foi estimado em cerca de -0,6 V (diante de eletrodo de Ag/AgCl), valor mais negativo que para o Nb_2O_5 , justificado por Matsumoto (1996) pela alta quantidade de metal alcalino (K) em sua composição⁵³.

Xu, Milstein e Mallouk (2016) determinaram o potencial de *flatband* de nanofolhas de cinco camadas de perovskita $Ca_2Nb_3O_{10}$ pela espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando o método de Mott-Schottky em pH = 7,8. Através de um ajuste linear, encontrou-se o valor de $-0,944 \pm 0,004$ V baseado em três medidas. Segundo os autores, os resultados dessas medições estão de acordo com a correlação empírica de Matsumoto (1996) das posições de borda da banda de condução com intervalos de banda para semicondutores de óxido metálico.

Uma das maneiras mais interessantes de avaliar a atividade fotocatalítica de óxidos metálicos é utilizando a reação de fotodegradação de corantes orgânicos⁵⁴, uma vez que a maioria desses corantes orgânicos mostra uma alta capacidade de absorção molar, permitindo que a taxa descoloração seja computada facilmente por medições colorimétricas.

O pH da solução possui um papel importante na decomposição fotocatalítica de corantes orgânicos, como descrito por Zielinska *et al.* (2003), que avaliou diferentes tipos de TiO_2 – Tytanpol A11 (A11) e Degussa P25 (P25) –, nos testes fotocatalíticos. A adsorção dos corantes Vermelho Reativo 198 (RR198), Preto Ácido 1 (AB1), Azul Ácido 7 (AB7) e Verde Direto 99 (DG99) foram medidas em pH = 2, 6 e 12. A maior taxa de adsorção foi observada em pH 2, enquanto em pH 12 a taxa foi desprezível. Essa forte dependência do pH pode ser explicada pelas propriedades anfotéricas das partículas de TiO_2 suspensas na água e pela natureza ácida dos corantes utilizados. Por estes possuírem grupo sulfúrico com carga negativa na estrutura, a interação entre a superfície do catalisador e os corantes em pH ácido favorece a adsorção e, conseqüentemente, a reação do radical hidroxila com o corante adsorvido. Por outro

lado, em altos valores de pH, a superfície do dióxido de titânio é carregada negativamente e a adsorção dos corantes não ocorre⁵⁵.

Alguns trabalhos de fotodegradação de corante com niobatos têm sido ultimamente reportados, como o de Zhang *et al.* (2006). Neste trabalho, $K_6Nb_{10,8}O_{30}$ foi sintetizado pelo método do estado sólido e usado para decompor o corante Vermelho Ácido G em presença de luz UV com intensidade $0,745 \text{ mW/cm}^2$. Com uma dosagem de $\sim 1,5 \text{ g/L}$ do catalisador, uma alta taxa de degradação $\sim 80\%$ foi alcançada em 2 horas, com a observação de espécies ativas no processo catalítico: radicais hidroxila e superóxido com forte capacidade oxidante⁵⁶.

Outro trabalho que utiliza niobatos como fotocatalisadores na degradação de corantes é o de Resende *et al.* (2019). Niobatos com titânio, cobre e níquel foram sintetizados pelo método ES. O material com cobre em sua composição se mostrou muito eficiente ($\sim 90\%$) na fotodegradação do corante Indigo Carmine em presença de H_2O_2 (para evitar a recombinação direta e aumentar a produção de radicais hidroxila), mostrando que esse material possui um potencial notável para ser usado na remediação de meios aquáticos contaminados por poluentes orgânicos⁶.

2.2.1 Niobatos lamelares KNb_3O_8 e $K_4Nb_6O_{17}$ aplicados em processos fotocatalíticos

Os niobatos lamelares KNb_3O_8 e $K_4Nb_6O_{17}$ podem ser submetidos a modificações como trocas iônicas⁵⁷ ou inserções de cátions inorgânicos⁵⁸, moléculas orgânicas⁵⁹ ou complexos metálicos⁶⁰, que resultam no aumento da reatividade desses compostos e aplicações diversas⁷.

Esses materiais ganham destaque em processos fotocatalíticos, sendo bastante estudados para a degradação de poluentes orgânicos. Em um trabalho realizado por Souza (2018), em nosso grupo de pesquisa, o triniobato e o hexaniobato de potássio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos foram utilizados para a degradação de soluções do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL). Utilizou-se $66,7 \text{ mg}$ de catalisador e soluções de RNL a 10 ppm (na proporção de 256 mols de átomos de Nb do KNb_3O_8 e 219 mols de átomos de Nb do $K_4Nb_6O_{17}$ para cada mol de RNL). Os resultados mostraram uma atividade fotocatalítica maior para o KNb_3O_8 do que para o $K_4Nb_6O_{17}$ nessas condições reacionais. Segundo a autora, isso pode estar relacionado com a probabilidade mais baixa de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, conforme os dados de fotoluminescência. Sugere-se, ainda, que o

mecanismo de fotodegradação do corante utilizando o KNb_3O_8 inclui a participação somente dos e^- fotogerados, enquanto para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ há a contribuição de ambos os portadores de carga⁸.

Zhang *et al.* (2008) aplicaram $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, em nanofolhas, para a fotodegradação do corante Vermelho G Ácido em uma proporção de 1 mol de corante para 29 mols de átomos de Nb e esse material mostrou uma atividade muito mais alta que o P25 (TiO_2). Segundo os autores, as regiões interlamelares e os íons K^+ como bons aceptores de elétrons, evitam a recombinação dos portadores de carga, aumentando a transferência de carga para o O_2 e eliminando a acumulação nas partículas do semicondutor. Os octaedros distorcidos também desempenham papéis importantes na geração de radicais reativos, o que aumenta a reatividade do composto³⁴.

Zhan *et al.* (2010) utilizaram nanofios de KNb_3O_8 para a fotodegradação do alaranjado de metila na proporção de 1 mol de corante para 24 mols de átomos de Nb. Os resultados mostraram uma reação de pseudo primeira ordem e, após uma hora, o corante foi completamente fotodegradado³².

Zhang *et al.* (2011) utilizaram o KNb_3O_8 sintetizado pelo método do estado sólido para a reação de degradação de uma solução do corante orgânico aniônico Vermelho Ácido G a 50 ppm com uma dosagem de 1 g/L de catalisador (na proporção de 1 mol de corante para 61 mols de átomos de Nb). A dopagem (com cobre) desse material aumentou a atividade fotocatalítica, atingindo 63% de degradação em 60 minutos de reação, justificada pela menor recombinação dos portadores de carga²⁹.

Cao *et al.* (2014), utilizaram o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ na reação de fotodegradação do corante orgânico aniônico alaranjado de metila na proporção de 1 mol de corante para 12 mols de átomos de Nb, em presença de oxigênio. Verificou-se uma atividade catalítica mais eficiente sob condições ácidas, implicando que o efeito sinérgico das moléculas de oxigênio dissolvidas e dos grupos hidroxila em pontes na superfície desempenharam um papel fundamental na fotocatalise⁶¹.

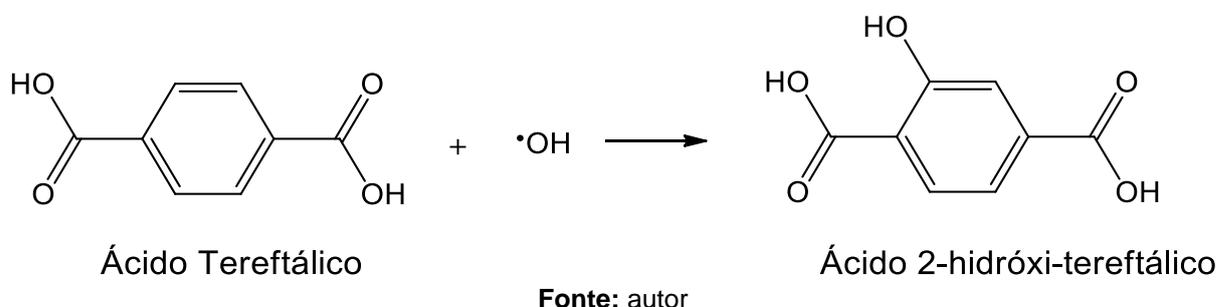
Em um estudo realizado por Lin e Lin (2012) verificou-se que o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ sintetizado pelo método do estado sólido e modificado com cobre e prata é ativo na destruição fotocatalítica de bactérias *E. coli*, sob irradiação de luz visível. A atividade significativa foi atribuída à alta eficiência da separação dos pares elétron-buraco na superfície do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e aos efeitos sinérgicos dos íons de prata e cobre coexistentes, na atividade antibacteriana⁶².

A eficiência da fotodegradação do corante pode ser afetada por fatores como a produção de radicais hidroxila, a eficiência fotônica da fonte de radiação, a proporção molar entre corante e catalisador, e posicionamento de bordas de banda, que serão levados em consideração nos tópicos seguintes.

2.2.2 Avaliação da fotogeração de radicais hidroxila

Para uma melhor compreensão da atividade fotocatalítica atribuída aos semicondutores, uma alternativa viável, rápida e sensível é o uso do ácido tereftálico. Ishibashi *et al.* (2000) desenvolveram um método de fluorescência para determinar o rendimento quântico da produção do radical $\bullet\text{OH}$ durante a fotocatalise de TiO_2 , utilizando o ácido tereftálico para capturar esses radicais reativos. Nas condições utilizadas pelos autores, há a produção de um único isômero, o 2-hidróxi ácido tereftálico (2-HAT), composto apresentado na Figura 7 e fortemente fluorescente que pode ser analisado facilmente em um espectrofluorímetro utilizando excitação em 315 nm e provocando emissão em ~ 425 nm. A partir desse trabalho, mais pesquisadores adotaram o método de sondagem por fluorescência para determinar a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ e a atividade fotocatalítica dos semicondutores⁶³⁻⁶⁵

Figura 7 Reação de fohidroxilação do ácido tereftálico



Não foram encontradas, na literatura, pesquisas sobre a geração de radicais hidroxila a partir dessa metodologia para o triniobato de potássio e o hexaniobato de potássio, sendo assim de grande interesse realizar esse estudo de forma que seja possível compreender melhor a reatividade de tais semicondutores.

2.2.3 Actinometria: quantificação dos fótons incidentes

A emissão de radiação com comprimentos de onda ≤ 194 nm promove a quebra homolítica da ligação O-H de moléculas de água, formando radicais livres ($\bullet\text{OH}$). Todavia, a eficiência dessas reações depende da quantidade de fótons

incidentes na solução, sendo de interesse experimental compreender as características da fonte energética.

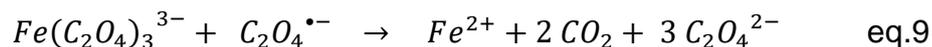
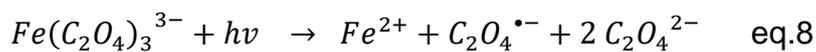
Segundo Montalti *et al.* (2006) as reações fotoquímicas estão diretamente ligadas à fotorreatividade das substâncias sob excitação de luz e a taxa de uma reação fotoquímica pode ser quantificada pelo rendimento quântico (Equação 7), também chamado de eficiência quântica. A actinometria é um dos métodos mais utilizados para a determinação do fluxo de fótons de uma fonte UV em uma certa configuração.

$$\phi = \frac{\text{número de espécies reagidas por unidade de tempo}}{\text{número de fótons absorvidos por unidade de tempo}} \quad \text{eq.7}$$

Nas medições actinométricas absolutas, um dispositivo físico converte a energia ou o número de fótons incidentes em um sinal elétrico quantificável⁶⁶. No entanto, o método mais comumente utilizado é baseado em um actinômetro químico, uma substância de referência em reação fotoquímica cujo rendimento quântico é conhecido. Segundo Hatchard e Parker (1956), a actinometria química possui algumas vantagens diante dos métodos físicos, sob algumas condições.

Em princípio, um método químico tem algumas vantagens importantes sobre os métodos físicos de medição de luz e, para uso geral, suas principais exigências são a eficiência quântica constante e alto fator de absorção em uma ampla faixa de comprimentos de onda e de radiação total, alta sensibilidade e precisão, com simplicidade de operação e pronta disponibilidade do material fotoquímico. (HATCHARD e PARKER, 1956, p. 518)

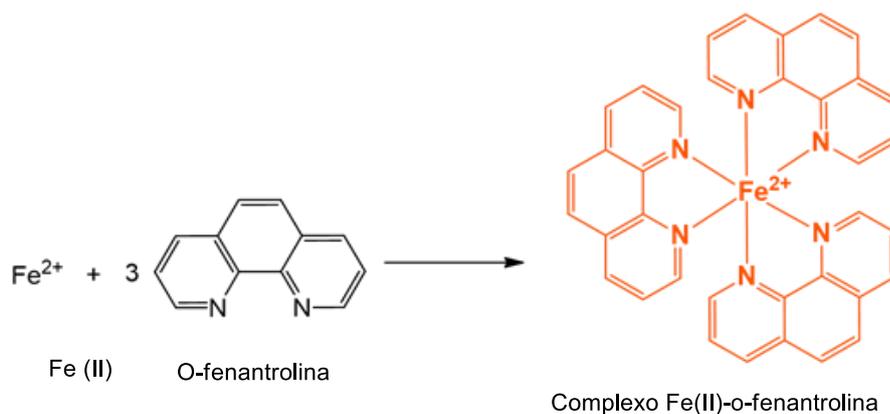
Dessa forma, o trioxalatoferato(III) de potássio, $K_3[Fe(C_2O_4)] \cdot 3H_2O$, pode ser um actinômetro, uma vez que, ao ser exposto à radiação eletromagnética UV, é reduzido a Fe (II) de acordo com as Equações 8 e 9.



