



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
CATALÍTICA DE SISTEMAS A BASE DE HIDROXIAPATITAS
MODIFICADAS COM NIÓBIO**

Adervando Sebastião da Silva

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB – Brasil



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE
CATALÍTICA DE SISTEMAS A BASE DE HIDROXIAPATITAS
MODIFICADAS COM NIÓBIO**

Adervando Sebastião da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Co-orientadora: Prof^aD^a.Maria Gardênnia da Fonseca

João Pessoa – PB – Brasil

**Catálogo na publicação Seção de
Catálogo e Classificação**

S586s Silva, Adervando Sebastião da.

Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sistemas a base de Hidroxiapatitas modificadas com nióbio / Adervando Sebastião da Silva.

- João Pessoa, 2018.

101 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Coorientação: Maria Gardênnia da Fonseca.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Hidroxiapatita, nióbio, dopagem, impregnação. I. Maia, Ary da Silva. II. da Fonseca, Maria Gardênnia. III. Título.

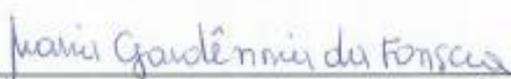
UFPB/CCEN

Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de sistemas a base de hidroxiapatitas modificadas com nióbio.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Adervando Sebastião da Silva e aprovada pela banca examinadora em 14 de dezembro de 2018.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca
2ª. Orientadora



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves
Examinadora



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Imensamente grato a Força Suprema representada por Deus pela vida e sabedoria para concluir mais este ciclo acadêmico da vida.

À minha amada e admirada esposa Daniella por todo amor, carinho, garra, incentivo, coragem, confiança, noites em claro, momentos de choro, momentos de risos de alívio e cuidados emanados por ela da forma mais pura e bonita possível, transparecendo toda sua fibra de mulher guerreira. Palavras são poucas para descrever seu amor infinito na minha vida limitada por números.

A minha família de forma geral merecendo destaque minha avó Aurenize que sempre foi meu pilar sustentador sendo responsável de forma direta por todo amor, cuidado e carinho a mim concedidos, também a meus tios Jammys, Ericka e Ana por todo apoio, a meus irmãos Adjeison, Antônio, Adermário, Fernando, Antônia, Milena, Gabriela e Maria e a meus pais Danuzia e Antônio que de forma “singular” fizeram com que tivesse forças para chegar até este ponto importante de minha vida.

A minha segunda família composta por meus sogros Dona Janete e Djanildo (menininho) bem como meus cunhados Daniel e Janine obrigado imensamente pelo apoio e carinho.

A meu orientador Prof. Dr. Ary Maia, e co-orientadora Prof.^a Maria Gardênnia pela oportunidade de todo aprendizado e conhecimento adquiridos ao longo desses anos com muita paciência a mim ofertada pelas ilustres figuras nas quais o mais puro saber está representado.

Aos professores (as) examinadores da pré banca e banca final: Prof.^a Liliana, Prof.^a Ana Paula, Prof.^o Claudio e Prof.^o Fausto, Prof.^a Mary e André Menezes.

Aos professores do Nep-Lacom Prof.^a Ieda Garcia, Prof.^a Neide Queiroz, Prof.^a Antônia Lucia e Prof.^a Evaneide que sempre estiveram ao meu lado contribuindo de forma massiva em toda minha formação acadêmica e pessoal.

A CAPES pela bolsa a mim concedida.

Aos amigos e toda equipe do Lacom, Ana Flavia, André Menezes, Danny, Márcia, Lúcia, Arnayra Sonayra, Ismael Dionísio combatente de Inorquântica, Alex Meireles, Ana Rita, Thiago Marinho, Suellen Alves, Luzia Honório, Mariana Brito, Denise, Grayce, Luiz Humberto, Herbet, Jaqueline, Wanderson, Léo, Marcos Pequeno, Gaby, Débora, Kathiane, Raquel e D.Jô.

Profunda gratidão a amizade e suporte ofertados por Juliana Kelly, Laís Chantelle, Prof.^a Mary e Silvano Soares (Junior) no decorrer da pesquisa.

Aos amigos pessoais que a vida nos presenteia como forma do mais nobre apoio Franciely Araújo, Eudes Nascimento, Luziene Mouzinho, Joaferson, Tais e Jefferson Silvano.

Com a mais especial gratidão quero expressar que a caminhada seria mais árdua e longa sem a ajuda, apoio, encorajamento científico, moral e pessoal dessas pessoas que tive o prazer de conhecer durante o mestrado: Rafael Carvalho e sua esposa Josy, sendo grandes amigos e companheiros de pesquisa que tem um grande coração e disponibilidade de ajudar o próximo; Rayssa Barbosa, louca de pedra que pode-se contar para todos os momentos, Deoclécio (Deo) grande conquista pessoal e científica representados em um ser fantástico; Gilmário (big mouth) pessoa da mais alta estima e nobreza que se pode achar; As novatas que ganharam o coração e amizade Adriana Nunes, Vanessa, Nayara, Marcela, Ana Zélia e Cinthia.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. Geral	2
2.2. Específicos	2
3. REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1. Hidroxiapatita	3
3.2. Síntese da hidroxiapatita	4
3.3. Hidroxiapatitas modificadas e suas aplicações	6
3.3.1. Hidroxiapatita na Fotocatálise	8
3.4. Compostos Lamelares	10
3.4.1. Niobatos Lamelares	12
3.5. Esfoliação de compostos lamelares	16
3.6. Corantes e seus problemas ambientais	18
3.6.1. Processos oxidativos avançados (POAS)	19
4. METODOLOGIA	24
4.1. Reagentes químicos	24
4.2. Síntese da Hidroxiapatita pelo método de co-precipitação	25
4.3. Síntese da Hidroxiapatita modificada com nióbio pelo método de co-precipitação ..	26
4.4. Síntese do KNb_3O_8 pelo método Pechini	29
4.4.1. Reação de protonação e esfoliação do KNb_3O_8	30
4.5. Reação de impregnação da hidroxiapatita com as nanoplacas no triniobato esfoliado	31
4.6. Técnicas de Caracterização	32
4.6.1. Difração de raios - X (DRX)	32
4.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	32
4.6.3. Espectroscopia Raman	33
4.6.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis no estado sólido	33
4.6.5. Medidas de adsorção/dessorção de N_2 para determinação de área superficial.	34
4.6.6. Espectrometria de raio-X por dispersão em energia-EDS	34
4.7. Aplicação	35
4.7.1. Testes fotocatalíticos	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1.1. Difratomia de raios-X	37

5.1.2.	Espectroscopia na região do Infravermelho	39
5.1.3.	Espectroscopia Vibracional Raman	41
5.1.4.	Análise de área superficial	43
5.1.5.	Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio	44
5.1.6.	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (UV-Vis) no estado sólido 45	
5.2.1.	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (UV-VIS) no estado sólido 50	
5.2.6.	Campo de Análise do EDS.....	52
5.3.	Testes Fotocatalíticos do sistema HAP-NbCl ₅	54
5.3.1.	Sistema HAP-NbCl ₅	56
5.3.2.	Fotocatálise do sistema HAP/NPNb	59
6.	CONCLUSÃO	62
7.	PERSPECTIVAS	63
8.	REFERÊNCIAS.....	64
9.	APÊNDICE	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- A: Uma visão da estrutura de HAP ao longo do plano a b. BOANINI et al., 2010. e B: Estrutura da HAP ao longo do eixo c. ELLIOTT et al., 1994.	3
Figura 2 - Esquema estrutural de um sólido lamelar.	10
Figura 3 - Representação esquemática de sólidos lamelares e suas cargas.....	11
Figura 4 - Estruturas de diferentes niobatos lamelares adaptado de (BIZETO et al.,2009).	12
Figura 5 - Esquema estrutural do KNb_3O_8 sob perspectiva ao longo do eixo c adaptado de (DUARTE, 2014).	14
Figura 6 - Esquema simplificado da fotoativação do catalisador e do conjunto de reações envolvidas (FONTE: adaptado de Medeiros, R.B, et al 2018).....	22
Figura 7 - Fluxograma da síntese da hidroxiapatita pura pelo método de co-precipitação.	25
Figura 8 – Fluxograma da síntese das hidroxiapatitas modificadas com Nióbio.	26
Figura 9 - Fluxograma da síntese do KNb_3O_8	29
Figura 10 - Esquema da reação de protonação e esfoliação do KNb_3O_8	30
Figura 11 - Sistema de impregnação por via úmida.	31
Figura 12 - Representação esquemática do sistema reacional utilizado para os ensaios fotocatalíticos (Fonte: BATISTA et al.,2018).	36
Figura 13 - a) HAP; b) HAP-1%- NbCl_5 ; c) HAP-3%- NbCl_5 ; d) HAP-5%- NbCl_5 ; e) HAP-7%- NbCl_5 ; f) HAP-10%- NbCl_5 ; g) HAP-20%- NbCl_5 e h) HAP-30%- NbCl_5	37
Figura 14 - a) HAP; b) HAP-1%-OANb; c) HAP-3%-OANb; d) HAP-5%-OANb; e) HAP-7%-OANb; f) HAP-10%-OANb; g) HAP-20%-OANb; h) HAP-30%- OANb e $\#(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$	38
Figura 16 - a) HAP; b) HAP-1%-OANb; c) HAP-3%-OANb; d) HAP-5%-OANb; e) HAP-7%-OANb; f) HAP-10%-OANb; g) HAP-20%-OANb; h) HAP-30%- OANb.....	40
Figura 17 – a) HAP; b)HAP-1%- NbCl_5 ; c)HAP-10%- NbCl_5 e d)HAP-30%- NbCl_5	41
Figura 18 - a)HAP; b)HAP-1%-OANb; c)HAP-10%-OANb e d)HAP-30%-OANb.	42
Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o sistema HAP- NbCl_5	44
Figura 20 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o sistema HAP-OANb.....	44
Figura 21 - Espectros de absorbância na região do UV-visível do sistema HAP- NbCl_5	45
Figura 22 - Espectros de absorbância na região do UV-visível do sistema HAP-OANb.	46
Figura 23 – a) HAP ; b) HAP/10NPNb ; c) HAP/20NPNb ; d) HAP/30NPNb.....	47
Figura 24 - a) HAP ; b) HAP/10NPNb ; c) HAP/20NPNb ; d) HAP/30NPNb.....	48
Figura 25 - a) HAP ; b) HAP/10NPNb ; c) HAP/20NPNb ; d) HAP/30NPNb.....	49
Figura 26 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-visível da HAP e impregnada com nanoplaquetas de niobato esfoliado.....	51
Figura 27 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP pura.....	52
Figura 28 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP/10NPNb	52
Figura 29 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP/20NPNb.	53

Figura 30 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP/30NPNb.	53
Figura 31 - Ensaio de adsorção com ausência de luz para HAP pura apresentando a descoloração e a C/C ₀	55
Figura 32 - Curvas de absorvância e Descoloração x C/C ₀ da HAP pura para reação de fotocatalise.	56
Figura 33 - Curvas de absorvância (esquerda) e descoloração por C/C ₀ da HAP-10%-NbCl ₅ para reação de fotocatalise (direita).	57
Figura 34 - Curvas de absorvância (esquerda) e descoloração por C/C ₀ da HAP-20%-NbCl ₅ para reação de fotocatalise (direita).	57
Figura 35 - Curvas de absorvância (esquerda) e descoloração por C/C ₀ da HAP-30%-NbCl ₅ para reação de fotocatalise (direita).	58
Figura 36 - Curvas de absorvância a (esquerda) e descoloração por C/C ₀ da amostra HAP/10NPNb a (direita).	59
Figura 37 - Curvas de absorvância a (esquerda) e descoloração por C/C ₀ da amostra HAP/30NPNb a (direita).	60
Figura 38 - Curvas de absorvância a (esquerda) e descoloração por C/C ₀ da amostra HAP/20NPNb a (direita).	60
Figura 39 - Descoloração x catalisador dos sistemas HAP/NPNb (esquerda) e HAP-NbCl ₅ (direita) no tempo de 240 mim.	61
Figura 40 - Difratoograma da HAP pura calcinada a 300°C.	82
Figura 41 - Espectro de Infravermelho da Hidroxiapatita pura calcinada a 300°C.	83
Figura 42 - Espectro Raman da Hidroxiapatita pura.	84
Figura 43 - KNb ₃ O ₈ acima e PDF Card 01-075-2182 abaixo.	85
Figura 44 - Difratoograma do KNb ₃ O ₈ e HNb ₃ O ₈ .H ₂ O.	86
Figura 45 - Espectro de infravermelho do KNb ₃ O ₈	87
Figura 46 - Espectros Raman para a fase potássica e protonada do KNb ₃ O ₈	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Principais agentes oxidantes (FONTE: Adpt. PERA-TITUS, et al, 2004).	20
Tabela 2 - Reagentes empregados no processo de síntese de todos os materiais.	24
Tabela 3 – Massas dos reagentes para os sólidos sintetizados por co-precipitação.....	27
Tabela 4 - Rendimentos da síntese por co-precipitação dos sistemas HAP, HAP-OANb e HAP-NbCl ₅	28
Tabela 5 - Características do Corante RNL.....	35
Tabela 6 - Valores da área superficial específica (S_{BET}) do sistema HAP-NbCl ₅ e HAP-OANb.....	43
Tabela 7 - Valores da área superficial específica (S_{BET}) do sistema HAP/NPNb.....	50
Tabela 8 - Identificação da composição química da HAP pura e impregnadas com nanoplaquetas de niobato esfoliado.	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HAP- Hidroxiapatita pura