A quantidade de Fe(II) formado durante um período de irradiação é monitorada pela conversão em um complexo colorido pela adição de o-fenantrolina no meio (Figura 8), permitindo a análise quantitativa em um espectrofotômetro a partir de uma curva de calibração.

Vale salientar que todos os processos envolvendo a actinometria estão de acordo com a metodologia recomendada pelo relatório técnico da IUPAC de actinometria química⁶⁷.

Figura 8 Formação de um complexo colorido a partir de Fe(II) e o-fenantrolina



Fonte: autor

É importante realizar essa medição visto que os fotoquímicos que utilizam fotorreatores para reações de fotodegradação precisam de padrões para a recalibração ocasional de seu sistema.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar as propriedades fotocatalíticas do triniobato de potássio e hexaniobato de potássio utilizando o ácido tereftálico e o corante Remazol Amarelo Ouro.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os niobatos lamelares KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pelo método Pechini modificado;
- Caracterizar os produtos obtidos por técnicas de difração de raios-x (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia vibracional Raman, Espectroscopia na região do UV-Visível e PCZ;
- Correlacionar as características dos materiais com suas propriedades fotocatalíticas a partir de reações modelo com ácido tereftálico e corante Remazol Amarelo Ouro.

4 METODOLOGIA

4.1 Niobatos lamelares

4.1.1 Síntese dos niobatos lamelares de potássio pelo método dos precursores poliméricos (PP)

Os semicondutores foram sintetizados a partir do método dos precursores poliméricos descrito por Souza (2018). Os reagentes utilizados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Reagentes necessários para a síntese dos niobatos lamelares

Nome do reagente	Fórmula	Sigla	Massa molar (g/mol)
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	OANb	446,96
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	AC	192,12
Nitrato de Potássio	KNO_3	-	101,10
Hidróxido de Potássio	KOH	-	56,11
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	-	35,05
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	EG	62,07
Água destilada	H_2O	-	18,00

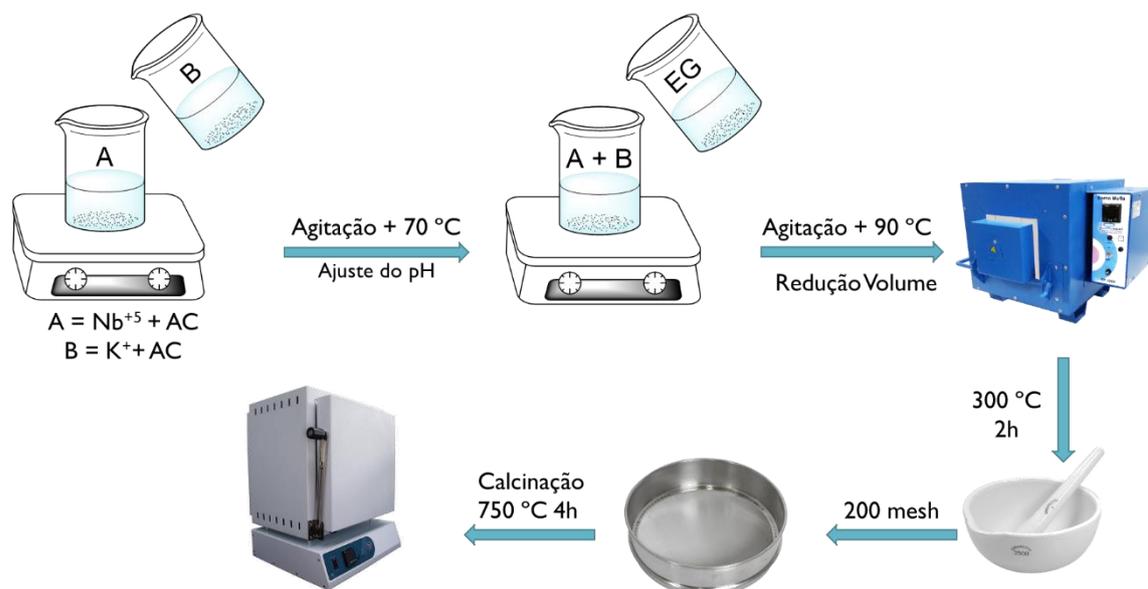
Primeiramente houve a preparação dos citratos de potássio e de nióbio, separadamente, numa razão molar 1:1 (metal : AC), de acordo com a razão estequiométrica do niobato. Utilizou-se um excesso de 10% de potássio devido à sua volatilização em altas temperaturas (JAFFE *et al.*, 1971). Os citratos metálicos em meio aquoso foram então misturados, o pH foi ajustado com NH_4OH e a mistura foi aquecida a 70 °C para a adição do etilenoglicol na proporção de 60 AC: 40 EG em massa. A obtenção da resina ocorreu com a reação de poliesterificação a 90 °C, evaporando-se 2/3 da solução inicial e esta foi calcinada por 2 horas a 300 °C. O pó precursor foi desaglomerado em um almofariz e peneirado a 200 mesh, sendo então levado para a calcinação secundária a 750 °C por 4 horas. A Tabela 6 apresenta as quantidades utilizadas e a Figura 9 traz um esquema resumindo a síntese dos materiais em questão.

Tabela 6 Quantidades necessárias para a síntese

	KNb_3O_8	$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$
Citrato de Nióbio	3,87 g AC + 3,9 g OANb	3,49 g AC + 3,11 g OANb
Citrato de Potássio	1,3 g AC + 0,23 g (+ 10%) KNO_3	2,33 g AC + 0,23 g (+ 10%) KOH

Etilenoglicol	3,03 mL	3,5 mL
pH	4	5
Calcinação secundária	750 °C, 5 °C/min, 4h	750 °C, 10 °C/min, 4h

Figura 9 Procedimento de síntese pelo método dos precursores poliméricos



Fonte: autor

4.1.2 Caracterização

A maioria das técnicas de caracterização e análises foram realizadas no NPE-LACOM, Campus I. Quando não for o caso, o local de realização será descrito.

4.1.2.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um Difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD 6000, na faixa de $2\theta = 3^\circ - 60^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade $2^\circ/\text{min}$, utilizando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$). As fases cristalinas foram identificadas utilizando os dados fornecidos pela ficha de referência JCPDS da base de dados do ICDD.

Os cálculos da largura a meia altura (equação 10) foram realizados utilizando o software Peak Fit, a partir dos picos referentes aos planos (0 2 0) para o triniobato e (0 4 0) para o hexaniobato. Os cálculos de tamanho médio de cristalitos foram calculados usando a equação de Scherrer (equação 11) e o volume da célula unitária (V) foi calculado pela equação 12.

$$\beta^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad \text{eq. 10}$$

$$\bar{t} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{eq. 11}$$

Onde:

t = tamanho de cristalito;

λ = comprimento de onda;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura corrigida do pico (hkl);

B_a = largura a meia altura do pico (hkl) dos niobatos de potássio;

B_p = largura a meia altura do pico (hkl) do silício utilizado como referência.

$$V = a \times b \times c \quad \text{eq. 12}$$

Onde:

V = volume de célula em Å^3

a, b, c = parâmetros de célula em Å

4.1.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos niobatos foram realizados na região de 4000 a 400 cm^{-1} (infravermelho médio), com resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr com diâmetro de 1,2 cm, nas quantidades 100 mg de KBr para 1 mg de amostra. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de marca SHIMADZU modelo IR PRESTIGE-21.

4.1.2.3 Espectroscopia na Região do UV-Visível

As medidas foram realizadas no equipamento espectrofotômetro UV-2550 da SHIMADZU no modo de reflectância difusa na faixa de 190 – 800 nm. O valor do *bandgap* foi calculado a partir dos gráficos obtidos, tendo como resposta o valor em eV pelo método de Kubelka-Munk. As equações utilizadas estão descritas a seguir:

$$(h\nu F(R_\infty))^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{eq. 13}$$

$$F(R_{\infty}) = k/s$$

eq. 14

Onde:

h = Constante de Planck

ν = Frequência vibracional

$F(R_{\infty})$ = Função Kubelka-Munk

$n = 1/2$ admitindo uma transição direta permitida

A = Constante de absorção

E_g = *bandgap* (eV)

k = Coeficiente de absorção

s = Coeficiente de dispersão

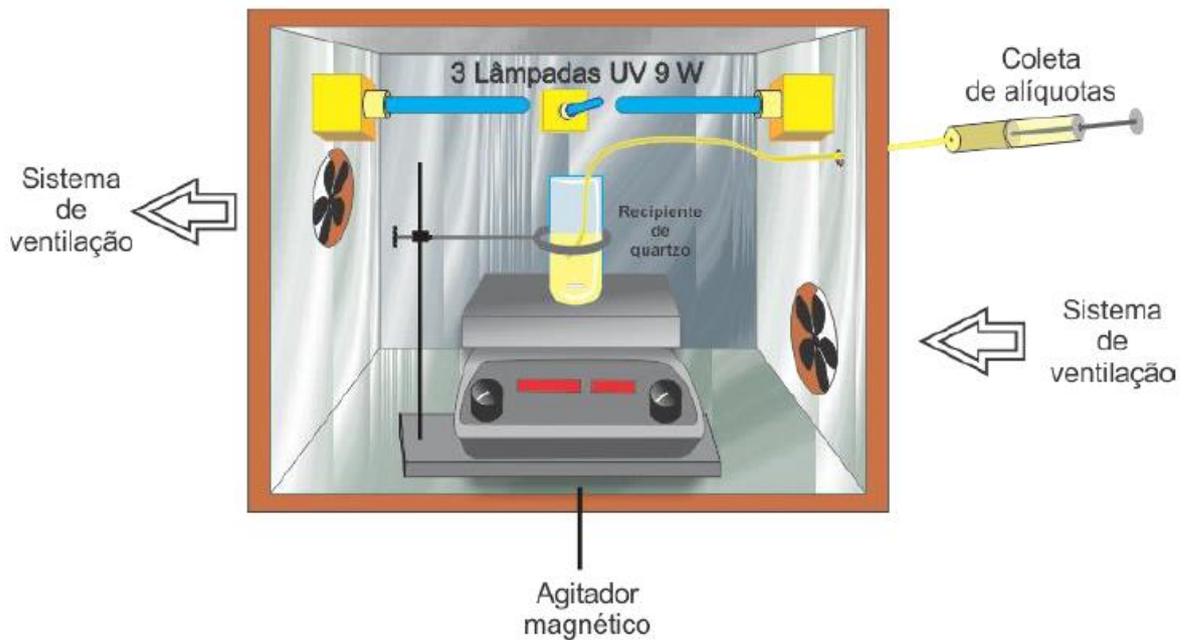
4.1.2.4 Espectroscopia Vibracional Raman

Os espectros foram obtidos em um MicroRaman da marca inVia Raman Microscope/ Renishaw com o laser de 514,5 nm, com potência 10%, com 5 acumulações e resolução espectral de 4 cm⁻¹ na faixa de 200 a 1000 cm⁻¹.

4.2 Testes fotocatalíticos

As reações ocorreram em uma câmara reacional confeccionada em madeira, com paredes internas cobertas em alumínio em dimensões de 50 cm x 50 cm x 50 cm, equipado com: 3 lâmpadas UVC (254 nm) da marca OSRAM (modelo Puritec HNS 9 W, Referência GCF9DS/G23/SE/OF); um recipiente de quartzo de 150 mL onde ocorre a reação; um agitador magnético; duas ventoinhas para ventilação do sistema e um ponto de coleta de alíquotas através de uma mangueira submersa no meio reacional acoplada a uma seringa para sucção do líquido (Figura 10).

Figura 10 Câmara reacional “labmade”



Fonte: autor

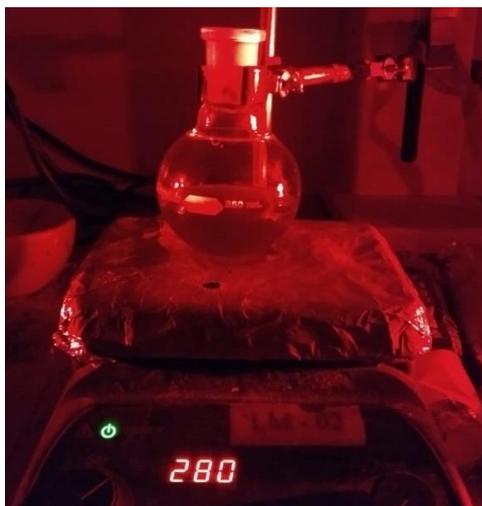
4.2.1 Actinometria Química

4.2.1.1 Síntese do trioxalatoferrato (III) de potássio

O trioxalatoferrato(III) de potássio, ou ferrioxalato de potássio trihidratado, como é comercialmente conhecido, $K_3[Fe(C_2O_4)] \cdot 3H_2O$, foi sintetizado utilizando uma

metodologia baseada em Hatchard e Parker (1956), na qual foi estabelecida a relação de 3 mol de $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ para 1 mol de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, partindo-se de 5 gramas do cloreto férrico hexahidratado, e utilizando um volume final de reação de 80 mL. Devido à foto sensibilidade da reação, a síntese desse composto foi realizada em luz ambiente vermelha seguindo as recomendações da metodologia, como mostra a Figura 11.

Figura 11 Reação de formação dos cristais de trioxalatoferrato (III) de potássio em luz ambiente vermelha



Fonte: autor

Figura 12 Cristais de trioxalatoferrato (III) de potássio



Fonte: autor

O precipitado verde formado, apresentado na Figura 12, foi filtrado a vácuo e recristalizado duas vezes em água aquecida. A reação de formação do precipitado obedece a seguinte equação química:



4.2.1.2 Procedimento geral para actinometria química

Para o procedimento de actinometria química, foi preparada uma solução apropriada de ferrioxalato de potássio trihidratado a 0,006 M e esta foi irradiada por 15 minutos no fotorreator. Durante a irradiação, como recomendado, utilizou-se a agitação do líquido bem como o borbulhamento de gás nitrogênio livre de oxigênio.

Após irradiação e agitação, foi pipetada uma alíquota de 5 mL da solução em um balão de 20 mL. A este balão, adicionou-se, em sucessão, 2 mL de uma solução de o-fenantrolina a 0,1% e um volume de solução-tampão igual à metade do volume da alíquota (2,5 mL). Em seguida completou-se o volume do balão com água destilada. A solução final ficou, então, em repouso por pelo menos meia hora e em seguida foi levada para análise em um espectrofotômetro de UV-Vis, observando o comportamento no comprimento de onda de 510 nm. O procedimento descrito foi repetido para o líquido sem irradiação para realizar um teste em branco.

Para a determinação da intensidade de fótons gerados na reação utilizando a irradiação no fotorreator, foram realizados cálculos seguindo as fórmulas abaixo:

$$I_f = \frac{C \times V \times N_A}{\phi_{Fe^{2+}} \times t} \quad \text{eq. 15}$$

$$I_w = \frac{C \times V \times h \times c \times fd \times N_A}{\phi_{Fe^{2+}} \times \lambda \times S \times t} \quad \text{eq. 16}$$

Sendo:

I_f = fluxo de fótons

I_w = potência do fotorreator

C = concentração de íon ferroso foto-gerado (mol.L⁻¹);

V = volume da solução K₃[Fe(C₂O₄)] 3.H₂O (l);

N_A = constante de Avogadro (6,022 x 10²³ moléculas.mol⁻¹);

$\Phi_{Fe^{2+}}$ = rendimento quântico (mol.L⁻¹);

λ = comprimento de onda (m);

t = tempo (s);

fd = fator de diluição;

h = constante de Planck (6,625 x 10⁻³⁴ J.s⁻¹);

c = velocidade da luz (2,99 x 10⁸ m.s⁻¹);

S = área do reator (cm²)

4.2.1.3 Preparação do gráfico de calibração para o íon ferroso Fe (II)

A fim de determinar a concentração de íons Fe(II) foto-gerados foi elaborada uma curva de calibração a partir de soluções de FeSO₄ com diferentes concentrações e suas respectivas intensidades de absorção em 510 nm. Utilizando essa curva, torna-se possível determinar a concentração de Fe(II) de uma amostra com concentração desconhecida a partir da intensidade de absorção gerada.

Para o preparo da curva de calibração, em balões volumétricos de 20 mL, foram adicionados diferentes volumes de soluções de FeSO₄ de acordo com a Tabela 7.

Após 30 minutos do preparo, as soluções foram levadas para análise no espectrofotômetro de UV-Vis.

Tabela 7 Quantidades para preparo da curva de calibração

Fe(II) em H ₂ SO ₄	o-fenantrolina 0,1%	NaAc/H ₂ SO ₄	Concentração Fe (II)
0,0 mL	2,0 mL	5 mL	0 mM
0,5 mL	2,0 mL	5 mL	0,1 mM
1,0 mL	2,0 mL	5 mL	0,2 mM
1,5 mL	2,0 mL	5 mL	0,3 mM
2,0 mL	2,0 mL	5 mL	0,4 mM
2,5 mL	2,0 mL	5 mL	0,5 mM
3,0 mL	2,0 mL	5 mL	0,6 mM
3,5 mL	2,0 mL	5 mL	0,7 mM
4,0 mL	2,0 mL	5 mL	0,8 mM
4,5 mL	2,0 mL	5 mL	0,9 mM
5,0 mL	2,0 mL	5 mL	1,0 mM

4.2.2 Fotohidroxilação do ácido tereftálico

Esse procedimento, baseado na literatura^{2,64}, apoia-se na avaliação da formação de um produto fluorescente. Inicialmente foi preparada uma solução 0,0004 M de ácido tereftálico (AT) em NaOH 0,002 M, a qual foi utilizada na reação de fotocatalise.

Na câmara reacional em um recipiente de quartzo foram adicionados 50 mL da solução de ácido tereftálico e foi utilizada uma proporção de 5 mol de catalisador (em relação ao metal) para 1 mol de ácido tereftálico. Foi utilizado o catalisador TiO₂ P25, já bem estabelecido na literatura⁶⁸, para fins comparativos. As quantidades estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 Quantidades utilizadas para os testes fotocatalíticos com o ácido tereftálico

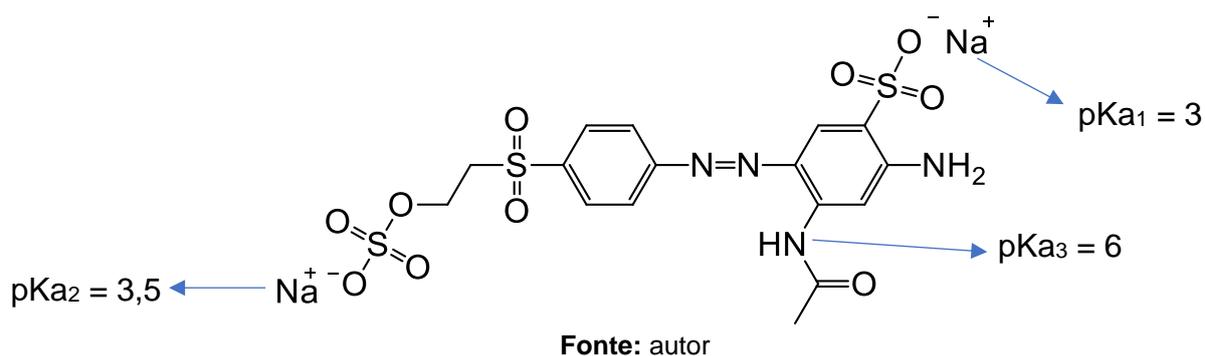
	Solução AT	Catalisador
TiO₂ P25	50 mL	7,98 mg
KNb₃O₈	50 mL	14,9 mg
K₄Nb₆O₁₇	50 mL	16,4 mg

As lâmpadas foram ligadas, e, sob agitação magnética constante, a reação foi iniciada, coletando-se alíquotas em 0, 15, 30 e 60 minutos. As alíquotas coletadas foram centrifugadas e o sobrenadante foi diluído com NaOH 0,002 M de modo a obter um volume final igual ao triplo do inicial. As amostras foram analisadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRN em um espectrofluorímetro modelo RF-5301 PC da marca SHIMADZU, obtendo espectros de emissão com excitação em 315 nm e largura de fenda 3 nm.

4.2.3 Fotodegradação do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL)

Um corante têxtil denominado Remazol Amarelo Ouro (Figura 13) foi utilizado nos testes de fotodegradação. Essa molécula é um azo-composto, ou seja, possui o grupo funcional R-N=N-R', onde R e R' podem ser arila ou alquila. O deslocamento de elétrons, intensificado pela presença de duas ou mais arilas torna o grupo N=N cromóforo. Este corante possui três valores de pKa: 3, 3.5 e 6.

Figura 13 Corante Remazol Amarelo Ouro

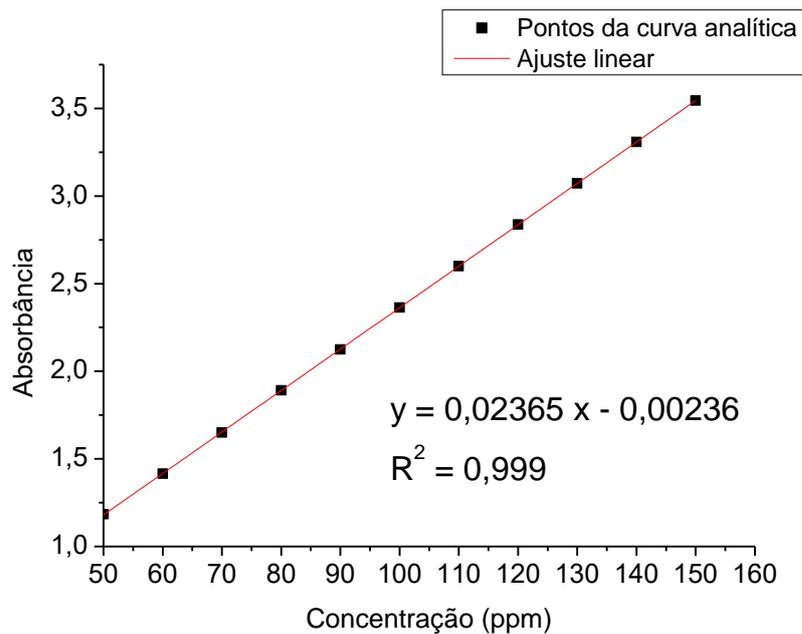


Inicialmente, foram construídas curvas analíticas para o corante Remazol Amarelo Ouro partindo de 150 ppm e foram preparadas soluções estoque a 100 ppm, em pH 8, pH 4,5 e no pH natural da solução (aproximadamente 6).

Os pontos utilizados para a construção da curva analítica, apresentada na Figura 14, foram 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 e 150 ppm. Os espectros foram então registrados e os valores das absorvâncias em 411 nm, referentes à ligação -N=N- (azo), foram utilizados para a construção da curva analítica seguindo a Lei de Lambert-Beer, obtendo a equação da reta por regressão linear.

Os testes fotocatalíticos foram iniciados realizando a simples fotólise de 50 mL do corante RNL a 100 ppm para análise da contribuição do fotorreator na descoloração do composto sem a presença de catalisadores. Foram coletadas alíquotas em 0, 15, 30, 60 e 120 minutos.

Figura 14 Curva de calibração do corante RNL



Fonte: autor

Para os testes fotocatalíticos foram utilizados 50 mL de solução de RNL a 100 ppm e diferentes massas de catalisador, respeitando a proporção de 5 mol de metal do catalisador para 1 mol de corante (Tabela 9). Foram coletadas alíquotas em 0, 15, 30, 60 e 120 minutos, estas foram centrifugadas, e os sobrenadantes foram analisados em um espectrofotômetro de UV-Vis, monitorando a absorbância em 411 nm. Então foi realizado o cálculo do percentual de descoloração a partir da Equação 17.

$$\text{Descoloração (\%)} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \times 100 \right) \quad \text{eq. 17}$$

Onde:

C_i = concentração inicial do corante em ppm ou mg/L.

C_f = concentração final do corante em ppm ou mg/L.

Tabela 9 Quantidades utilizadas para os testes fotocatalíticos com o RNL

	Solução RNL	Catalisador
TiO₂ P25	50 mL	3,52 mg
KNb₃O₈	50 mL	6,57 mg
K₄Nb₆O₁₇	50 mL	7,27 mg

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos niobatos lamelares

5.1.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X permite analisar a organização a longo alcance dos materiais sintetizados, sendo essencial para a caracterização dos mesmos.

A síntese do KNb_3O_8 (Figura 15) pelo método de precursores poliméricos descrito na literatura foi realizada em pH 4 para propiciar a ionização de um hidrogênio referente à carbonila do ácido cítrico e favorecer a quelação dos metais precursores (SOUZA, 2018). O produto obtido está de acordo com a fase ortorrômbica (*Aman*) e os principais planos foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica ICDD 00-038-0296.

O $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (Figura 16) sintetizado pelo método PP é classificado no sistema ortorrômbico (*P2₁nb*) e os principais planos (hkl) foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JPCDS 00-021-1295 referente à fase anidra. O uso do pH 5 proporcionou uma síntese do material sem a presença de fase secundária, uma vez que, com duas espécies desprotonadas, a quelação dos metais é facilitada (SOUZA, 2018).

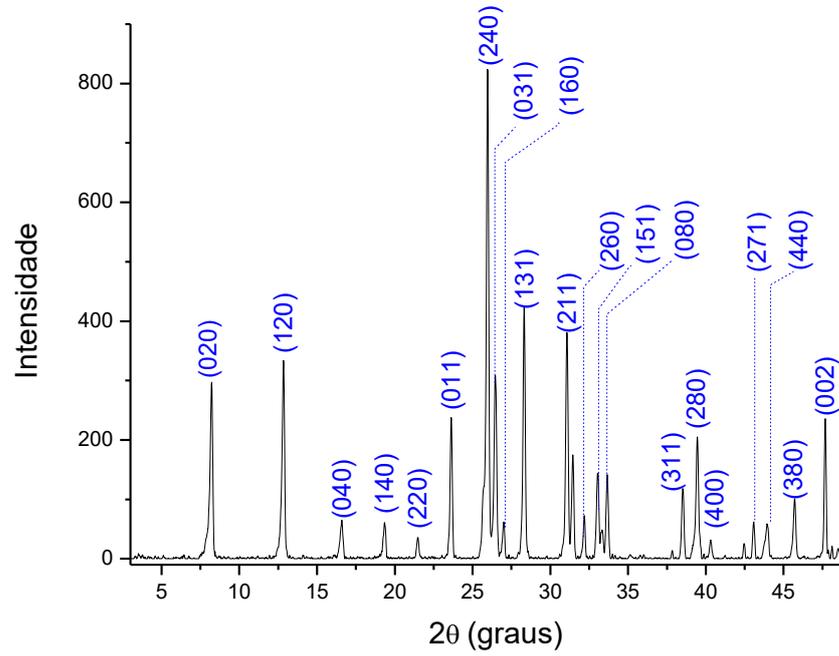
O método de síntese utilizado proporcionou a formação de produtos sem fase secundária, o que é pouco comum utilizando outros métodos de síntese. A metodologia utilizada no trabalho mostrou vantagens em relação às temperaturas utilizadas e ao tempo de reação comparando com outros trabalhos apresentados na literatura.