OANb- Oxalato amoniacal de nióbio

NPNb- Nanoplacas de niobato

BET - Método desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

Eband gap – Energia de band gap

eV – Elétron Volt

FTIR - Fourier-transform infrared spectroscopy

JCPDS – Joint Committe on Powder Diffraction Standards

POA`s – Processos Oxidativos Avançados

RNL – Remazol Amarelo Ouro

RPM – Rotação Por Minuto

TBAOH – Hidróxido de Tetrabutilamônio

TBA⁺ – Íon de tetrabutilamônio

UV – Ultravioleta

RESUMO

A hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é um composto pertencente à família dos fosfatos de cálcio, com estrutura que permite substituições catiônicas. No presente estudo, a hidroxiapatita pura, preparada pelo método de coprecipitação, foi comparada a dois sistemas de hidroxiapatitas modificadas com nióbio. No primeiro foram sintetizadas hidroxiapatitas dopadas com nióbio, nas proporções mássicas de 1, 3, 5, 7, 10, 20 e 30 %, com o oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou simplesmente OANb) e com o pentacloreto de nióbio (NbCl_5). O segundo sistema (HAP/NPNb) apresentou a hidroxiapatita impregnada com nanoplaquetas de KNb_3O_8 , provenientes da esfoliação deste niobato com hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH). Os sistemas foram caracterizados por DRX, IV, RAMAN, UV-Vis, BET, e EDS, no sentido de avaliar a eficiência dos processos de dopagem e impregnação. O sistema de HAP modificada com NbCl_5 não apresentou fases secundárias, porém o sistema modificado pelo oxalato amoniacal de nióbio apresentou fase secundária, evidenciada principalmente pelas análises difração de raios-X e Raman. O sistema HAP/NPNb foi preparado com três diferentes concentrações de nanoplaquetas impregnadas, de 5,4 a 16,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ de HAP. Os sistemas HAP- NbCl_5 e HAP/NPNb foram avaliados cataliticamente na reação de fotodescoloração do corante sintético Remazol Amarelo Ouro (RNL), sob radiação UV. Para fins comparativos a HAP pura foi empregada inicialmente na reação fotocatalítica, exibindo atividade de fotodescoloração em torno de 10%. Enquanto o sistema HAP- NbCl_5 apresentou 23% de fotodescoloração, o sistema HAP/NPNb chegou a apresentar 50% de fotodescoloração, mesmo com as baixas concentrações de nanoplaquetas impregnadas, evidenciando que este sistema apresenta algum sinergismo entre seus componentes.

ABSTRACT

The hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is a compound belonging to the family of calcium phosphates, with structure allowing cationic substitutions. In the present study, pure hydroxyapatite, prepared by the co-precipitation method, was compared to two hydroxyapatite systems modified with niobium. In the first one, niobium doped oxalate ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ or simply OANb) was synthesized in niobium doped hydroxyapatites, in the mass proportions of 1, 3, 5, 7, 10, 20 and 30% with niobium pentachloride (NbCl_5). The second system (HAP/NPNb) presented the hydroxyapatite impregnated with KNb_3O_8 nanoplates, from the exfoliation of this niobate with tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH). The systems were characterized by DRX, IR, RAMAN, UV-Vis, BET, and EDS in order to evaluate the efficiency of the doping and impregnation processes. The HAP system modified with NbCl_5 did not present secondary phases, but the system modified by the ammonium oxalate of niobium presented secondary phase, evidenced mainly by the X-ray diffraction and Raman analysis. The HAP/NPNb system was prepared with three different concentrations of impregnated nanoplates, from 5.4 to 16.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ HAP. The HAP- NbCl_5 and HAP / NPNb systems were evaluated catalytically in the reaction of photo-discoloration of the synthetic dye Remazol Amarelo Ouro (RNL) under UV radiation. For comparative purposes, pure HAP was initially used in the photocatalytic reaction, exhibiting photo-discoloration activity around 10%. While the HAP- NbCl_5 system showed 23% photo-discoloration, the HAP/NPNb system showed 50% photo-discoloration, even with the low concentrations of impregnated nanoplates, showing that this system has some synergism among its components.

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem sido um dos grandes vilões da sociedade moderna que despeja diariamente grandes quantidades dos mais variados tipos de resíduos (WANG et al.,2016). Dentre estes, a presença de corantes orgânicos oriundos de rejeitos industriais pode trazer grandes riscos ambientais em consequência de sua toxicidade, não biodegradabilidade e resistência a tratamentos físico-químicos (DUARTE et al.,2014). Dessa maneira, a fotocatalise heterogênea tem se desenvolvido cada vez mais projetando considerável atenção por oferecer uma solução de remediação ao meio ambiente, pelo emprego de espécies capazes de purificar a água, por meio de reações oxidativas com radicais hidroxila fotogerados (NIDHEESH et al.,2018).

A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio que apresenta capacidade de troca catiônica em sua estrutura e tem sua principal aplicação voltada para confecção de biomateriais, devido sua biocompatibilidade e bioatividade (NEIRA et al.,2008). Suas propriedades versáteis e substitucionais têm subsidiado sua aplicação como catalisador ou suporte catalítico, em reações que objetivam a limpeza de sistemas aquosos (GUAN et al.,2018). Todavia, a literatura também reporta que sem a ausência de defeitos em sua matriz a HAP apresenta caráter isolante, dificultando sua aplicação em reações como a fotocatalise (FIHRI et al.,2017).

Sendo assim, a introdução de elementos químicos na estrutura da HAP tem sido uma alternativa que visa contornar esse problema, garantindo sua atuação como semicondutor (ARAUJO et al., 2010). Dentre as várias espécies incorporadas encontradas, poucos trabalhos são encontrados com os metais do grupo 5 da tabela periódica, onde o Nióbio está inserido. Este elemento tem como seu maior produtor mundial o Brasil, atraindo cada vez mais a atenção da comunidade científica, que se empenha em desenvolver novas aplicações para este metal.

Diante do exposto este trabalho tem como objetivo promover modificações na hidroxiapatita, por meio da inserção de espécies de nióbio,

visando compreender o comportamento dos diferentes sistemas sintetizados na reação de fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL).

Dessa maneira, tendo em vista que serão realizados dois tipos de modificações na HAP, o capítulo 5 abordará os resultados e aplicações fotocatalíticas que estão separados para o sistema HAP-NbCl₅ e HAP/NPNb.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Estudar diferentes sistemas de hidroxiapatita modificada por nióbio, estrutural e superficialmente, por meio de dopagens e impregnações com diferentes precursores de nióbio e avaliar seu desempenho fotocatalítico.

2.2. Específicos

- Sintetizar hidroxiapatita pura Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ que servirá como padrão de comparação;
- Avaliar diferentes parâmetros na síntese da HAP e estudar a sua influência nas características destes materiais;
- Sintetizar sistemas HAP modificadas por dopagem e impregnação de nanoplaquetas de niobatos esfoliados.
- Avaliar diferentes precursores de nióbio e caracterizar as propriedades de cada sistema;
- Avaliar fotocataliticamente os sistemas sintetizados.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAP) é um fosfato de cálcio pertencente à família das apatitas, e pode possuir duas conformações, uma hexagonal (grupo espacial P63/m) com os parâmetros cristalográficos $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ\text{C}$ (JCPDS No. 09-432), e outra monoclinica, com parâmetros cristalográficos $a = 9,421 \text{ \AA}$, $b = 2a$ e $c = 6,881 \text{ \AA}$ (JCPDS No. 29-0359), que é obtida quando há uma modificação na posição das hidroxilas, causando uma distorção na rede, com modificação do grupo espacial para P21/b. (ELLIOT, 1994). Boanini e colaboradores relatam, em seu trabalho de revisão literária, que a fase monoclinica é facilmente desestabilizada pela presença de íons estranhos em sua estrutura, dando relevância apenas à fase hexagonal (BOANINI et al., 2010).

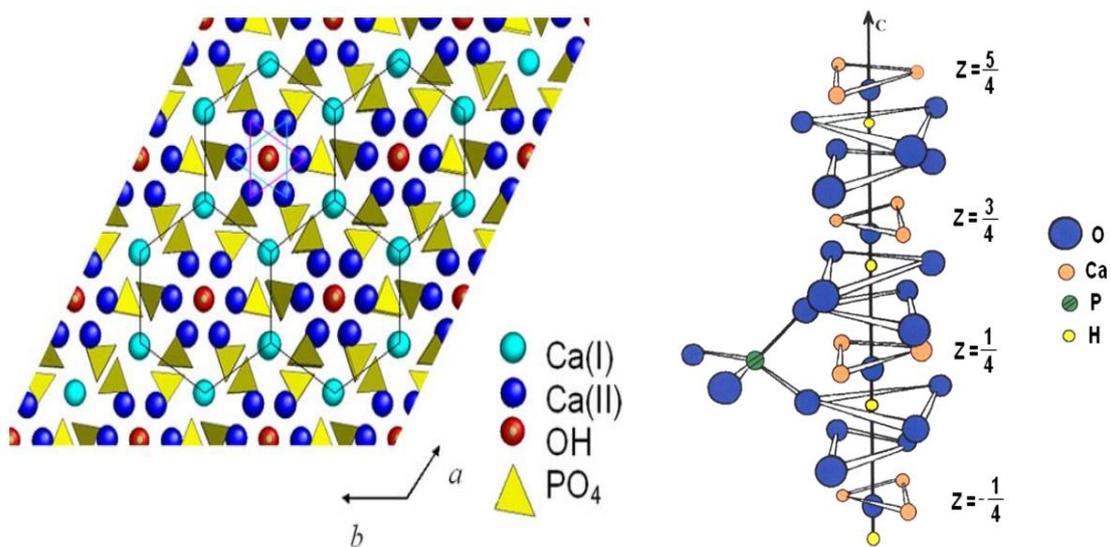


Figura 1- A: Uma visão da estrutura de HAP ao longo do plano a b. BOANINI et al., 2010. e **B:** Estrutura da HAP ao longo do eixo c. ELLIOTT et al., 1994.

O detalhamento da estrutura e das propriedades químicas das apatitas realizados por Elliot e colaboradores (1994) demonstram que na estrutura das hidroxiapatitas (Figura 1), os íons Ca^{2+} estão localizados em dois locais distintos, fornecendo pontos de troca para uma ampla gama de cátions divalentes. O equilíbrio de cargas na matriz da hidroxiapatita é alcançado pela presença de grupos OH^- , que estão dispostos ao longo do eixo c, nos canais formados pelos

dois diferentes sítios de Ca^{2+} . Com relação a estequiometria, a HAP é um composto demasiadamente não estequiométrico, onde a razão molar de Ca/P pode variar de 1,50 a 1,67 (estequiométrica). O evento da não estequiometria pode ter uma possível relação com a perda de íons Ca^{2+} e o consequente desequilíbrio elétrico é corrigido pela introdução de íons H^+ e diminuição de íons OH^- (KOUTSOPOULOS, et al.,2002).