Os parâmetros calculados apresentados na Tabela 10 mostram resultados similares aos calculados por SOUZA (2018).

Tabela 10 Parâmetros calculados para os niobatos

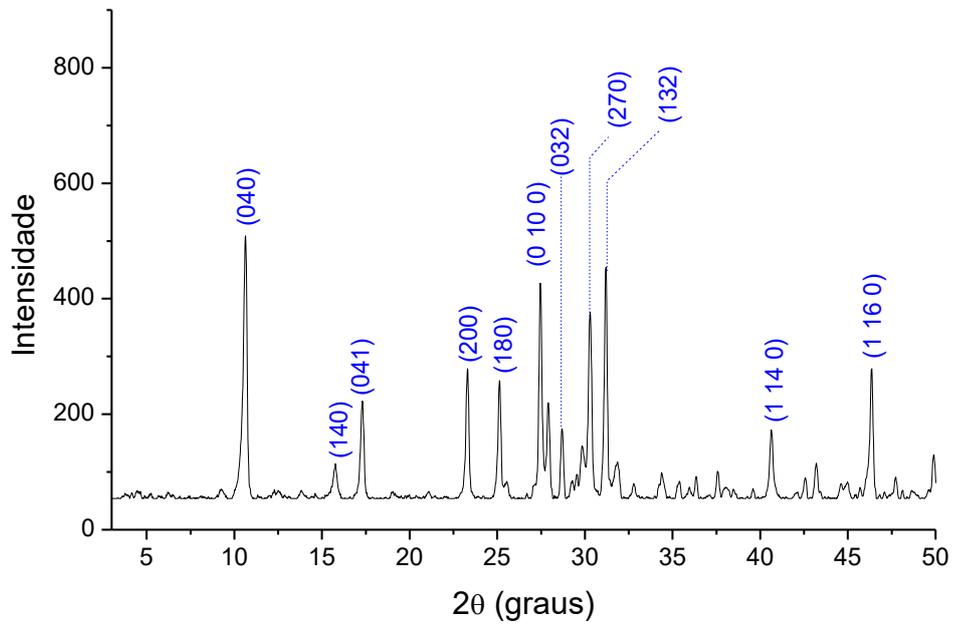
	KNb_3O_8	$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$
Largura do pico à meia altura	0,1675	0,2044
Tamanho de Cristalito (Å)	653,1	471,8
Volume de Célula (Å ³)	725,8	1587
Bandgap (eV)	3,65	3,62

Figura 15 Difratoograma de Raios-X do KNb_3O_8 sintetizado pelo método PP



Fonte: autor

Figura 16 Difratoograma de Raios-X do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ sintetizado pelo método PP



Fonte: autor

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

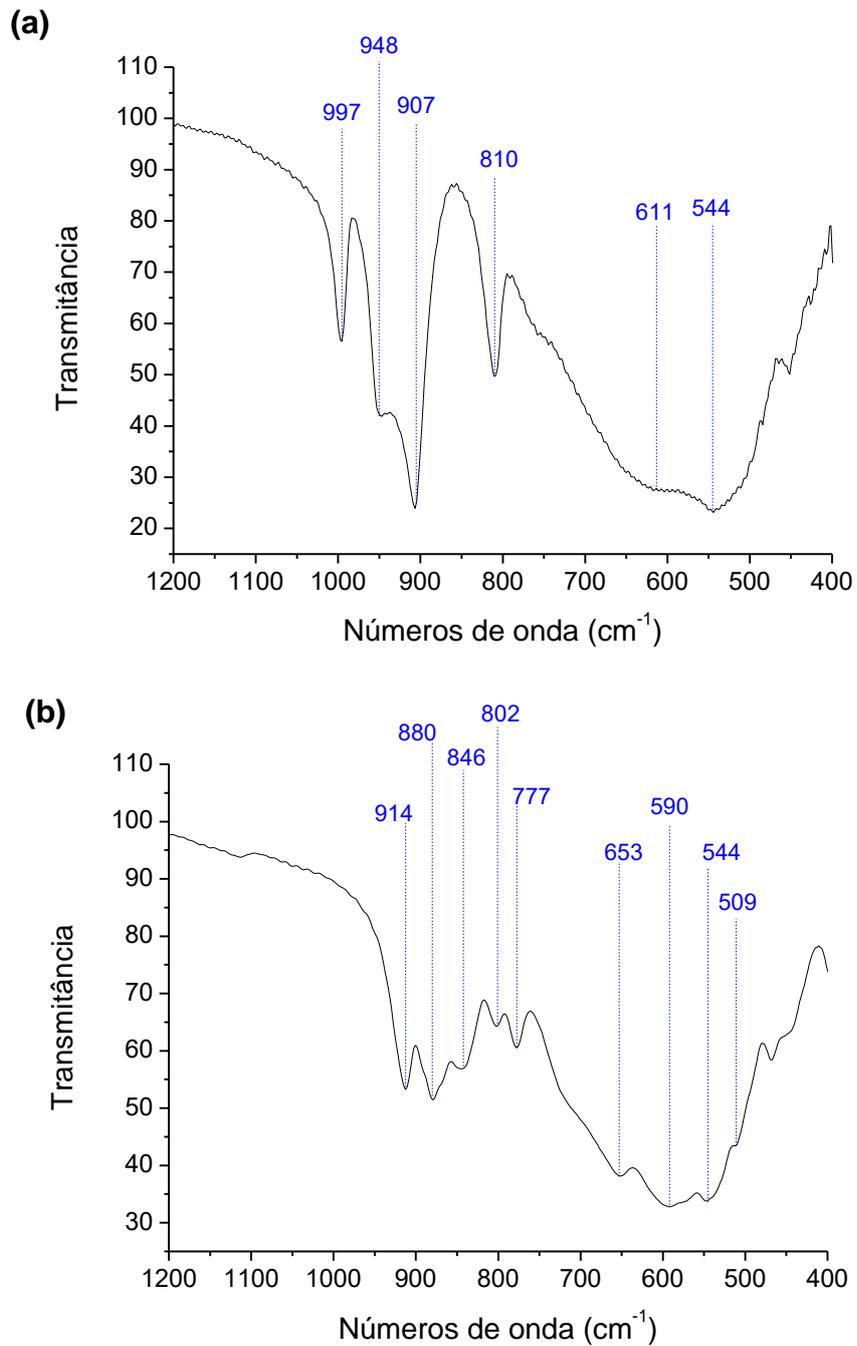
O espectro de IV médio do KNb_3O_8 na Figura 17a mostra bandas de absorção características em duas regiões: $997 - 810 \text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações dos octaedros compartilhados por vértice; e $611 - 544 \text{ cm}^{-1}$ para os octaedros compartilhados por arestas^{36,69}.

A Figura 17b apresenta bandas de absorção em duas regiões características para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$: de $914 - 777 \text{ cm}^{-1}$ atribui-se às vibrações relacionadas aos octaedros compartilhados por arestas; já as vibrações em torno de $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos octaedros compartilhados por vértices^{3,8,70}.

Observa-se que as bandas referentes aos octaedros altamente distorcidos (OAD) são mais largas para ambos os espectros. Todavia, o espectro da Figura 17a é menos definido nessa região do que o espectro da Figura 17b, o que pode estar relacionado com a presença de OAD com maior intensidade de distorção no $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, de acordo com o estudo teórico realizado por SOUZA (2018) que aponta a existência de um octaedro com o maior grau de distorção em uma das regiões interlamelares do hexaniobato de potássio.

Dessa forma, torna-se possível afirmar que nas duas estruturas foram formados dois tipos de octaedros. Os octaedros levemente distorcidos formados pelo compartilhamento de vértices; e os octaedros altamente distorcidos formados pelo compartilhamento de arestas.

Figura 17 Espectros de IV (a) KNb_3O_8 (b) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

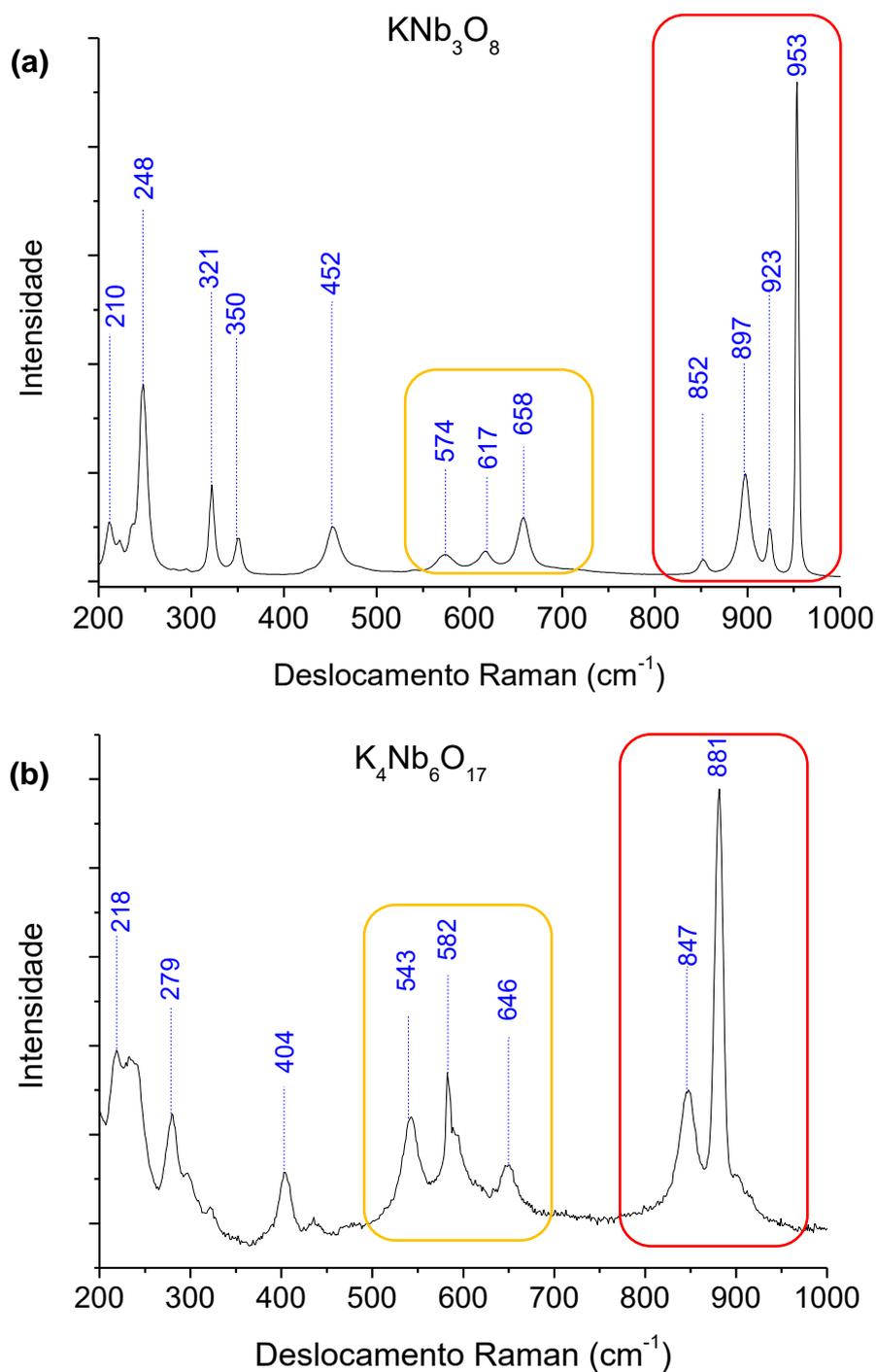


Fonte: autor

5.1.3 Espectroscopia Raman

Com essa técnica torna-se possível avaliar o comportamento dos niobatos em relação às vibrações e deformações das ligações. Os espectros estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 Espectro Raman do (a) Triniobato de Potássio e (b) Hexaniobato e Potássio



No espectro Raman do triniobato (Figura 18a), observa-se uma região destacada em vermelho de 852 – 953 cm^{-1} referente às ligações curtas Nb–O dos octaedros compartilhados por arestas. Já a região destacada em amarelo de 574 – 658 cm^{-1} refere-se às vibrações dos octaedros compartilhados por vértices e a vibração em 452 cm^{-1} está de acordo com os modos de vibração Nb–O–Nb. Uma intensa vibração é observada em 248 cm^{-1} , referente às distorções dos octaedros^{3,8,35}.

No espectro Raman do $K_4Nb_6O_{17}$ (Figura 18b) observa-se regiões semelhantes às do triniobato: em vermelho $847 - 881 \text{ cm}^{-1}$ atribuída às ligações curtas Nb–O dos octaedros compartilhados por arestas, altamente distorcidos. Em amarelo de $543 - 646 \text{ cm}^{-1}$ observa-se vibrações referentes aos octaedros levemente distorcidos.

O espectro do KNb_3O_8 apresenta maior quantidade de bandas e definição na região de octaedros altamente distorcidos, enquanto há uma menor intensidade na região de octaedros levemente distorcidos. Esses resultados, comparando aos resultados teóricos de SOUZA (2018), pode indicar que o método de síntese gerou a presença de maior quantidade de octaedros altamente distorcidos e menor quantidade de octaedros levemente distorcidos, com maior homogeneidade na distribuição de grau distorção.

Já o espectro do $K_4Nb_6O_{17}$ apresenta menor resolução, o que pode ser resultado da presença de duas fases coexistentes, a anidra e a hidratada. Na região de OAD, há duas bandas bem definidas com deslocamentos diferentes daqueles encontrados para o triniobato, indicando a existência de octaedros com graus de distorção diferentes. Na região de OLD há uma maior intensidade das bandas em relação ao triniobato. Os estudos teóricos de SOUZA (2018) indicam a maior presença de octaedros levemente distorcidos para esse composto, além de uma maior heterogeneidade no grau de distorção dos octaedros.

5.2 Testes fotocatalíticos

5.2.1 Actinometria química

A Figura 19 mostra o padrão de absorção na região do UV-Vis do actinômetro químico do ferrioxalato de potássio. A absorbância em 510 nm da solução irradiada foi de $0,709$ enquanto a solução sem irradiação teve absorbância de $0,029$. Dessa forma, tendo em vista que a regressão linear da curva de calibração (Figura 19) resultou em uma equação $y = 1,08573x + 0,01105$ com R^2 igual a $0,998$, o valor da concentração de Fe (II) produzida pela irradiação por 15 minutos do actinômetro pode ser calculado.

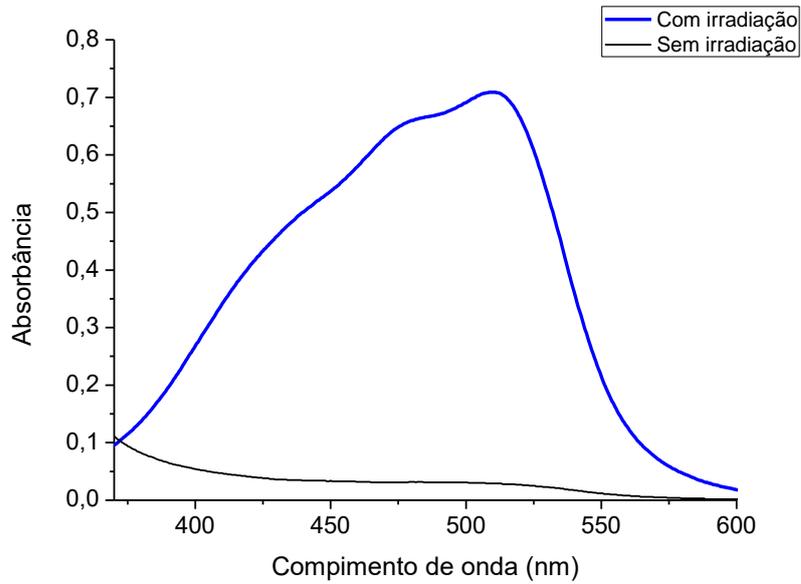
$$\text{Absorbância} = 0,709 - 0,029$$

$$\text{Absorbância} = 0,680$$

$$y = 1,08573x + 0,01105$$

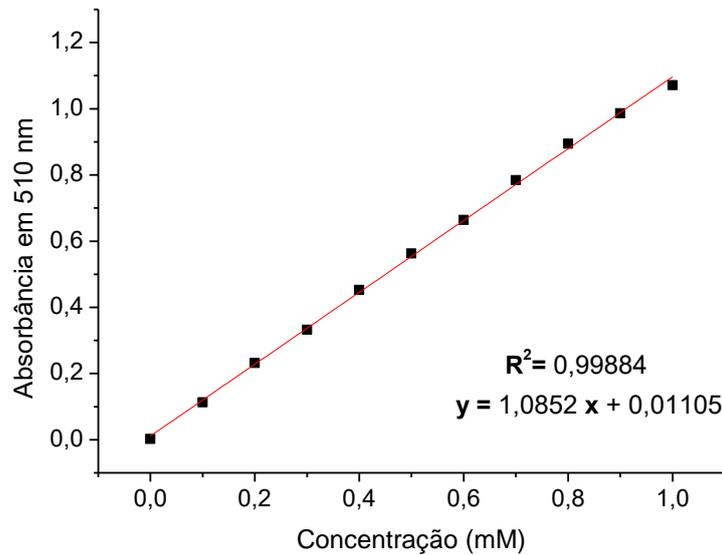
$$0,680 = 1,08573x + 0,01105 = 0,616 \text{ mM}$$

Figura 19 Espectro de Uv-vis para o complexo formado entre Fe (II) e o-fenantrolina em diferentes concentrações.



Fonte: autor

Figura 20 Curva de calibração do complexo formado entre Fe (II) e o-fenantrolina



Fonte: autor

Como foi retirada uma alíquota de 10 mL do líquido irradiado para preparar a solução com o-fenantrolina, deve ser calculada a concentração da solução de $K_3[Fe(C_2O_4)].3H_2O$ que reagiu por 15 minutos sob irradiação UV:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_1 \cdot 10 \text{ mL} = 0,616 \text{ mM} \cdot 50 \text{ mL}$$

$$C_1 = 3,075 \text{ mM}$$

Agora,

$$I_f = \frac{C \cdot V \cdot N_A}{\Phi_{Fe^{2+}} \cdot t} \quad I_w = \frac{C \cdot V \cdot h \cdot c \cdot N_A}{\Phi_{Fe^{2+}} \cdot \lambda \cdot S \cdot t}$$

$$I_f = \frac{0,003075 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,050 \text{ L} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ espécies} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,25 \times 900 \text{ s}}$$

$$I_f = 8,2 \times 10^{16} \text{ fótons} \cdot \text{s}^{-1}$$

Em 15 minutos, foram gerados $7,4 \times 10^{19}$ fótons e, com o aproveitamento desses fótons gerados, foram formados $9,3 \times 10^{19}$ átomos de Fe(II).

Avaliando, agora, a potência em relação à área do fotorreator $7,42 \text{ cm}^2$:

$$I_w =$$

$$\frac{0,003075 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 0,050 \text{ L} \times 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \times 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ espécies} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,25 \cdot 254 \times 10^{-9} \text{ m} \times 7,4 \text{ cm}^2 \times 900 \text{ s}}$$

$$I_w = 8,7 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} = 8,7 \text{ mW/cm}^2$$

Esse resultado mostra que o fotorreator tem uma eficiência dentro da faixa utilizada em outros trabalhos⁷¹⁻⁷³, como o de Katayama-Hirayama *et al.* (2014), no qual utiliza-se um fotorreator com 418 mW/cm^2 (medido por radiômetro) para a degradação de dibromofenóis. Já em Guimarães (2016) utiliza-se um fotorreator com $0,462 \text{ mW/cm}^2$ para degradação de resíduos sintéticos compostos pelos agrotóxicos bentazona e piraclostrobina. Fard *et al.* (2013) estudam a degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) utilizando um reator fotoquímico com 291 mW/cm^2 .

Portanto, é possível utilizar o reator fotoquímico desenvolvido em laboratório para realizar reações fotoquímicas, como a degradação de compostos orgânicos.

5.2.2 Fotohidroxilação do Ácido Tereftálico

Com a reação de fotohidroxilação descrita na literatura^{2,64} torna-se possível notar, na Figura 21 e Figura 22, que a produção de radicais hidroxila é proporcional ao tempo de irradiação das suspensões de catalisadores com a solução de ácido tereftálico, sendo mais evidente para o hexaniobato de potássio do que para o triniobato.

Figura 21 Espectros de fluorescência da fotohidroxilação do ácido tereftálico

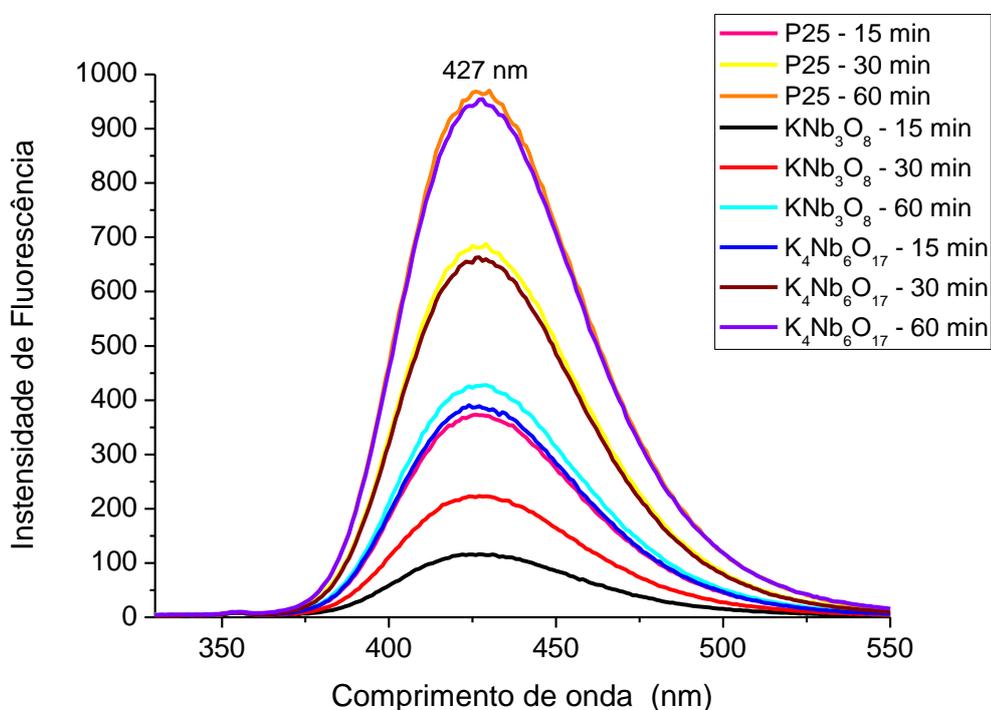
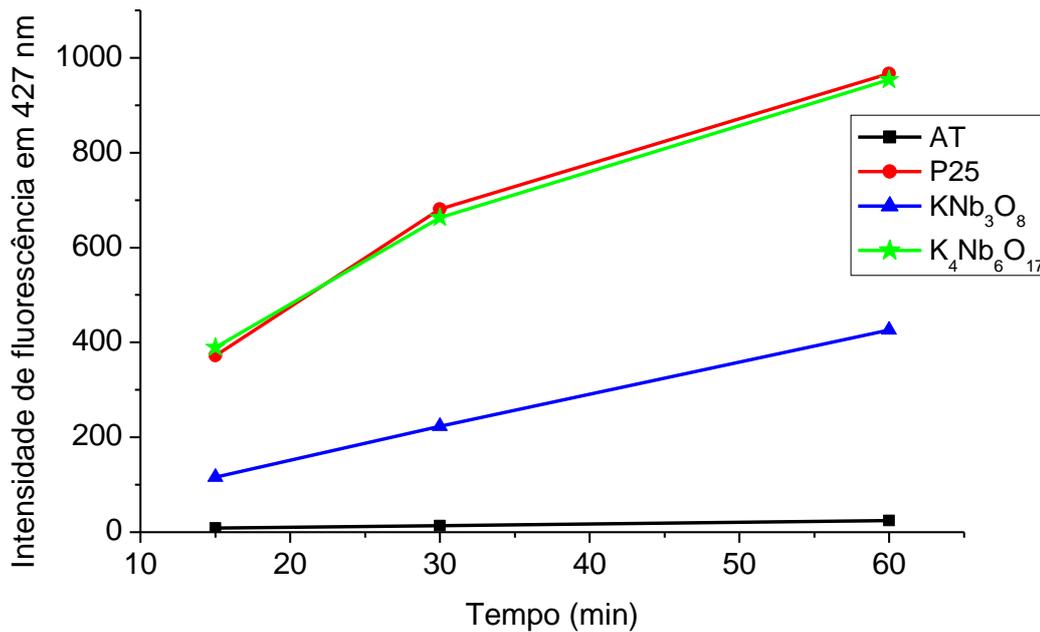


Figura 22 Intensidade de fluorescência em 427 nm em função do tempo com diferentes catalisadores



Fonte: autor

Isso pode ocorrer devido à capacidade de hidratação do hexaniobato, facilitando a interação da água com buracos fotogerados (h^+) para a formação de radicais hidroxila. Além disso, há a presença um tipo de octaedro altamente distorcido com um alto grau de distorção, o que pode contribuir para a maior formação desses radicais. Há, no hexaniobato, uma grande eficiência na produção dessas espécies, comparável com o óxido de titânio na forma comercial P25. Isso mostra que esse material tem um grande potencial de aplicação em reações com mecanismo indireto.