Ainda com relação à disposição espacial dos átomos, a rede cristalina da HAP estequiométrica é descrita como tendo razão entre os elementos cálcio e fósforo (Ca/P) de exatamente 1,67. Ela pode ser representada como uma junção compacta de grupos PO_3^{4-} tetraédricos, onde os íons P^{5+} estão no centro dos tetraedros e cujos vértices são ocupados por 4 átomos de oxigênio. Cada tetraedro PO_3^{4-} é compartilhado por uma coluna e delimita dois tipos de canais não conectados (FIHRI, et al.,2017).

3.2. Síntese da hidroxiapatita

A depender do método de síntese, a HAP pode possuir uma grande variedade de estruturas, morfologias e texturas, e este fator tem estimulado um grande interesse na pesquisa acadêmica e industrial. Nos últimos trinta anos, várias rotas sintéticas para sua produção foram desenvolvidas. A produção de pós HAP é classificada em dois métodos distintos: i) métodos secos, ii) métodos úmidos, onde nas duas metodologias existem várias rotas. (FIHRI, et al.,2017).

Em trabalho de revisão, Fihri e colaboradores apontam que a metodologia por via seca da HAP baseia-se no tratamento térmico de precursores mistos finamente moídos. Uma extensa pesquisa sobre este método mostrou que as variações de alguns fatores podem influenciar nos resultados finais da síntese. O requisito essencial para o método de rota seca é ter uma mistura perfeitamente homogênea para a conclusão da reação. A pureza do produto final depende de procedimentos precisos de pesagem durante a preparação; a formação de uma fase intermediária muito estável pode ocorrer. Estes fatores variáveis podem potencialmente limitar a formação do composto final desejado (FIHRI, et al.,2017).

No trabalho de Adzila e seu grupo (2011), a HAP foi obtida com sucesso através de uma mistura em fase sólida de hidróxido de cálcio seco e hidrogênio fosfato de diamônio em moinho de bolas variando a velocidade de rotação e a temperatura de calcinação para cada pó. Após a síntese os mesmos foram caracterizados para confirmação da fase HAP.

Pesquisas relatando a preparação da HAP por estado sólido ainda são escassas, pelo fato de que o método embora simples, requer inúmeros processos para garantir uma boa homogeneização e também altas temperaturas (Sophie, 2014).

No que diz respeito aos métodos úmidos, ainda sob a visão de Fihri e colaboradores, estes permitem um elevado controle sobre a estrutura, textura e morfologia, e leva a um alto rendimento da HAP, possibilitando ainda a utilização de vários solventes, além da água. Estas rotas podem ser realizadas a temperaturas ambiente ou elevadas, sob pressão atmosférica ou sob altas pressões. A principal desvantagem destes métodos é que eles também possibilitam a formação de fases secundárias (FIHRI, et al., 2017).

Em geral, os principais métodos por via úmida utilizados para produção de HAP são: síntese hidrotermal, método sol-gel e síntese por co-precipitação.

A Síntese hidrotermal, que pode ser caracterizada como qualquer reação química heterogênea, na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) em um sistema fechado, oferecendo inúmeras vantagens, tais como: controle da homogeneidade do produto, nucleação, crescimento e adesão. Isto leva ao controle da agregação de partículas, uniformidade de tamanho e morfologia em relação aos métodos de síntese cerâmicos convencionais e não convencionais. (BYRAPPÀ et al., 2007; SIVAPERUMAL et al., 2017)

O Método Sol-gel, o termo sol é empregado para definir um sistema em fase líquida, que possui uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas (OWENS et al., 2016), onde nesta situação, o sistema possui baixa viscosidade e ainda pode ser moldado (SCHMAL et al., 2011). Já o gel é um sistema formado por uma rede interligada de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias

poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. (ALFAYA et al.,2002; OWENS et al., 2016);

O método também bastante empregado é o da co-precipitação, onde, para alguns autores, a terminologia co-precipitação pode apresentar mais de um significado, variando de acordo com a aplicação desejada, sendo um procedimento de síntese que se baseia no preparo de uma solução contendo reagentes que interagem entre si, dando origem a um composto sólido insolúvel que precipita, facilitando sua separação do meio reacional (CUI et al.,2008). Ainda nesse contexto, o termo refere-se às reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos, onde múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente (MAYRINCK et al., 2014).

Para síntese da HAP, a reação de co-precipitação é realizada obedecendo aos principais parâmetros, como pH alcalino, agitação contínua, adição lenta dos precursores, manutenção da razão molar Ca/P e tempo de maturação. Uma das principais vantagens é a temperatura reacional, que pode variar desde a temperatura ambiente até valores próximos ao ponto de ebulição da água, contudo a temperatura baixa é preferível (DONGDONG et al., 2013; AMER et al., 2013).

Outro fator interessante a ser abordado a seguir está contido na ideia de modificações estruturais e superficiais na HAP conferindo-lhe novas propriedades inviabilizando-a para várias aplicações.

3.3. Hidroxiapatitas modificadas e suas aplicações

A inserção de espécies químicas na matriz da hidroxiapatita tem sido uma atraente ferramenta para melhorar seu desempenho catalítico conferindo-lhe novas propriedades que possibilitam sua aplicação em diversas áreas. Sua estrutura permite aceitar um grande número de substituintes aniônicos e catiônicos, além de ter uma alta estabilidade térmica e ser insolúvel em água, característica essa que lhe permite emprego na catalise heterogênea (CARNITI et al., 2014; FIHRI, et al., 2017).

A HAP modificada apresenta diversas aplicações como, por exemplo nanopartículas de hidroxiapatita dopadas com Európio que foram investigadas quanto a suas propriedades fluorescentes e aplicadas na síntese de sondas para bioimagem multifuncional. Observou-se que as nano partículas exibiam fluorescência de comprimento de onda vermelho e vermelho intenso sob excitação UV, além de bandas estreitas de emissão permitindo seu uso em imagens multicoloridas (WAGNER et al., 2013).

Na pesquisa desenvolvida por Wei e colaboradores (2018), a HAP dopada com ítrio permitiu a síntese de uma membrana capaz de servir como barreira entre hidrogênio e o ar. Foi verificado que a alta condutividade dos prótons e também as boas propriedades de barreira sugerem uma possível eficácia na produção de células de combustível e outros dispositivos eletroquímicos.

Segundo Watanabe e colaboradores, o melhoramento da adsorção de íons nocivos em zeólitas tipo A(LTA) se deu pela aplicação da HAP sintetizada em camadas finas na superfície de LTA por reação de troca iônica de Ca^{2+} para NH_4^+ sob tratamento hidrotérmico (WATANABE et al.,2006).

A HAP possui versatilidade como catalisadores heterogêneos altamente funcionalizados, baseados nas características únicas de cristalitos inorgânicos naturais, servindo como macro ligantes para espécies de metais ativos, que por sua vez exibiram um novo desempenho catalítico em oxidação seletiva, usando oxigênio molecular como um oxidante limpo (KANEDA et al.,2009).

Outras aplicações também podem ser verificadas na literatura para a hidroxiapatita, como a avaliação da atividade catalítica para a conversão de etanol desidratado em biogasolina, abrindo novas rotas na síntese de combustíveis (TSUCHIDA et al.,2011).

Hidroxiapatita modificada com sódio foi utilizada como substrato para produção de biodiesel com rendimentos que chegaram a 99% de conversão, evidenciando que a inserção do metal alcalino na estrutura da HAP favoreceu a ocorrência da reação (ESSAMLALI et al.,2017).

Hidroxiapatitas modificadas com Nióbio, também já foram reportadas na literatura, cujo os sólidos obtidos foram utilizados na isomerização do óxido de pineno com taxa de conversão 68%, epoxidação de Limoneno com taxa de conversão de 40%. Para tal estudo, os autores utilizaram a rota de co-precipitação, utilizando hidrogenofosfato de diamônio (VWR), nitrato de cálcio (Merck), NbCl_5 (Sigma) e oxalato amoniacal de nióbio (CBMM), mantendo o sistema a 90°C , sob atmosfera inerte com $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{pH} = 10$ com adição de hidróxido de amônio (CARNITI et al., 2014)

Portanto, a literatura relata diversos estudos que modificam a estrutura de HAP, pela incorporação de uma série de elementos, a fim de potencializar suas propriedades, porém poucos trabalhos são encontrados utilizando metais do grupo 5 modificando a HAP para a utilização como fotocatalisadores.

3.3.1. Hidroxiapatita na Fotocatálise

A hidroxiapatita pura, segundo a literatura, apresenta um caráter isolante exibindo um *bandgap* acima de 5,5 eV, o que a torna inviável para a aplicação em reações de fotocatálise (ARAUJO et al., 2010). Estas por sua vez, estão baseadas na ativação de um semicondutor através de radiação solar ou artificial, pela absorção de fótons, que promovem a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (YANG et al., 2016).

A inserção de espécies químicas em sua estrutura pode ocasionar o surgimento de níveis intermediários, como por exemplo, a incorporação de Cr^{3+} e Fe^{3+} , deslocando a absorção da hidroxiapatita para a região do visível (358 nm; 3,46 eV e 368 nm; 3,37 eV, respectivamente). Comparando esses valores ao do dióxido de titânio que apresenta a região de absorção com máximo em 316 nm (3,92 eV) (ARAUJO et al., 2010), pode-se constatar a potencialidade dessas modificações para a área fotocatalítica.

Com relação aos defeitos estruturais, quando a HAP sintetizada não apresenta defeitos estequiométricos ($\text{Ca/P} = 1,67$), observa-se um caráter isolante; de fato, alguns relatos da literatura evidenciam que HAP monofásicas

podem apresentar um valor de gap maior que 6 eV, correspondente a materiais isolantes (TSUKADA et al., 2011; DUBEY et al., 2013). Devido a isso, hidroxiapatitas com perfis monofásicos possuem uma atividade fotocatalítica baixa/nula. No entanto, a presença de defeitos ou dopantes, pode alterar os níveis eletrônicos e levar a uma diminuição no valor do gap, possibilitando que o material se comporte como um fotocatalisador (PICCIRILLO et al., 2017).

Em concordância com esse entendimento, Liu e colaboradores (2016) afirmam que quando comparada com fotocatalisadores de óxidos metálicos, as propriedades fotocatalíticas da HAP são ligeiramente baixas, o que corrobora com o entendimento da necessidade de modificação de sua estrutura.

Frente a essa situação, Salhi e colaboradores (2015), modificaram a estrutura da HAP, com o titânio em três proporções (3, 6 e 11 % em massa) utilizando o isopropóxido de titânio, e aplicaram os materiais resultantes na fotodegradação do corante azul de metileno. Os materiais modificados exibiram taxas mais elevada, sendo que após o mesmo tempo de exposição à irradiação, os rendimentos de descoloração atingiram 77%, 83% e 93% para os materiais com 3%, 6% e 11% em massa do Titânio, respectivamente.

Investigações da modificação estrutural da HAP com diferentes elementos químicos (vanádio, tungstênio, níquel, ferro, cromo, cobre e zinco) e posterior aplicação como catalisadores heterogêneos, sob radiação ultravioleta e solar, na fotodegradação de poluentes emergentes, como o agrotóxico Connect® e o corante Índigo Carmim revelam que, ao final do processo de degradação, as modificações estruturais proporcionaram uma elevação no potencial de fotodegradação, dos poluentes analisados, chegando a uma taxa de 100% de fotodegradação, em 1 hora de irradiação, quando utilizados os materiais modificados com vanádio e tungstênio, com radiação ultravioleta e 20 horas com radiação solar (LINDINO et al., 2016).

Diferentemente desses autores, Liu e colaboradores (2014) realizaram a modificação estrutural da HAP utilizando o ferro (III), para a fotodegradação do corante Rodamina B. A partir dos ensaios, os autores observaram que a modificação da HAP proporciona uma taxa de descoloração de 44,2%, após irradiação por 240 min. Ainda segundo os autores, afim de melhorar este

sistema, foi adicionado a ele uma pequena quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), afim de inibir a recombinação dos pares elétron-buraco. Devido a esta adição, a taxa de degradação do corante foi elevada para 86% sob as mesmas condições de irradiação de 240 min.