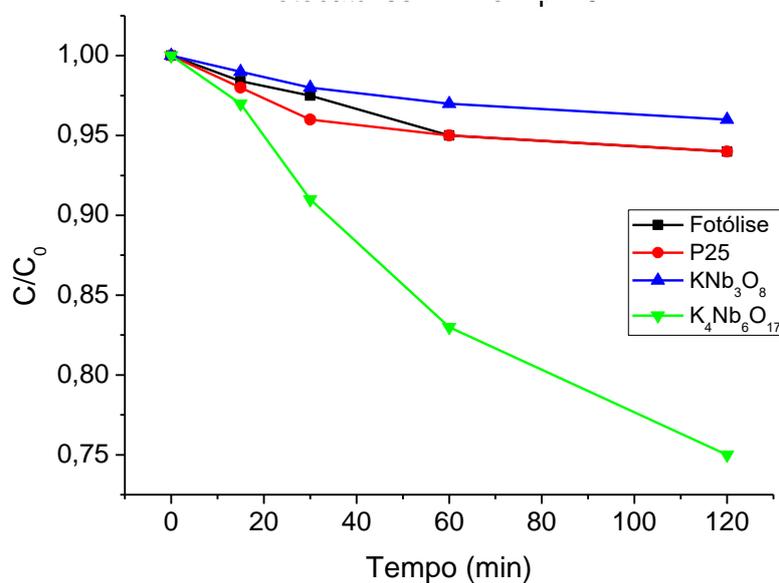
5.2.3 Fotodegradação do RNL

A partir da análise da banda em ~ 411 nm referente ao grupamento azo do corante, foi calculada a descoloração do composto diante da aplicação de diferentes catalisadores em diferentes condições reacionais.

Primeiramente realizou-se a fotocatalise em água (pH ~ 6) de uma solução de RNL a 100 ppm juntamente com a adição de catalisadores na proporção 5 mol catalisador para 1 mol RNL. Na Figura 23, observa-se que o hexaniobato $K_4Nb_6O_{17}$ tem uma taxa de descoloração superior aos outros materiais utilizados. Esse resultado se mostra interessante uma vez que a taxa de formação de radicais hidroxila para o $K_4Nb_6O_{17}$ e P25 são muito parecidas (Figura 22). O que pode estar acontecendo é outro tipo de mecanismo que torna a descoloração mais eficiente. Sugere-se um

mecanismo, estudado por Monllor-Satoca *et al.* (2007), em que há a aproximação das espécies na região de formação dos pares e^-/h^+ , podendo assim interagir mais rapidamente com os radicais hidroxila formados⁷⁴.

Figura 23 Reações de fotodegradação do RNL em pH 6 na presença de diferentes catalisadores



Então foram realizados testes fotocatalíticos e de adsorção em diferentes valores de pH (Figura 24 e Figura 25) para analisar a influência das espécies H^+/OH^- na eficiência de descoloração do corante RNL com o uso dos niobatos. Houve pouca contribuição nos testes de adsorção para pH ácido e básico, como mostrado no Apêndice do trabalho.

Figura 24 Reações de fotodegradação do RNL na presença de niobatos em pH ácido

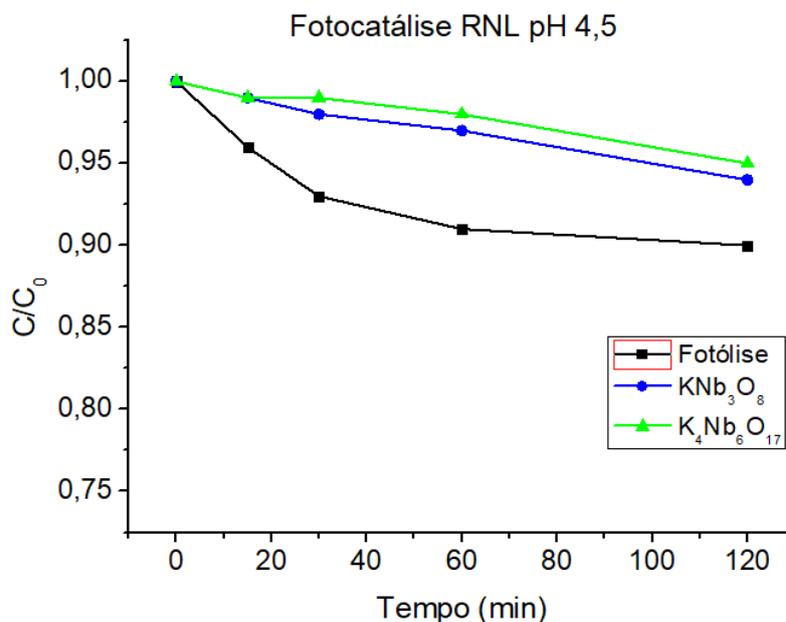
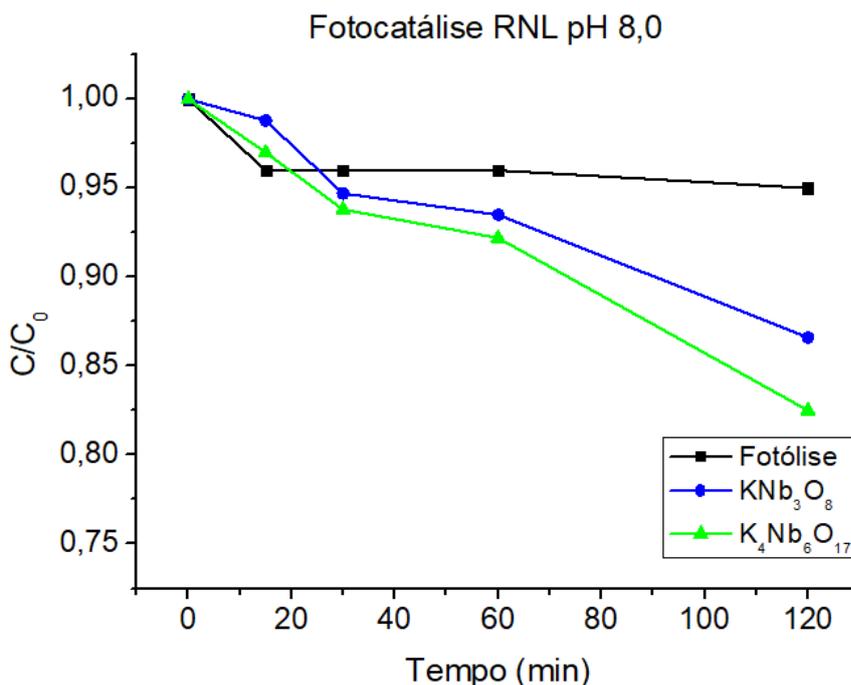


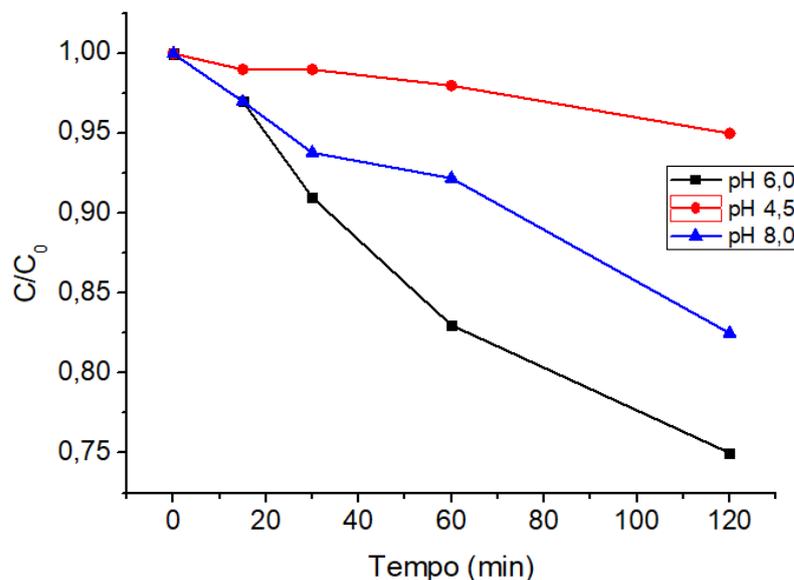
Figura 25 Reações de fotodegradação do RNL na presença de niobatos em pH básico



Observa-se que o uso do pH ácido não favorece a reação, utilizando os niobatos selecionados. Por outro lado, o pH básico fornece um perfil de reação parecido, para o triniobato e hexaniobato de potássio. Isso pode ser explicado pelo maior número de espécies OH^- disponíveis para interação com os buracos fotogerados, gerando assim maior quantidade de radicais hidroxila.

Como o hexaniobato se mostrou mais eficiente, é interessante avaliar esse comportamento comparando-se o pH utilizado para as reações (Figura 26).

Figura 26 Taxa de descoloração do RNL utilizando o hexaniobato em diferentes pH



No início da reação com pH 4,5 e 8,0 é possível observar que a taxa de descoloração é praticamente igual, porém, a partir de 15 minutos, essa taxa diminui significativamente para o pH 4,5. Sugere-se que haja um período inicial de ativação do catalisador, com a irradiação UV⁷⁵. Com a presença de mais espécies ionizadas, como o H⁺ e o OH⁻ pode haver uma facilitação dessa ativação. Sendo assim, torna-se interessante realizar alguns testes ativando os catalisadores antes de iniciar a reação com o corante, a fim de avaliar como esses semicondutores se comportam somente com as moléculas de água. Além disso, a retirada de mais alíquotas no período de 0 a 15 minutos também pode fornecer informações sobre essa possível ativação.

Avaliando o Potencial Zeta de cada material, na Figura 27 e Figura 28, observa-se que os materiais possuem valores de PCZ próximo ao pH 4,5 – que foi utilizado para performar os experimentos de fotocatalise em condições ácidas. A descoloração é menor utilizando esse pH e isso pode ser explicado devido à reação de consumo H⁺/OH⁻ deixando o ambiente reacional mais neutro e dificultando a formação de radicais reativos.

Já em pHs mais básicos, como pH 6 e 8, sendo esses valores mais distantes dos valores de PCZ, há uma facilitação da reação de descoloração possivelmente em razão da maior quantidade de hidroxilas presentes no meio. Todavia, ao utilizar o pH 8, há uma menor taxa de descoloração e isso pode ser explicado por uma possível repulsão entre o corante aniônico e a alta carga negativa da superfície dos materiais.

Figura 27 Potencial Zeta para o triniobato de potássio

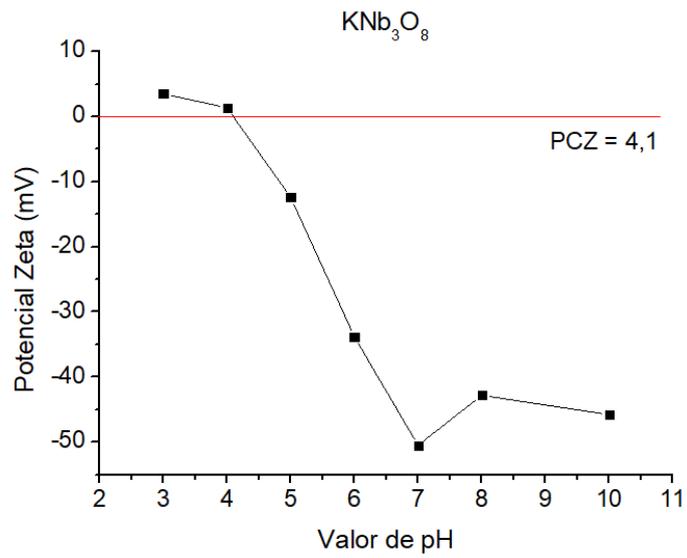
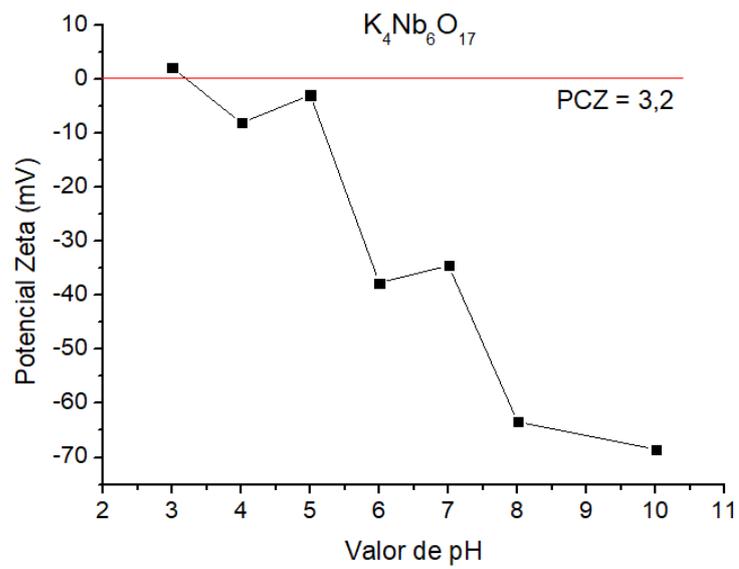


Figura 28 Potencial Zeta para o hexaniobato de potássio



6 CONCLUSÃO

Os niobatos lamelares KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foram sintetizados pelo método PP, com caracterização por DRX, Espectroscopia na região do IV e Espectroscopia Raman. Com a actinometria química utilizando o ferrioxalato de potássio, a câmara reacional “*labmade*” mostrou-se com um resultado positivo de eficiência de 8,7 mW/cm^2 comparando-se a resultados de outros trabalhos, tornando-se possível utilizá-lo para reações de fotodegradação de compostos orgânicos, como a fotohidroxilação do ácido tereftálico e a fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro. Os resultados da aplicação do AT demonstraram uma grande eficiência na produção de radicais hidroxila para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, sendo praticamente igual à taxa do P25. A reação de fotodegradação do RNL mostrou um resultado interessante para esse niobato, que pode assumir um mecanismo de reação diferente, uma vez que possui uma taxa de degradação maior que o P25 apesar de ter praticamente a mesma taxa de produção de radicais hidroxila. Alguns experimentos ainda estão sendo realizados de modo a explicar esses comportamentos.

REFERÊNCIAS

1. Wang, J. L. & Xu, L. E. J. I. N. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical and Application Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical. **3389**, (2012).
2. Ishibashi, K. I., Fujishima, A., Watanabe, T. & Hashimoto, K. Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem. commun.* **2**, 207–210 (2000).
3. De Souza, J. K. D. *et al.* Layered niobate KNb₃O₈ synthesized by the polymeric precursor method. *Ceramica* **64**, 104–108 (2018).
4. Brito, A. S. *et al.* Theoretical-experimental evaluation of the photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **253**, 392–395 (2019).
5. SOUTO, I. D. Síntese E Caracterização De Materiais Knb_{1-x}taxo₃(0 ≤ X ≤ 1) Aplicados Na Fotodescoloração Do Corante Remazol Amarelo Ouro. (Universidade Federal da Paraíba, 2018).
6. Resende, S. F. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Visible-light driven catalytic activity of two novel Cu (II) and Ni (II) titanium niobates. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103065 (2019).
7. Wang, S. *et al.* Lead-free sodium niobate nanowires with strong piezo-catalysis for dye wastewater degradation. *Ceram. Int.* **45**, 11703–11708 (2019).
8. Souza, J. K. D. de. Avaliação fotocatalítica de niobatos lamelares : influência dos métodos de síntese , aspectos teóricos e experimentais Avaliação fotocatalítica de niobatos lamelares : influência dos métodos de síntese , aspectos teóricos e experimentais. (2018).
9. Xu, P., Milstein, T. J. & Mallouk, T. E. Supporting Information Flat-band Potentials of Molecularly Thin Metal Oxide Nanosheets. 1–6
10. Beranek, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, 80–83 (2011).
11. Tanabe, K. Catalytic application of niobium compounds. **78**, 65–77 (2003).
12. LINNEN, R., TRUEMAN, D. L. & BURT, R. Critical Metals Handbook. (2014).
13. LIAO, J., NI, W., WANG, C. & MA, J. Layer-structured Niobium oxides and their Analogues for Advanced Hybrid Capacitors. *Chem. Eng. J.* 123489 (2019).
14. Sturt, N. R. M., Vieira, S. S. & Moura, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. *Biochem. Pharmacol.* 102866 (2018).

15. Inami, E., Ishigaki, T. & Ogata, H. Sol-gel processed niobium oxide thin-film for a scaffold layer in perovskite solar cells. *Thin Solid Films* **674**, 7–11 (2019).
16. Maeda, K. & Mallouk, T. E. Comparison of two- and three-layer restacked Dion – Jacobson phase niobate nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution †. 4813–4818 (2009).
17. Compton, O. C., Carroll, E. C., Kim, J. Y., Larsen, D. S. & Osterloh, F. E. Calcium Niobate Semiconductor Nanosheets as Catalysts for Photochemical Hydrogen Evolution from Water. 14589–14592 (2007).
18. Kulischow, N., Ladasiu, C. & Marschall, R. Layered Dion-Jacobson type niobium oxides for photocatalytic hydrogen production prepared via molten salt synthesis. *Catal. Today* **287**, 65–69 (2017).
19. Nakagawa, K., Sera, T., Kunimatsu, M. & Yamashita, H. Separation and Purification Technology Two-dimensional niobate nanosheet membranes for water treatment : Effect of nanosheet preparation method on membrane performance. *Sep. Purif. Technol.* **219**, 222–229 (2019).
20. Domen, K., Kudo, A., Shinozaki, A., Tanaka, A. & Maruya, K. Photodecomposition of Water and Hydrogen Evolution from Aqueous Methanol Solution over Novel Niobate Photocatalysts. 356–357 (1986).
21. Chung, K. & Park, D. Photocatalytic decomposition of water over cesium-loaded potassium niobate photocatalysts. 0–6 (1998).
22. Maeda, K. *et al.* Photocatalytic Hydrogen Evolution from Hexaniobate Nanoscrolls and Calcium Niobate Nanosheets Sensitized by Ruthenium (II) Bipyridyl Complexes. 7962–7969 (2009).
23. Bizeto, M. A., Shiguihara, L. & Constantino, V. R. L. Layered niobate nanosheets : building blocks for advanced materials assembly †. (2009).
24. Gasperin, P. M. Structure du Triniobate (V) de Potassium KNb₃O₈, un Niobate Lamellaire. *Acta. Cryst.* **B38**, 2024–2026 (1982).
25. Shvalagin, V. V *et al.* PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF LAYERED KNb₃O₈ AND K₃H₃Nb₁₀.₈O₃₀ IN GAS-PHASE DECOMPOSITION OF METHANOL. *Theor. Exp. Chem.* **52**, 337–341 (2017).
26. Li, R., Liu, L., Ming, B., Ji, Y. & Wang, R. Oxygen vacancy effect on photoluminescence of KNb₃O₈ nanosheets. *Appl. Surf. Sci.* **439**, 983–990 (2018).
27. Gasperin, M. & Le Bihan, M. T. Mecanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule A₄Nb₄O₁₇ (A = K , Rb , Cs). *J. Solid State Chem.* 346–353 (1982).
28. Koch, C. C. MATERIALS SYNTHESIS BY MECHANICAL ALLOYING. *Annu.*

- Rev. Mater. Sci.* **19**, 121–143 (1989).
29. Zhang, G., Gong, J., Gan, H. & Lü, F. The induced synthesis of mixed phase niobate by Cu doping and its photocatalytic property. *J. Alloys Compd.* **509**, 9791–9797 (2011).
 30. Sahu, S. K., Boatner, L. A. & Navrotsky, A. Formation and Dehydration Enthalpy of Potassium Hexaniobate. *J. Am. Ceram. Soc* 1–6 (2016).
 31. Arendt, R. H. & Rosolowski, J. H. Molten salt synthesis of alkali niobate powders. (1980).
 32. Zhan, Z. Y., Xu, C. Y., Zhen, L., Wang, W. S. & Shao, W. Z. Large-scale synthesis of single-crystalline KNb₃O₈ nanobelts via a simple molten salt method. *Ceram. Int.* **36**, 679–682 (2010).
 33. Uchida, S., Inoue, Y., Fujishiro, Y. & Sato, T. Hydrothermal synthesis of K₄Nb₆O₁₇. *J. Mater. Sci.* **3**, 5125–5129 (1998).
 34. Zhang, G., He, F., Zou, X., Gong, J. & Zhang, H. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of sheet-like nanometer niobate K₄Nb₆O₁₇. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1471–1474 (2008).
 35. Duarte, T. M. et al. Synthesis of potassium niobates by the microwave-assisted solvothermal method. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. Pap.* **97**, (2015).
 36. Rubel, M. H. K. et al. Low-temperature synthesis of potassium triniobate (KNb₃O₈) ceramic powder by a novel aqueous organic gel route. *J. Aust. Ceram. Soc.* (2018).
 37. Pechini, M. P. Method of preparig lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. (1967).
 38. Simões, A. Z. et al. Potassium niobate thin films prepared through polymeric precursor method. *Mater. Lett.* **58**, 2537–2540 (2004).
 39. Zhao, J. P., Liu, X. R. & Qiang, L. S. Characteristics of the precursors and their thermal decomposition during the preparation of LiNbO₃ thin films by the Pechini method. *Thin Solid Films* **515**, 1455–1460 (2006).
 40. O’Callaghan, S. A. & Knowles, K. M. Synthesis and processing of nanosized sodium potassium niobate powders. *Mater. Sci. Technol.* **25**, 1302–1306 (2009).
 41. Yerlikaya, C., Ullah, N., Kamali, A. R. & Vasant Kumar, R. Size-controllable synthesis of lithium niobate nanocrystals using modified Pechini polymeric precursor method. *J. Therm. Anal. Calorim.* **125**, 17–22 (2016).
 42. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).

43. Barbeni, M., Pramauro, E., Ezio, P., Borgarello, E. & Serpone, N. Photodegradation of pentachlorophenol catalyzed by semiconductor particles. *Chemosphere* **14**, 195–208 (1985).
44. Pelizzetti, E., Pramauro, E., Mineiro, C. & Serpone, N. Sunlight catalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems. *Waste Manag.* **10**, 65–71 (1990).
45. Gouvêa, C. A. K., Wypych, F., Moraes, S. G., Durán, N. & Peralta-Zamora, P. Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO. *Chemosphere* **40**, 427–432 (2000).
46. Chen, C., Ma, W. & Zhao, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.* 4206–4219 (2010).
47. Alcântara, M. L., Soares, R. O., Andrade, H. M. C., Luciana, A. & Mascarenhas, A. J. S. Hydrothermal synthesis of bismuth niobates and their application in azo-dyes photo-discoloration. *Mater. Res. Bull.* **103**, 166–172 (2018).
48. Chiu, Y.-H. et al. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. *Catalysts* **9**, (2019).
49. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova* **21**, 69–72 (1998).
50. Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D. N. & Rodríguez-Chueca, J. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review. *Water (Switzerland)* **10**, (2018).
51. Lopes, O. F., De Mendonça, V. R., Silva, F. B. F., Paris, E. C. & Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quim. Nova* **38**, 106–117 (2015).
52. Koinuma, M., Seki, H. & Matsumoto, Y. Photoelectrochemical properties of layered niobate (K₄Nb₆O₁₇) films prepared by electrophoretic deposition. *J. Electroanal. Chem.* **531**, 81–85 (2002).
53. Matsumoto, Y. Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis. *J. Solid State Chem.* **126**, 227–234 (1996).
54. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Sol. Energy* **56**, 471–477 (1996).
55. Zielińska, B., Grzechulska, J., Kaleńczuk, R. J. & Morawski, A. W. The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* **45**, 293–300 (2003).
56. Zhang, G. et al. Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by KNb₃O₈ and the role of potassium in the photocatalysis. *Chem. Eng. J.* **123**, 59–64 (2006).

57. Park, J., Lee, J., Chung, Y. & Suh, Y. Exfoliated HNb₃O₈ nanosheets of enhanced acidity prepared by efficient contact of K₂CO₃ with Nb₂O₅. *Adv. Powder Technol.* 3–10 (2017).
58. Waroquet, A. *et al.* Epitaxial growth and cationic exchange properties of layered KNb₃O₈ thin films. *RSC Adv.* **7**, 15482–15491 (2017).
59. Wang, S. *et al.* Preparation and Electrochemical Behavior of Methylene Blue Intercalated into Layered Triniobate Potassium. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 251–255 (2012).
60. Kawashima, M., Mori, K., Aoyama, J. & Yamashita, H. Synthesis and Characterization of Ir and Rh Complexes Supported on Layered K₄Nb₆O₁₇ as a Heterogeneous Photocatalyst for Visible-Light-Induced Hydrogen Evolution. *Bull. Chem. Soc. Jpn. Vol.* **87**, 874–881 (2014).
61. Cao, Y., Jiang, L., Guo, H. & Zheng, Q. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Nano-layered K₄Nb₆O₁₇ as an efficient photocatalyst for methyl orange degradation : Influence of solution pH and surface-dispersed gold nanoparticles. *Journal Mol. Catal. A, Chem.* **383–384**, 209–216 (2014).
62. Lin, H. & Lin, H. Visible-light photocatalytic inactivation of Escherichia coli by K₄Nb₆O₁₇ and Ag / Cu modified K₄Nb₆O₁₇. *J. Hazard. Mater.* **217–218**, 231–237 (2012).
63. Li, D. *et al.* A new route for degradation of volatile organic compounds under visible light: Using the bifunctional photocatalyst Pt/TiO₂-xNx in H₂-O₂ atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2130–2135 (2008).
64. Bubacz, K., Kusiak-Nejman, E., Tryba, B. & Morawski, A. W. Investigation of OH radicals formation on the surface of TiO₂/N photocatalyst at the presence of terephthalic acid solution. Estimation of optimal conditions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **261**, 7–11 (2013).
65. Mourão, H. A. J. L. *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanocrystals obtained from peroxytitanium complex precursor. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **25**, 320–329 (2014).
66. Hatchard, C. G. & Parrker, C. A. A new sensitive chemical actinometer II . Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. 518–536 (1956).
67. Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E. & Schmidt, R. *Chemical actinometry (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* **76**, (2005).
68. Mills, A. & Hunte, S. Le. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **108**, 1–35 (1997).
69. Liu, J., Li, X. & Li, Y. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. *J. Cryst. Growth* **247**, 419–424 (2003).
70. Tatsumisago, M. *et al.* STRUCTURE AND PROPERTIES OF Li₂O-RO-Nb₂O₅

GLASSES (R= Ba, Ca, Mg) PREPARED BY TWIN-ROLLER QUENCHING. *J. Non. Cryst. Solids* **56**, 423–428 (1983).