O desempenho fotocatalítico da HAP dopada com Ti foi avaliado após a adição de um segundo dopante, o Cu^{2+} , na matriz modificada HAP: Ti. De acordo com os autores a decomposição do acetaldeído, sob irradiação UV, foi aumentada cerca de três vezes em comparação com a hidroxiapatita dopada com titânio (NISHIKAWA et al.,2013).

Outra classe de materiais passíveis de modificações estruturais que tem sido bastante estudada nas últimas décadas está inserida no grupo dos compostos lamelares que serão descritos a seguir.

3.4. Compostos Lamelares

Em seu trabalho, Bizeto e colaboradores (2003) definem compostos lamelares como as espécies bidimensionalmente organizadas, onde as dimensões dos poros podem adaptar-se às proporções de uma espécie convidada, caracterizando uma estrutura de poros flexíveis. Tais materiais, são formados pelo empilhamento de várias camadas ou lamelas ao longo de um dos eixos cristalográficos como mostrados na Figura 2 abaixo.

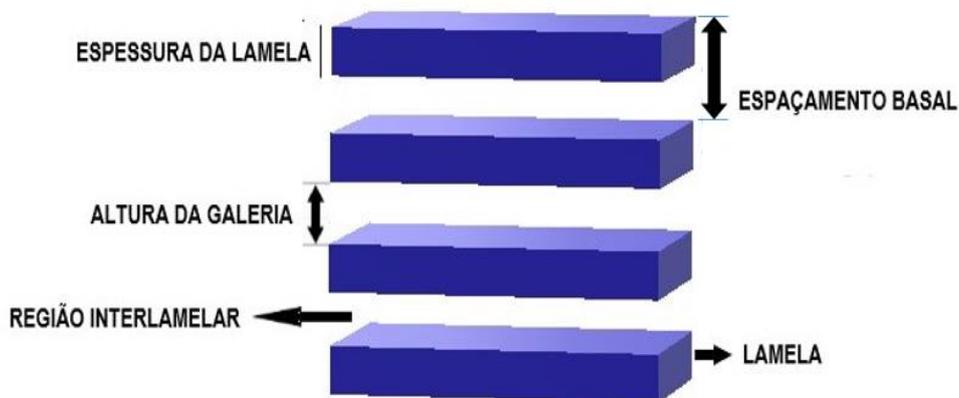


Figura 2 - Esquema estrutural de um sólido lamelar.

As lamelas são formadas por átomos que interagem entre si através de ligações químicas, enquanto a interação entre átomos de lamelas adjacentes pode ser através de forças físicas, como as de van der Waals. Uma única camada pode ser chamada de lamela, folha ou placa e o empilhamento dessas camadas dá origem à região interlamelar (CONSTANTINO et al.,1998).

De forma geral um sistema lamelar pode ser classificado de duas maneiras distintas, ao se levar em conta o parâmetro da carga elétrica desse material: a primeira refere-se a compostos cujas lamelas não possuem cargas elétricas, sendo designados neutros, estes por sua vez se subdividem em isolantes e condutores. Tal diferenciação é feita pelo motivo dos sólidos condutores possibilitarem o ganho de elétrons da espécie convidada, como exemplo, durante uma reação de intercalação dando origem a cargas lamelares.

A segunda classificação aborda os compostos que apresentam carga elétrica lamelar, que também se subdividem em sólidos lamelares aniônicos, onde a carga da lamela é positiva e a região interlamelar encontra-se ocupada por ânions, que proporcionam sua eletroneutralidade e sólidos lamelares catiônicos que contem cátions na sua região interlamelar (BIZETO et al.,2003).

Na Figura 3 são representados esquematicamente três exemplos de representantes de cada um dos tipos de compostos lamelares, em relação a sua carga elétrica.



Figura 3 - Representação esquemática de sólidos lamelares e suas cargas

Especial atenção dada a pesquisas voltadas para materiais lamelares está contida no fato da capacidade que os mesmos têm de incorporar uma grande diversidade de espécies “convidadas” orgânicas/inorgânicas no espaço interlamelar (BIZETO et al.,2009). A interação estabelecida entre hospedeiro-convidado produz materiais com novas propriedades químicas, físicas e óticas, que podem ser aplicadas como catalisadores heterogêneos, sensores, dispositivos óticos, peneiras moleculares entre outras aplicações (SHIGUIHARA et al.,2010; DUARTE et al.,2014).

Dessa maneira, pertencente a classe dos materiais bidimensionais, os niobatos lamelares vem sendo alvo de inúmeras pesquisas voltadas a aplicações que estão ligadas à sua estrutura como descritas a seguir.

3.4.1. Niobatos Lamelares

Como exemplos dessa classe podem ser citados a perovskita lamelar – $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, o triniobato de potássio – KNb_3O_8 e o hexaniobato – $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, esquematicamente representados na Figura 4. Tais compartilhamentos conferem a estes niobatos regiões lamelares que são carregadas negativamente, sendo o espaço interlamelar ocupado por cátions (BIZETO et al.,2009).

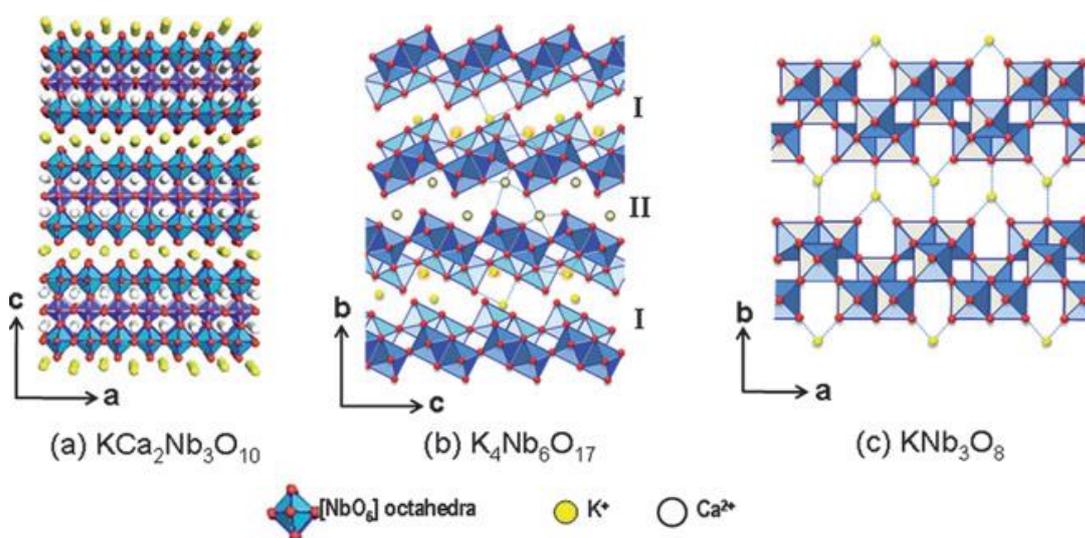


Figura 4 - Estruturas de diferentes niobatos lamelares adaptado de (BIZETO et al.,2009).

De acordo com Shiguihara e colaboradores (2010), que realizaram estudos do processo de intercalação e esfoliação de niobatos lamelares, as estruturas desses compostos estão organizadas em camadas e são compostas por unidades de octaedros distorcidos $[\text{NbO}_6]$, que podem estar ligados pelos vértices e/ou pelas arestas.

Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura relatando a investigação e aplicação dos niobatos lamelares. Em sua pesquisa, Honório e colaboradores (2014) estudaram o sistema do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e derivados que apresenta estrutura ortorrômbica (grupo espacial P_{2212}), como catalisadores na fotodescoloração do corante Amarelo Remazol Ouro (RNL).

Bizeto e colaboradores (2010) ressaltam que o niobato lamelar com fórmula geral $\text{A}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, pode ser representado por metais como Rb^+ , K^+ ou Cs^+ nos compostos de $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, respectivamente. Sua estrutura é formada por lamelas carregadas negativamente, constituídas de cadeias duplas de octaedros distorcidos NbO_6 , compartilhando vértices e arestas. Existem dois grupos de octaedros: os altamente distorcidos, nos quais as distorções das ligações Nb-O tendem ao direcionamento para o interior das lamelas, e os levemente distorcidos que ocorrem no interior da estrutura lamelar (HONORIO et al.,2014).

3.4.1.1. Triniobato Lamelar- KNb_3O_8

O triniobato de potássio KNb_3O_8 representado na Figura 5, é um material lamelar que tem sua forma cristalina ortorrômbica pertencente ao grupo *Amam*, cuja estrutura é formada por cadeias de octaedros $[\text{NbO}_6]$, que compartilham arestas e vértices alternadamente. Sua região lamelar é preenchida por íons K^+ , que conferem o balanço eletrostático do material (RUI et al.,2017) e (LIU et al.,2016).

Por possuir essa estrutura lamelar única, o triniobato de potássio pode trocar seus íons por outros cátions simples, complexos metálicos ou até mesmo

íons orgânicos (KUDO et al.,1996) ;(CONSTANTINO et al.,1998) e (NAKATO et al.,2004).

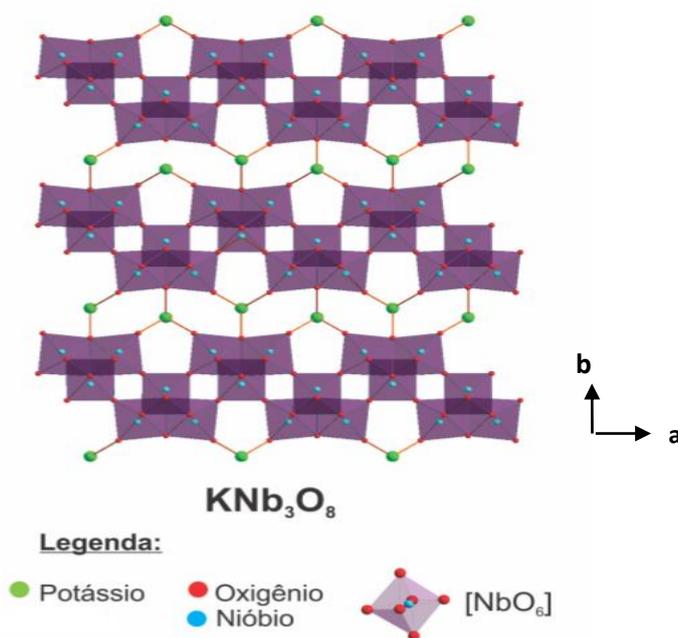


Figura 5 - Esquema estrutural do KNb₃O₈ sob perspectiva ao longo do eixo c adaptado de (DUARTE, 2014).

Com respeito a sua síntese, o KNb₃O₈ tem sido obtido por uma série de rotas diferenciadas segundo a literatura. Dentre os diferentes métodos estudados, pode ser citado o método do estado sólido, utilizado por Zhang e colaboradores (2006) que sintetizaram o triniobato através da mistura estequiométrica de Nb₂O₅ e K₂CO₃, em cadinho de alumina, a 900°C por 2h.

Outro trabalho que também utilizou o método do estado sólido com quantidades estequiométricas de Nb₂O₅ variando apenas o precursor de potássio (KNO₃) foi o de Hou e colaboradores (2005). Na literatura é possível encontrar algumas derivações desse método, como por exemplo o método do sal fundido (LI et al.,2009; ZHAN et al.,2010; YU et al.,2013) e o método do estado sólido assistido por micro-ondas (YANG et al.,2005).

Difundido entre as pesquisas, o método dos precursores poliméricos desenvolvido por Pechini, em 1967 está baseado na quelação de cátions metálicos, que reagem com ácido cítrico formando complexos estáveis. Em

seguida é adicionado etileno glicol, ocorrendo assim uma reação de poliesterificação, dando como produto uma rede rígida, na forma de uma resina polimérica orgânica, bastante ramificado com cátions distribuídos de forma homogênea (SILVA et al.,2014).

Como vantagens desse método pode-se citar a elevada homogeneidade química, controle da estequiometria, baixo custo, uma vez que os reagentes usados em grandes quantidades são relativamente baratos, e uma boa reprodutibilidade. Entretanto, há grande perda de massa, formação de fases secundárias e aglomerados (LEAL et al., 2006).

Com relação às propriedades encontradas na literatura para este composto lamelar foram desenvolvidos estudos voltados para compreensão da performance luminescente de compostos hospedeiros e convidados baseados em óxidos lamelares que permitem a troca de seus íons interlamelares tal como o KNb_3O_8 e o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. (KUDO et al.,1998). Este estudo mostrou que o triniobato de potássio exibiu luminescência azul em torno de 420-450 nm, quando intercalado com íons Eu^{3+} , através da análise de seus espectros de excitação e emissão, na temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (CONSTANTINO et al.,1998).

Pode-se encontrar trabalhos na literatura referente à propriedade fotocatalítica utilizando o triniobato na degradação do ácido vermelho G, sob radiação UV. Para fins comparativos, o TiO_2 foi utilizado na mesma reação de degradação. Observou-se que embora as áreas superficiais do triniobato fossem menores que a do dióxido de titânio, a atividade fotocatalítica do KNbO_3 foi superior à do TiO_2 (ZHANG et al.,2007).

Trabalho relatando uma boa atividade de fotodegradação de compostos como a Rodamina B (RhB), sob irradiação de luz visível, com o catalisador $\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$ reforça a potencial utilização deste material como fotocatalisador (LI et al.,2011).

Outra propriedade que vem fazendo com que o KNb_3O_8 ganhe destaque está relacionada com a sua estrutura em camadas que por sua vez pode sofrer

esfoliação por meio de reações iônicas (YANG et al.,2009; ZAREI-CHALESHTORI et al.,2013; LI et al.,2008).

3.5. Esfoliação de compostos lamelares

A capacidade esfoliante concernente aos sólidos lamelares fizeram com que os mesmos fossem redescobertos para novas pesquisas em condições experimentais controladas (LAGADIC et al.,1997), gerando partículas que são consideradas uma nova classe de nanomateriais baseada em nanofolhas desse cristal.

Segundo Bortolli, Perotti e Constantino (2012), a esfoliação completa destes materiais produz estruturas cristalinas 2D unilamelares, com fina espessura. Estas espécies esfoliadas podem ser utilizadas como blocos de construção de diversas estruturas.

Devido às suas características e propriedades morfológicas únicas, essas nanofolhas podem ser usadas como blocos de construção para nanomateriais com propriedades inovadoras que podem ser empregadas para confecção de filmes finos, estruturas híbridas, sensores e outras matérias (BIZETO et al.,2009).

Com relação a separação de um cristal em camadas, o processo ocorre quando o espaçamento interlamelar aumenta até o colapso total da estrutura em camadas individuais, podendo ser realizada por dois métodos gerais baseados em forças químicas ou mecânicas (JACOBSON et al.,1996).

A esfoliação química depende da composição e propriedades químicas das camadas e também das forças de interação que mantêm o arranjo empilhado do cristal lamelar. Em uma combinação adequada de composição entre camadas e solvente, as camadas podem se separar em folhas únicas, às vezes com o auxílio de uma força de cisalhamento fraca de um agitador mecânico. Em materiais em camadas com baixa densidade de carga da camada, esse fenômeno é frequentemente observado de forma espontânea como em

algumas argilas esmectitas como a montmorilonita, que esfolia em folhas soltas quando dispersas em suspensões diluídas em água (LAGALY et al.,2006).

A descrição detalhada de um processo de esfoliação química pode ser dividida em três principais etapas: (i) processos de interface que ocorrem entre superfícies de camadas e solventes, que incluem a formação de dupla camada elétrica, osmose, difusão de íons, efeitos capilares e outros; (ii) perturbação agregada e separação de camadas; (iii) dispersão estabilização (KISSA et al.,1999).

Nesse contexto, vários trabalhos podem ser encontrados na literatura fazendo menção a aplicações e propriedades de materiais bidimensionais esfoliados, por exemplo, (HUANG et al.,2013; CHOWALLA et al.,2013 e WANG et al., 2012) investigaram as propriedades de compostos lamelares 2D de dicalcogenetos pertencentes a classe lamelar de van der Waals, que tem sido bastante explorada e constataram que depois da esfoliação desse material as nanofolhas exibem propriedades atrativas para uso em nanoeletrônica, optoeletrônica, catálise, etc.

No trabalho de Suzuki e colaboradores (2012) a fotocatalise foi empregada com o KNb_3O_8 para a degradação de filmes finos orgânicos. Em sua pesquisa o niobato foi esfoliado para a obtenção de nanofolhas NbO_x que se mostraram ideais para uso como fotocatalisadores.

Recentes estudos teóricos e experimentais demonstraram que nanofolhas a base de óxidos de Nb ou Ti atuam como nanoblocos dielétricos com alta constante dielétrica (OSADA et al.,2012; AKATSUKA et al.,2009).

Já Wang e colaboradores (2018) sintetizaram e investigaram nanofolhas ultrafinas obtidas através da esfoliação de hidróxidos duplos em camadas, identificando-os como potenciais catalisadores de metais não nobres para a oxidação aeróbica de álcoois.

Sendo assim, muitos materiais têm suas aplicações voltadas na correção de problemas como o descarte indevido de corantes de forma geral no meio ambiente gerando danos que serão discutidos na sessão seguinte.

3.6. Corantes e seus problemas ambientais

Os corantes são substâncias orgânicas, naturais ou sintéticas, que se fixam em escala molecular, conferindo cor a vários tipos substratos (BRAMMER et al., 2015), tais como: alimentos, cosméticos, plásticos, substratos têxteis, entre outros. Em alusão aos corantes têxteis, sua estrutura apresenta dois grupos fundamentais, os auxocromos e os cromóforos, sendo o primeiro responsável pela fixação do corante à fibra têxtil, e o segundo responsável pela coloração da substância, devido à absorção de parte da energia luminosa (MINIAI et al, 2012; BHATNAGAR et al, 2010).

Um ponto importante que precisa ser destacado, é que o desenvolvimento industrial associado ao crescimento populacional de forma acentuada resultou no lançamento de vários poluentes nos ambientes aquáticos nos últimos anos, deixando um seu registro negativo na sociedade ambiental (AIROLDI et al, 2011; SHARMA et al, 2009; SEFFEN et al, 2009). A exemplo das indústrias têxteis, que descarregam vários corantes nos rios sem tratamento adequado (CARVAJAL GRAGERA et al, 2011; CHENG et al, 2012), o que é um risco devido ao seu teor de cor e componentes tóxicos (DELLAMATRICE et al.,2017, PANDEY et al., 2018; KHEMILA et al., 2018; GADE et al.,2018;), que podem formar complexos com metais que estão dissolvidos na água provocando a microtoxicidade aos peixes e aos outros organismos aquáticos (VIANA, 2010).

É importante destacar que os efeitos indesejáveis destes compostos não se limitam ao meio ambiente, mas podem afetar o ser humano, causando graves problemas à saúde, como disfunção renal, no sistema reprodutivo, no fígado, no cérebro e no sistema nervoso central (YAGUB et al., 2014; SALLEN et al, 2011;). Portanto, o tratamento de efluente antes da sua descarga nos ambientes aquáticos é extremamente necessário (SILVA et al, 2012).

O desafio reside no fato que a remoção destas substâncias não é algo fácil (SHEN et al., 2011), pois são moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis à luz, ao calor e a agentes oxidantes (KEYHANIAN et al., 2011; MITTAL et al., 2008), além de possuírem em sua estrutura anéis aromáticos, responsáveis pela mutagenicidade (BRUSCHWEILER et al.,2017) e

carcinogenicidade (BALAKRISHNAN et al.,2016; (MITTAL et al., 2010) destas substâncias.

Desta forma, os métodos de tratamentos convencionais não são os mais indicados para a remoção dessas substâncias, necessitando então de processos mais sofisticados para esse tipo de tratamento, a exemplo dos processos oxidativos avançados (POAs).

3.6.1. Processos oxidativos avançados (POAS)

Entre as tecnologias de tratamento de água conhecidas, os processos avançados de oxidação (POAs) apresentam grande potencial para o tratamento de uma ampla gama de contaminantes, envolvendo a geração *in-situ* de espécies altamente reativas de oxigênio, com baixa seletividade, tais como radicais hidroxila (HO•), H₂O₂, O₃ e radicais ânion superóxido (O₂^{•-}), fornecendo vias de mineralização completa a CO₂, H₂O e íons ou ácidos inorgânicos (DALRYMPLE et al.,2007).

Os processos oxidativos avançados são comumente classificados em dois grandes grupos, dependendo de seus métodos de ativação, fotoquímicos e térmicos (não fotoquímicos). Exemplos incluem ozonização, Fenton, foto-Fenton, fotocatalise, radiação, sonólise e oxidação eletroquímica (KANAKARAJU et al.,2018). São, dessa forma, categorizados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a presença ou ausência de catalisadores em estado sólido, além da presença ou não de irradiação (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

A Tabela 1, apresenta o potencial de redução dos principais agentes oxidantes :

Tabela 1 -Principais agentes oxidantes (FONTE: Adpt. PERA-TITUS, et al, 2004).

Agente Oxidante	Potencial de Redução (eV)
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Cloro	1,49
H₂O₂	1,78
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57

A ferramenta baseada nos POAs que será empregada e descrita mais detalhadamente nesse trabalho será a fotocatalise.

3.6.1.1. Fotocatálise heterogênea

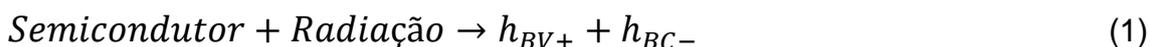
A fotocatalise baseia-se na absorção de fótons por semicondutores, que promovem a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétrons-buracos, que por sua vez desencadeiam uma sequencia de reações redox (LU et al., 2016); (YANG et., 2016) e (HISATOMI et al., 2014).

Nós ultimos anos, as pesquisas que envolvem este processo estão se tornando cada vez mais promissoras para a remoção de contaminantes orgânicos em meios aquáticos. Devido à sua versatilidade, os materiais aplicados neste tipo de processo catalítico, podem ser diretamente suspensos na solução, ou imobilizados sobre um suporte (DÍEZ et al., 2018).

A fotodegradação pode ser regida por dois tipos de mecanismos para os processos oxidativos avançados que são conhecidos como diretos e indiretos. O direto pode ser explicado na adsorção da molécula do corante na superfície do

catalisador formando um estado reativo responsável pela oxidação direta (SERPONE E EMELIE, 2002).

Já o mecanismo indireto, ocorre através da irradiação de fótons de energia igual ou superior à energia de *band gap*, desse modo, ocorre à excitação eletrônica, levando o elétron da BV para a BC, ocorrendo a formação do par elétron/buraco. A Equação 1 representa este processo.



O par gerado pode recombinar-se ou migrar para a superfície do catalisador, onde pode sofrer recombinação externa ou fazer parte de reações de oxirredução, com absorção de H₂O OH⁻, O₂ (TEIXEIRA E JARDIM, 2004; MATTHEWS, 1984; AL-EKABI E SERPONE, 1988), conforme mostra as Equações 2 e 3 a seguir:

Reação entre o buraco e a água adsorvida:



Reação entre o buraco com o OH⁻ presente na superfície do catalisador:



Além destas duas reações, outros compostos reativos também são gerados, segundo as reações mostradas a seguir (Equações 4 a 8). Na presença de oxigênio molecular (O₂) e água, quem recebe os elétrons normalmente é o oxigênio. Este então é reduzido ao radical superóxido ⁻O₂ (4) ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidroperóxido ⁻OOH (5). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o H₂O₂ ou ⁻OH.





A representação esquemática deste processo envolvendo um semicondutor é apresentada na Figura 6:

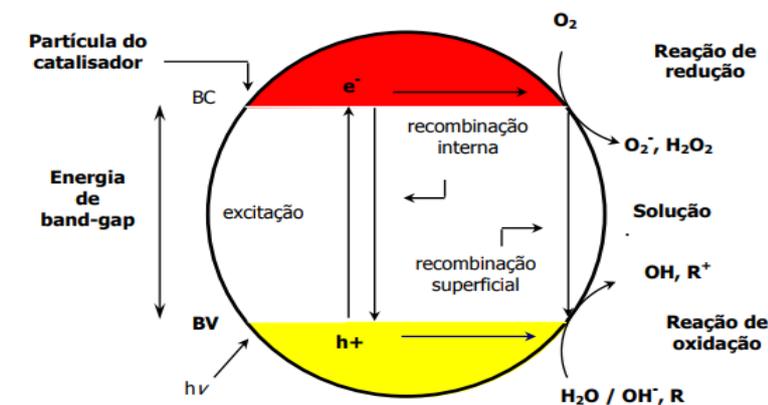


Figura 6 - Esquema simplificado da fotoativação do catalisador e do conjunto de reações envolvidas (FONTE: adaptado de Medeiros, R.B, et al 2018).