71. Katayama-Hirayama, K. *et al.* Degradation of dibromophenols by UV irradiation. *J. Environ. Sci. (China)* **26**, 1284–1288 (2014).
72. Guimarães, B. de S. DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO OXIDATIVO EMPREGANDO Fe⁰ E RADIAÇÃO UV-C PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS. (Universidade Federal do Rio Grande, 2016).
73. Alizadeh Fard, M., Torabian, A., Bidhendi, G. R. N. & Aminzadeh, B. Fenton and photo-fenton oxidation of petroleum aromatic hydrocarbons using nanoscale zero-valent iron. *J. Environ. Eng. (United States)* **139**, 966–974 (2013).
74. Monllor-Satoca, D., Gómez, R., González-Hidalgo, M. & Salvador, P. The “Direct – Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catal. Today* **129**, 247–255 (2007).
75. Nakamura, R. & Nakato, Y. Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO₂ (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1290–1298 (2004).

APÊNDICE – Material Suplementar

Figura 29 Deconvolução dos picos referentes ao plano de difração (0 2 0) em torno de $2\theta = 8^\circ$ do KNb_3O_8 calcinado a 750°C

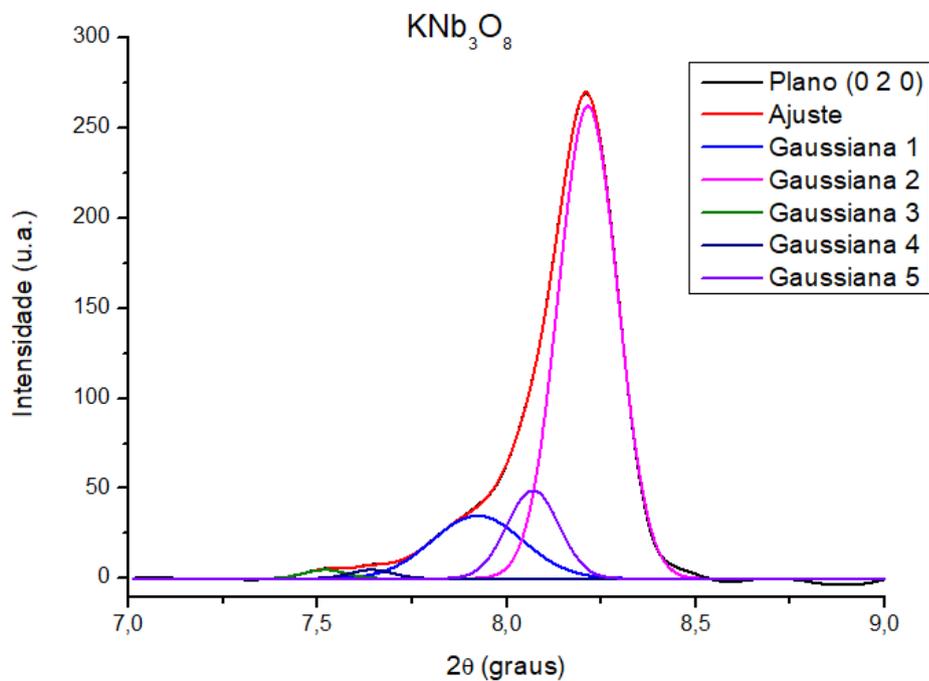


Figura 30 Deconvolução dos picos referentes ao plano de difração (0 4 0) em torno de $2\theta = 10^\circ$ do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ calcinado a 750°C

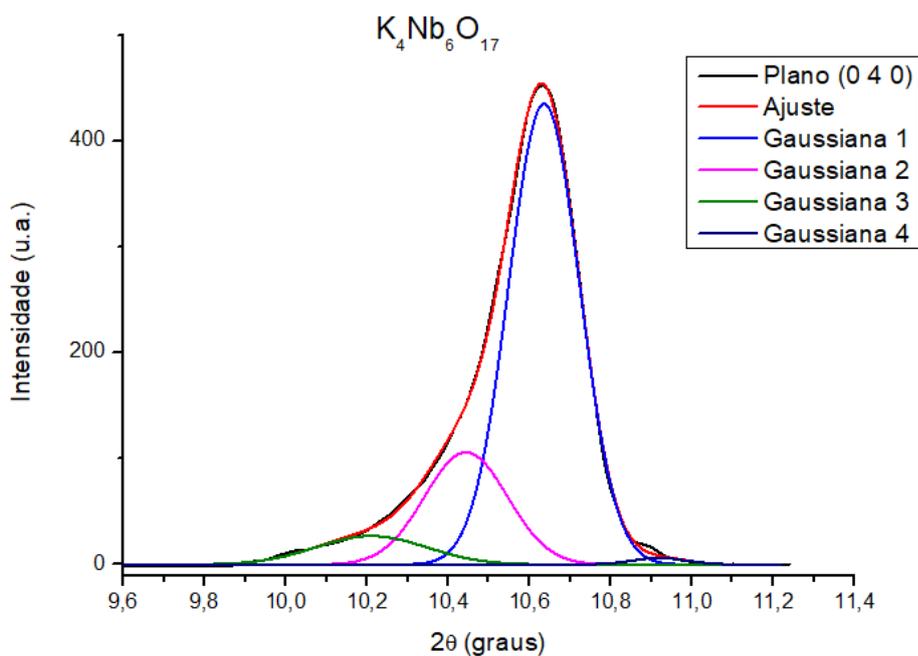


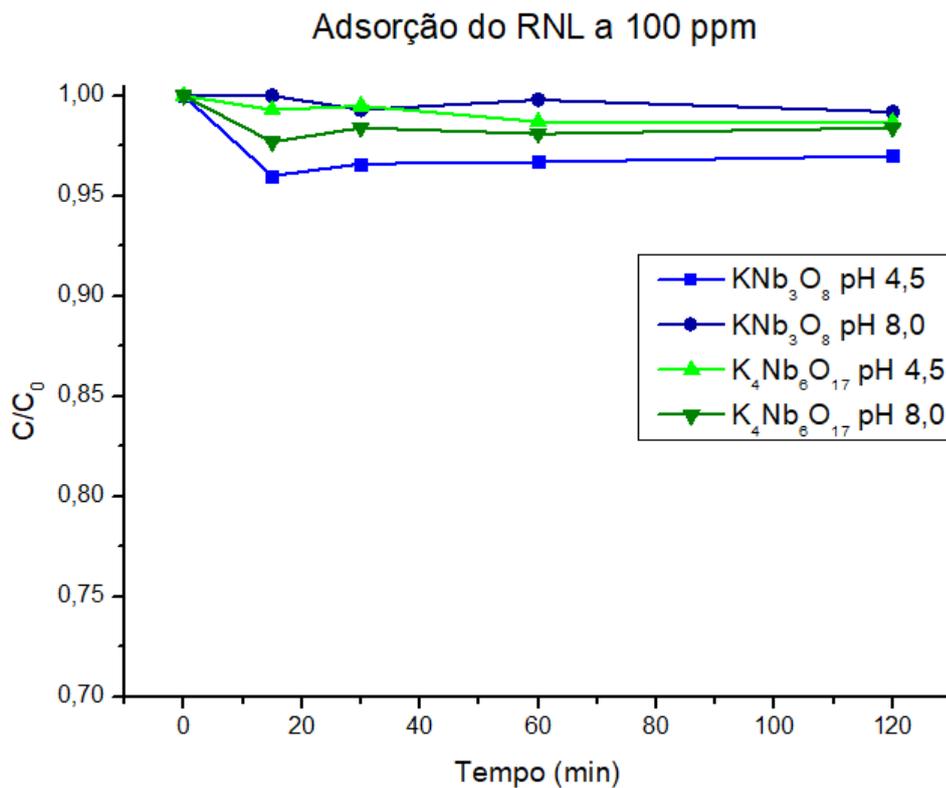
Figura 31 Cálculo do volume de célula do KNb_3O_8 pelo software UnitCell

parameter	value	sigma	95% conf
a	8.93144	0.00351	0.01518
b	21.26659	0.00505	0.02183
c	3.82105	0.00099	0.00427
cell vol	725.7761	0.2426	1.0486

Figura 32 Cálculo do volume de célula do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pelo software UnitCell

parameter	value	sigma	95% conf
a	7.59517	0.00156	0.00494
b	32.34379	0.00285	0.00901
c	6.46098	0.00120	0.00379
cell vol	1587.1823	0.4030	1.2746

Figura 33 Testes de adsorção do RNL na presença dos niobatos em diferentes valores de pH



Determinação de posições de bordas de banda por de Mott-Schottky

As análises de impedância foram realizadas no potenciostato modelo PGSTAT302N da AutoLab com controlador IME663. O preparo do eletrodo de trabalho foi feito em substrato de vidro tipo soda lime com óxido condutor a base de estanho dopado com flúor de resistência $8 \Omega/\text{cm}^2$, modelo TCO30-8 da marca Solaronix. Para a deposição do material no substrato, preparou-se uma suspensão com 150 μL de etanol, 50 μL de água deionizada e 0,02 g do material em pó. A suspensão foi sonicada por 15 minutos e depois foi acrescentada uma gota de Triton-X100. O substrato foi delimitado de forma a sobrar um quadrado de lado 2 cm, onde a suspensão preparada foi depositada. Após secar em temperatura ambiente por cerca de 30 minutos, os substratos com as deposições foram aquecidos em forno mufla com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ primeiro a 100°C por 1h para evaporar os solventes e depois a 450°C por 1 hora para sinterização (Figura 34).

Um contato de platina foi usado para conectar substrato ao potenciostato. A cela eletroquímica montada foi então composta pelo eletrodo de trabalho formado pelo substrato condutor com a deposição do material, contraeletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl e solução eletrolítica com 0,1M de LiClO_4 em água deionizada.

Para fazer a determinação da banda de condução utilizou-se a equação de Mott-Schottky (Equação 19):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad \text{eq. 19}$$

Onde:

C = capacitância interfacial

ε = constante dielétrica do semicondutor

ε_0 = permissividade no espaço

A = área interfacial

e = carga eletrônica

N_D = número de doadores

V = tensão aplicada

V_{fb} = tensão de *flat-band*

k_B = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

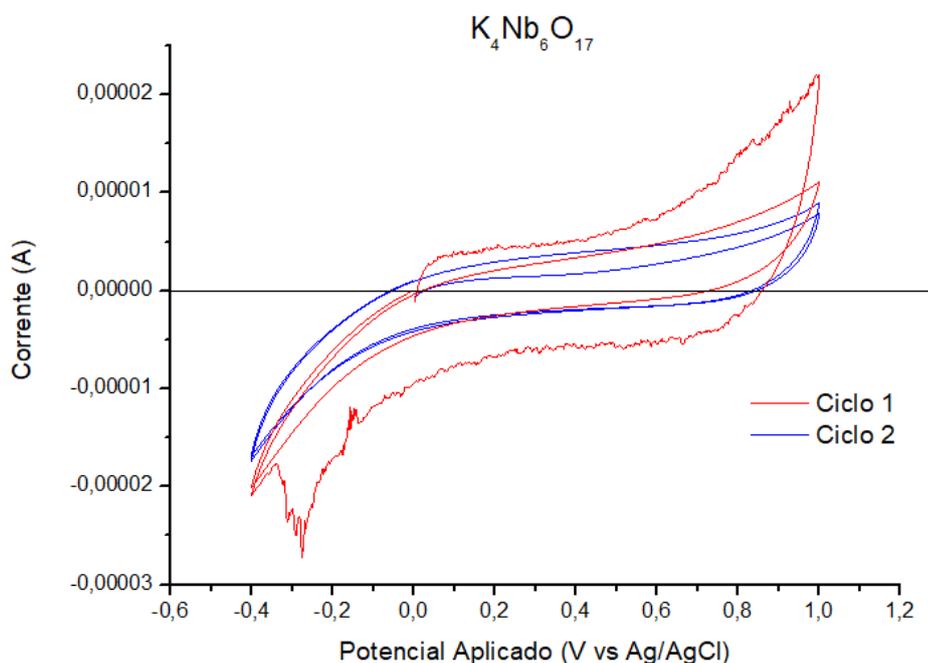
Figura 34 Semicondutor depositado no substrato condutor



Houve bastante dificuldade durante a realização dos testes eletroquímicos devido à falta de informações em relação aos parâmetros experimentais que poderiam ser utilizados sem danificação do equipamento potenciostato e do eletrodo fabricado.

Foi possível, porém, realizar a voltametria cíclica do $K_4Nb_6O_{17}$ tendo como base os parâmetros utilizados por Koinuma, Seki e Matsumoto (2002). O resultado é apresentado na Figura 35.

Figura 35 Voltametria cíclica do hexaniobato de potássio



Esse foi o primeiro experimento realizado e, com ele, é possível realizar o condicionamento da superfície do eletrodo. Observa-se, em vermelho, uma corrente de pico anódico, indicando uma reação de oxidação, que pode estar relacionada com as espécies do eletrólito. Nos próximos ciclos já não se observa o pico anódico, indicando que não há mais a ocorrência dessa reação, sendo possível utilizar o eletrodo para outras medidas.

No trabalho de Koinuma, Seki e Matsumoto (2002) foram observadas reações de oxidação em torno de 0,2 V (vs Ag/AgCl) referentes ao substrato de platina utilizado para a deposição. Os autores afirmam que essa corrente oxidativa pode estar relacionada com o buraco formado na camada de valência devido à excitação ótica do filme de $K_4Nb_6O_{17}$.

Após as voltametrias, não foi mais possível utilizar o eletrodo porque uma grande parte do semicondutor depositado no substrato foi dissipada na solução de eletrólito, inviabilizando a realização do experimento de impedância. Isso poderia ser evitado utilizando outro método de deposição.

Figura 36 Bandgap direto dos niobatos