3.6.1.2. Variáveis influenciadoras na fotocatalise heterogênea

Certos parâmetros experimentais podem interferir na reação de fotocatalise, entre eles, o pH reacional, a concentração do corante, a massa de catalisador e a presença de aditivos.

- Efeito do pH: o pH tem influência direta na superfície do catalisador, afetando a carga das partículas, o tamanho e as posições das bandas de valência e condução, assim como, o comportamento do corante (TEIXEIRA, et al, 2004). No caso do RNL, este corante possui três pKas (3, 3,5 e 6). Estes valores influenciam diretamente o comportamento do corante neste intervalo de pH (TEIXEIRA, 2011).
- Efeito da massa do catalisador: A massa tem influência no processo de degradação, pois, se for usada uma massa grande, o fator da turbidez se faz presente, dificultando a entrada da radiação, com isso a atividade é diminuída (WANG, et al, 2008; MEHTA et al, 2011).
- Concentração do corante: A concentração do corante também é um fator, tendo em vista que a degradação diminui com o aumento da concentração do corante. Mantendo-se a invariável a massa do catalisador, o aumento da concentração

do corante aumenta o número de substâncias orgânicas que poderão ser adsorvidas no catalisador (RAUF, et al, 2009). Tendo em vista o exposto, uma menor quantidade de fótons estará livre para alcançar a superfície do catalisador e assim, menos $\bullet\text{OH}$ são gerados.

- Presença de aditivos: O uso de aditivos é um fator importante no que tange a atividade fotocatalítica, sabe-se que adicionar ao meio reacional, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que é um forte agente oxidante, acelera o processo de formação de radicais hidroxilas, aumentando a atividade do sistema (TEIXEIRA, 2002).

4. METODOLOGIA

Nessa sessão serão detalhados todos os reagentes utilizados bem como cada procedimento experimental e técnicas de caracterização empregadas.

4.1. Reagentes químicos

Para preparação de todos os materiais foram utilizados os reagentes listados na Tabela 2, sem purificação prévia:

Tabela 2 - Reagentes empregados no processo de síntese de todos os materiais.

Reagente	Fórmula química	Fabricante
Hidrogenofosfato de diamônio	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Merck
Cloreto de cálcio	CaCl_2	Sigma Aldrich
Oxalato amoniacal de nióbio	$(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3].3\text{H}_2\text{O})$	CBMM
Pentacloreto de nióbio	Nb_2Cl_5	CBMM
Corante Amarelo Ouro Remazol-RNL	$\text{C}_{20}\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_3.2\text{Na}$	DysterLtda
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7.\text{H}_2\text{O}$	Cargill
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec
Nitrato de potássio	KNO_3	Merck
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec
Nitrato de prata	AgNO_3	Merck
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
Hidróxido de Tetrabutilamônio	$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}.30(\text{H}_2\text{O})$	Sigma Aldrich
Hidróxido de Amônio	NaOH	Vetec

4.2. Síntese da Hidroxiapatita pelo método de co-precipitação

A síntese da HAP foi realizada partindo-se de soluções aquosas do hidrogenofosfato de diamônio ($0,09 \text{ mol L}^{-1}$) e cloreto de cálcio ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$), que foram adicionadas simultaneamente, sob agitação e temperatura ambiente (SADAT-SHOJAI et al., 2013; AMER et al., 2013), a 1,5 L de uma solução $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH com $\text{pH}=10$.

Após a completa adição dessas soluções, o precipitado branco formado foi mantido sob agitação a 100 rpm, à temperatura ambiente, por 24h. Em seguida, o sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até teste de cloreto negativo, realizado com solução de nitrato de prata. Posteriormente, o produto obtido foi seco a $373 \pm 10 \text{ K}$, em estufa, por 24h. A representação esquemática deste processo de síntese, pode ser observada na Figura 7.

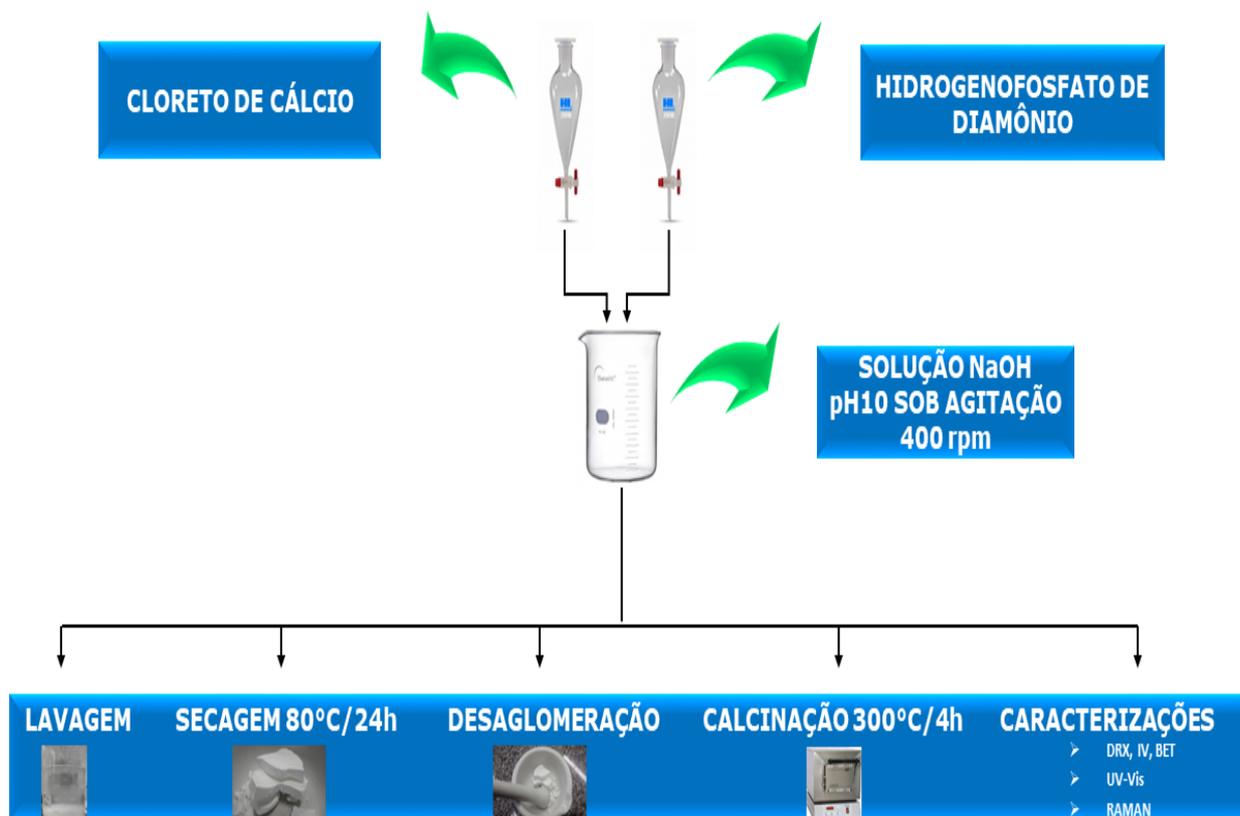


Figura 7 - Fluxograma da síntese da hidroxiapatita pura pelo método de co-precipitação.

4.3. Síntese da Hidroxiapatita modificada com nióbio pelo método de co-precipitação.

A síntese da HAP modificada com nióbio, Figura 8, foi realizada de forma similar ao método descrito para a obtenção da hidroxiapatita pura, onde a diferença entre eles se deu pela variação dos precursores de nióbio, utilizando-se o oxalato amoniacal de nióbio e o pentacloreto de nióbio (este dissolvido em etanol). As porcentagens mássicas do metal adicionadas no sistema para modificação estrutural da HAP, foram de 1, 3, 5, 7, 10, 20 e 30% para ambos precursores metálicos. Os sistemas foram nomeados como HAP-NbCl₅ e HAP-OANb. A figura abaixo traz esquematicamente o passo a passo das reações:

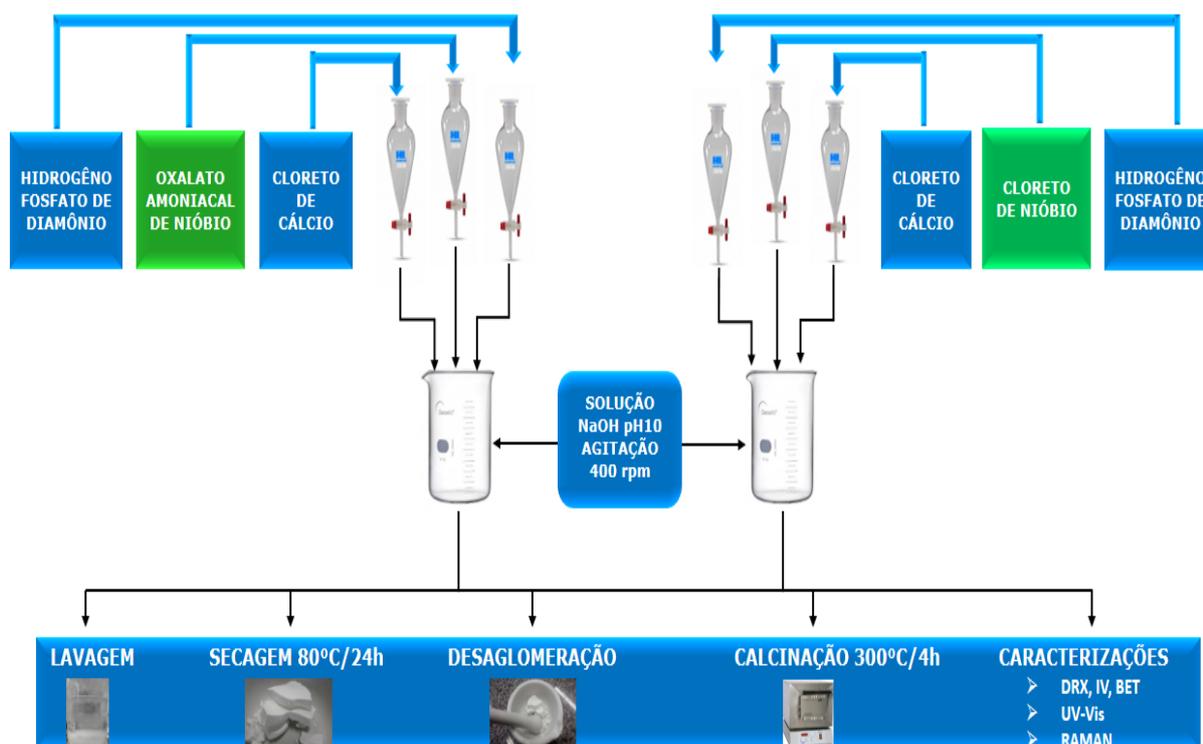


Figura 8 – Fluxograma da síntese das hidroxiapatitas modificadas com Nióbio.

A seguir na tabela 3 estão quantificadas as massas de cada reagente utilizado tanto para a síntese da HAP pura como modificada para os dois precursores de nióbio.

Tabela 3 – Massas dos reagentes para os sólidos sintetizados por co-precipitação:

AMOSTRA	CaCl₂.H₂O	(NH₄)₂HPO₄	OANB	NbCl₅
HAP	7,269	3,9089	-	-
HAP-1%- NbCl₅	7,203	3,9089	-	0,134
HAP-3%- NbCl₅	7,056	3,9089	-	0,405
HAP-5%- NbCl₅	6,895	3,9089	-	0,648
HAP-7%- NbCl₅	6,824	3,9089	-	0,945
HAP-10%- NbCl₅	6,617	3,9089	-	1,349
HAP-20%- NbCl₅	5,879	3,9089	-	2,698
HAP-30%-NbCl₅	5,143	3,9089	-	4,049
HAP-1%- OANb	7,203	3,9089	0,175	-
HAP-3%-OANb	7,056	3,9089	0,526	-
HAP-5%-OANb	6,895	3,9089	0,878	-
HAP-7%-OANb	6,824	3,9089	1,228	-
HAP-10%-OANb	6,617	3,9089	1,752	-
HAP-20%-OANb	5,879	3,9089	3,504	-
HAP-30%-OANb	5,143	3,9089	5,256	-

Adiante é apresenta a tabela 4 contendo os rendimentos dos sólidos obtidos pelo método de co-precipitação para os sistemas de HAP pura, HAP-OANb e HAP-NbCl₅.

Tabela 4 - Rendimentos da síntese por co-precipitação dos sistemas HAP, HAP-OANb e HAP-NbCl₅.

Amostra	Q.Teórico (g)	Q.Exp (g)	Rendimento(%)
HAP Pura	5	4,90	98
HAP-1%-OANb	5	4,85	97
HAP-3%-OANb	5	4,72	94
HAP-5%-OANb	5	4,93	98
HAP-7%-OANb	5	4,81	96
HAP-10%-OANb	5	4,40	88
HAP-20%-OANb	5	4,55	91
HAP-30%-OANb	5	4,57	91
HAP-1%-NbCl₅	5	4,86	97
HAP-3%-NbCl₅	5	4,80	96
HAP-5%-NbCl₅	5	4,88	97
HAP-7%-NbCl₅	5	4,60	92
HAP-10%-NbCl₅	5	4,20	88
HAP-20%-NbCl₅	5	3,80	76
HAP-30%-NbCl₅	5	3,37	67

De acordo os valores da tabela acima, é possível notar que na maioria das amostras tem-se rendimentos acima de 80% comprovando a eficácia do método de síntese.

4.4. Síntese do KNb_3O_8 pelo método Pechini

Para a realização da síntese foi utilizado o oxalato amoniacal de nióbio e nitrato de potássio, como precursores destes metais. Em seguida foram dissolvidos separadamente os respectivos citratos de cada sal sob agitação, até a completa dissolução deles. Em seguida o pH da solução foi corrigido para 4, com hidróxido de amônio. Posteriormente a temperatura foi elevada de maneira lenta até atingir 70°C , adicionando-se o Etilenoglicol. A mistura permaneceu em agitação até redução de 30% do volume da solução, obtendo-se um gel viscoso que foi levado a calcinação em 300°C , por 3 horas.

Ao final deste processo, o sólido resultante foi desaglomerado e submetido a um segundo tratamento térmico de 750°C , durante 4 horas. Posteriormente, o material foi caracterizado. A Figura 9 mostra a sequência de etapas desse método:

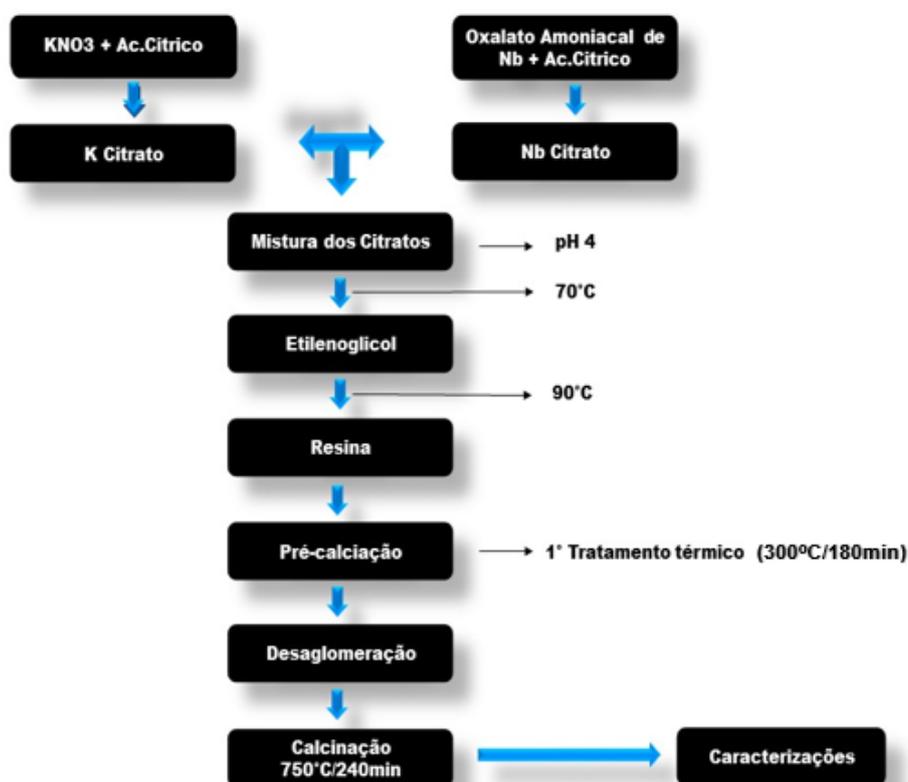


Figura 9 - Fluxograma da síntese do KNb_3O_8

4.4.1. Reação de protonação e esfoliação do KNb_3O_8

Para o processo de protonação, sumarizado na Figura 10, o KNb_3O_8 foi adicionado a um balão volumétrico de fundo chato contendo 9,0 ml de uma solução de ácido nítrico (HNO_3), a 6 mol/L, e mantido em refluxo, com agitação magnética e aquecido a 60°C , em banho de glicerina, por 3 dias. A cada 24 horas de reação renovou-se a solução do ácido. Após o termino deste processo, o sólido obtido foi lavado e centrifugado até que fosse atingido e mantido o pH da água, e por fim, seco a 60°C , e em seguida enviado para as caracterizações.

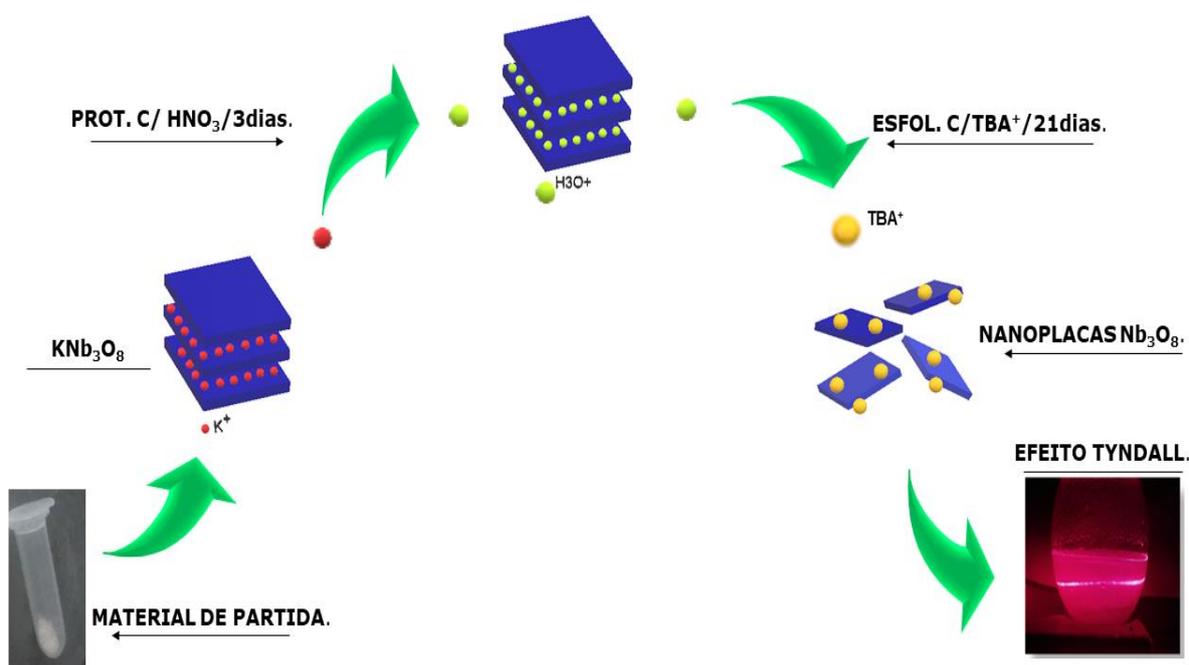


Figura 10 - Esquema da reação de protonação e esfoliação do KNb_3O_8 .

Para esfoliação, foi utilizado o material protonado obtida na etapa anterior. Neste procedimento 0,227 mg do KNb_3O_8 protonado foram suspensos em 120 ml de água destilada contendo 0,6 g de solução 40% de hidróxido de tetrabutilamônio ($\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO} \cdot 30(\text{H}_2\text{O})$) que foi utilizado como um agente espaçador, o cátion TBA^+ por sua vez realiza a completa ou parcial substituição dos prótons na região interlamelar, fazendo com que haja a separação total ou de parte das lamelas. A temperatura da reação foi mantida a 70°C , sob agitação,

durante 21 dias. Após finalização o sistema ficou em repouso por 24 h, afim de promover a decantação do KNb_3O_8 que não foi esfoliado durante o processo.

Após esta etapa, observou-se duas fases, uma sólida que ficou decantada no fundo do balão e uma solução coloidal composta pelas nanofolhas esfoliadas, água e TBA^+ que foi armazenada em frascos de vidro transparentes e submetida ao teste do efeito Tyndall que possibilita a confirmação da presença das nanoplacas em suspensão por meio da refração de um feixe luz quando em contato com as nanoplacas.

4.5. Reação de impregnação da hidroxiapatita com as nanoplacas no triniobato esfoliado

De acordo com o esquema representado na Figura 11, inicialmente pesou-se 250 mg de hidroxiapatita pura, que foi depositada em balão de fundo redondo e adicionou-se ao sólido 10, 20 e 30 ml da solução coloidal contendo as nanoplacas obtidas anteriormente ao final do processo de esfoliação do $\text{HfNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com o auxílio de uma pipeta volumétrica.

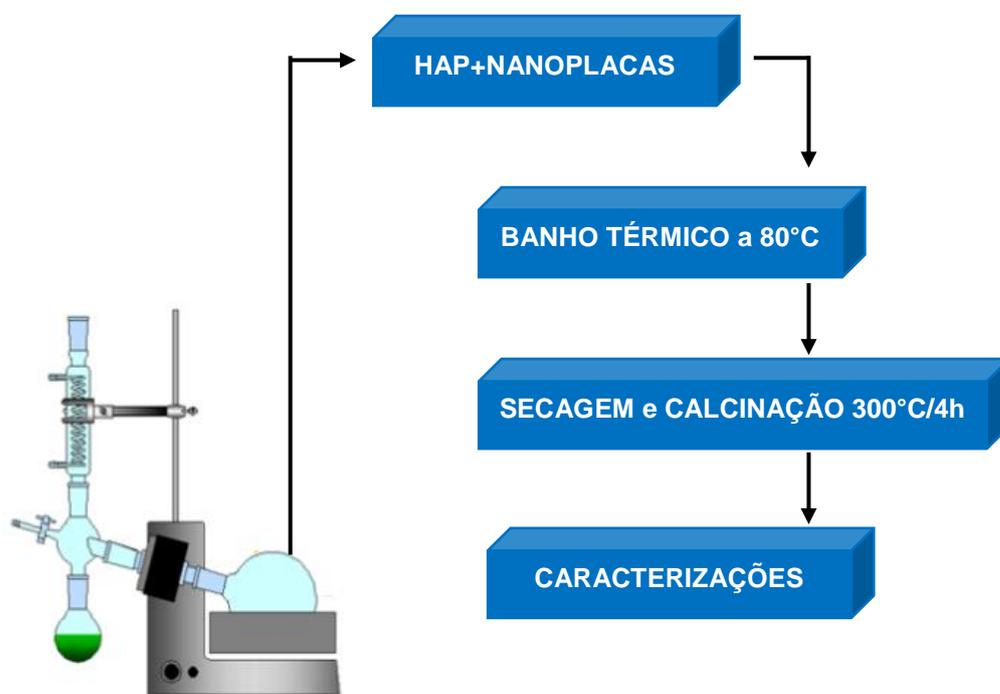


Figura 11 - Sistema de impregnação por via úmida.

Cada fração da mistura foi então levada para o rota-evaporador onde foi realizada a retirada da água a 80°C e conseqüentemente impregnação das nanoplaças sobre a HAP. Posteriormente após a evaporação da água, todos os materiais foram queimados a 300°C/4h e levado para as caracterizações. Os materiais sintetizados apresentaram concentrações nominais de nanofolhas impregnadas correspondentes a 5,4 µg/mg de HAP, 10,7 µg/mg de HAP e 16,1 µg/mg de HAP em massa de nanoplaças.

4.6. Técnicas de Caracterização

As caracterizações de difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção na região do UV-vis foram realizadas nas dependências do NPE-LACOM. As outras caracterizações terão sua origem identificadas na descrição das mesmas.

4.6.1. Difração de raios - X (DRX)

Todos os sólidos sintetizados foram submetidos à análise de difração de raios-X, para avaliação da organização do material a longo alcance, por meio do difratômetro XRD 6000 – Shimadzu. A variação angular (θ) foi de 3 a 80° com as seguintes condições: velocidade = 2,00° min⁻¹, passo = 0,02 °, tubo de raios-X de cobre (Cu), com filtro de níquel, Voltagem = 40 kV, Corrente = 30,0 mA.

4.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21. Para a preparação da pastilha partiu-se de uma relação fixa de massa entre o KBr (100 mg) e amostra (1 mg), sendo a mistura macerada em almofariz de ágata e comprimidas em prensa hidráulica a 80 KN mm⁻². O campo de varredura foi de 4000-400 cm⁻¹. A finalidade desta técnica de espectroscopia vibracional é fornecer dados relevantes para identificação das unidades estruturais, a partir

dos modos vibracionais das ligações químicas presentes na amostra, além da presença de fases secundárias.

4.6.3. Espectroscopia Raman

Esta análise teve o intuito de identificar e analisar os modos vibracionais, avaliando-se a organização dos materiais sintetizados a curto alcance. O equipamento utilizado foi o Renishaw inVia Raman Microscope com laser de 514nm na faixa de 100 a 3200 cm^{-1} .

4.6.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis no estado sólido

As análises de espectroscopia de absorção no UV-VIS foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2550 da Shimadzu, no modo de reflectância difusa, com acessório de integração esférica. As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm.

O modelo de Wood e Tauc (1972) foi empregado para interpretar o espectro UV/Visível de filmes e pós-cerâmicos. Esse modelo divide o espectro em três regiões em relação ao “gap”:

-Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).

-Região B: Região dos valores médios de E.

-Região C: Região dos baixos valores de E.

Normalmente apenas é levado em conta o valor de E_g , do *gap* ótico expresso em eV, a partir dos dados da região A.

$$E\alpha = (E - E_g)\frac{1}{n}$$

Onde:

E = energia

α = absorbância

$E_g = \text{gap ótico}$

$n = \frac{1}{2}$, admitindo um gap direto.

Para a determinação de E_g deve-se partir da equação anterior, que leva a equação:

$$(E\alpha)^n = (E - E_g)$$

Ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ versus E é possível calcular o valor de E_g para encontrar o valor do band gap fazendo-se a extrapolação da reta até o eixo.

4.6.5. Medidas de adsorção/dessorção de N_2 para determinação de área superficial.

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 523 K, por 120 min em um equipamento Belprep II, da BEL Japan Inc, com o intuito de eliminar-se as impurezas adsorvidas na superfície do material, sob fluxo de N_2 (g). As amostras foram analisadas em um equipamento BELSORP II, da BEL Japan Inc. a 77 K, com isotermas de nitrogênio.

Utilizou-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para calcular a área superficial do material sintetizado. As análises foram realizadas no LANANO, no IFPB.

4.6.6. Espectrometria de raio-X por dispersão em energia-EDS

Trata-se de uma técnica analítica empregada na análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Sendo uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio-X, essa técnica se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. As amostras foram analisadas no CERTBIO, na UFCG.

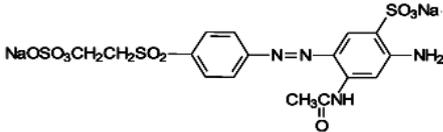
4.7. Aplicação

4.7.1. Testes fotocatalíticos

Corante: Remazol amarelo ouro (RNL)

O corante utilizado para os testes fotocatalíticos foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL), cujas características são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características do Corante RNL.

Características	Corante (RNL)
Fórmula Molecular	$C_{20}H_{22}N_4O_{11}S_3 \cdot 2Na$
Peso Molecular (g/mol)	636
Comprimento de onda Referente ao grupo azo ($\lambda_{\text{máx}}$ - nm)	411
pKa	3; 3,5 e 6
Fórmula estrutural	

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos foram adicionados 100 mL de uma solução (10 ppm) do corante remazol amarelo ouro (RNL), com pH em torno de 6 (pH normal da solução do corante) e 0,0667 g do fotocatalisador. O sistema foi mantido à temperatura ambiente, sob agitação magnética (450 RPM) e radiação luminosa UV-C durante 4 horas. A cada 30 minutos uma alíquota de 5 ml foi retirada, centrifugada para remoção do fotocatalisador e analisada.

Com o intuito de acompanhar o processo de descoloração fotocatalítica, as leituras espectroscópicas das soluções do corante (RNL) foram realizadas no modo transmitância, com água como padrão. Foi monitorada a banda de absorvância localizada em 411 nm, que faz referência ao comprimento de onda da ligação -N=N- (grupo cromóforo azo). O perfil de absorvância dessa banda se altera quando em contato com o catalisador, indicando uma possível descoloração do corante (HONORIO et al.,2014; LIMA et al.,2016; TEIXEIRA et al.,2015).

4.7.1.1. Teste de Fotodescoloração

O sistema utilizado (Figura 12) na fotodescoloração do corante RNL apresenta dimensões de 50 x 50 x 50 cm (A x L x C) e é composto por: dois sistemas de ventilação (um de entrada e outro de saída), 3 fontes de radiação luminosa UV-C ($\lambda = 245\text{nm}$) com 9W de potência cada, um reator de quartzo com capacidade de 150 mL de solução, e um sistema de agitação magnética.

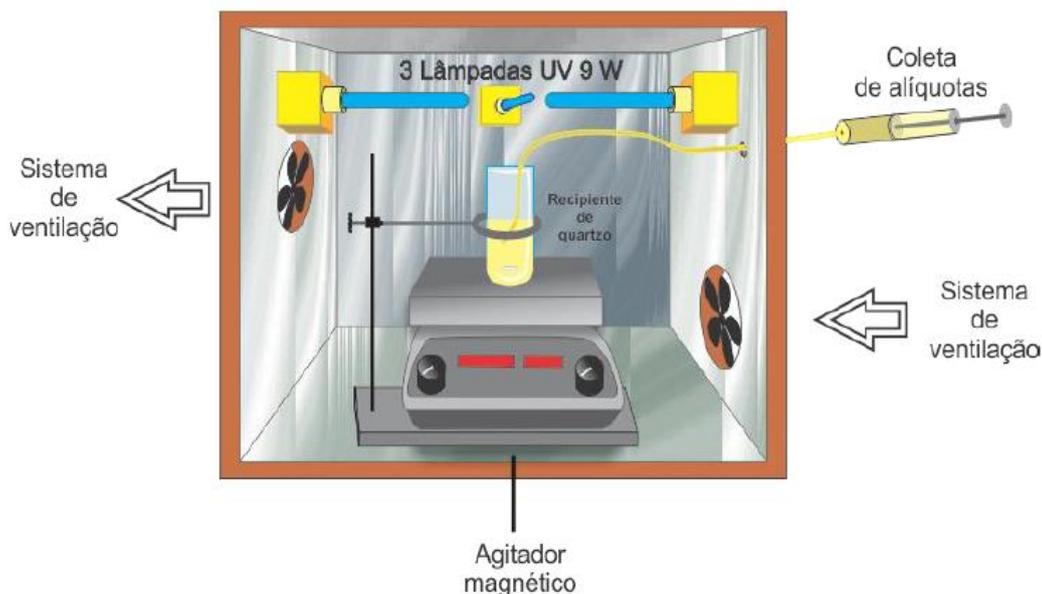


Figura 12 - Representação esquemática do sistema reacional utilizado para os ensaios fotocatalíticos (Fonte: BATISTA et al.,2018).

A temperatura foi monitorada durante todo o tempo da reação não apresentando variações permanecendo em 31°C. O acompanhamento do percentual de descoloração da solução do RNL foi calculado usando a seguinte equação:

$$\text{Descoloração (\%)} = \left(\frac{C_i - C_x}{C_i} \right) \times 100$$

onde: C_i = concentração inicial do corante (mg/L),

C_x = concentração do corante no tempo x de interesse (mg/L).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações referentes aos sistemas de hidroxiapatitas modificadas com diferentes precursores de nióbio. Primeiramente serão apresentados os resultados de caracterização dos sistemas em que o nióbio foi incorporado à estrutura da HAP. Numa segunda etapa serão apresentados os resultados do sistema com a HAP impregnada com as nanoplacas esfoliadas do KNb_3O_8 . As caracterizações referentes a HAP pura e KNb_3O_8 encontram-se no apêndice.

5.1. Sistemas HAP- NbCl_5 e HAP-OANb

5.1.1. Difratomia de raios-X

A Figura 13 apresenta o perfil de difração de raios-X para as diferentes amostras de HAP modificadas com pentacloreto de nióbio. Observa-se a manutenção dos picos do fosfato de cálcio referentes a HAP. Com o aumento da porcentagem mássica do metal pode-se notar a gradativa diminuição dos picos, consequência da perda de cristalinidade com o aumento percentual do nióbio. Este resultado pode ser indicativo que o nióbio está desestruturando significativamente o arranjo cristalino da hidroxiapatita, para teores acima de 7% de metal.

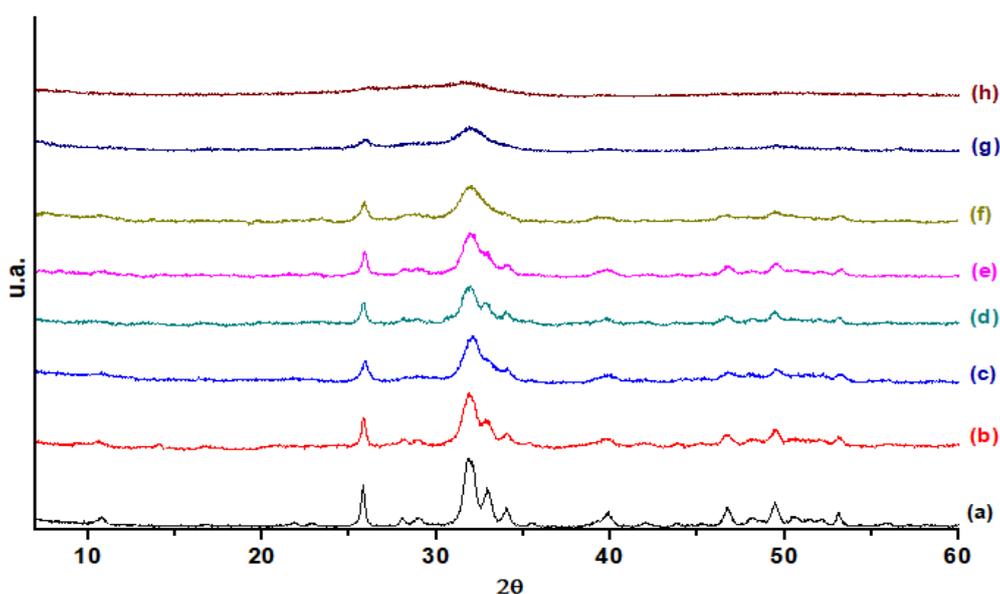


Figura 13 - a) HAP; b) HAP-1%- NbCl_5 ; c) HAP-3%- NbCl_5 ; d) HAP-5%- NbCl_5 ; e) HAP-7%- NbCl_5 ; f) HAP-10%- NbCl_5 ; g) HAP-20%- NbCl_5 e h) HAP-30%- NbCl_5

Nos difratogramas apresentados na Figura 14, pode-se notar o surgimento de picos que não estão associados a fase da HAP, indicando a ocorrência de fase secundária, até mesmo na menor proporção utilizada neste estudo (1%). Observou-se que a intensidade desses picos aumentou de forma diretamente proporcional à quantidade de oxalato de nióbio inserido, com uma diminuição simultânea da intensidade dos picos atribuídos a HAP.

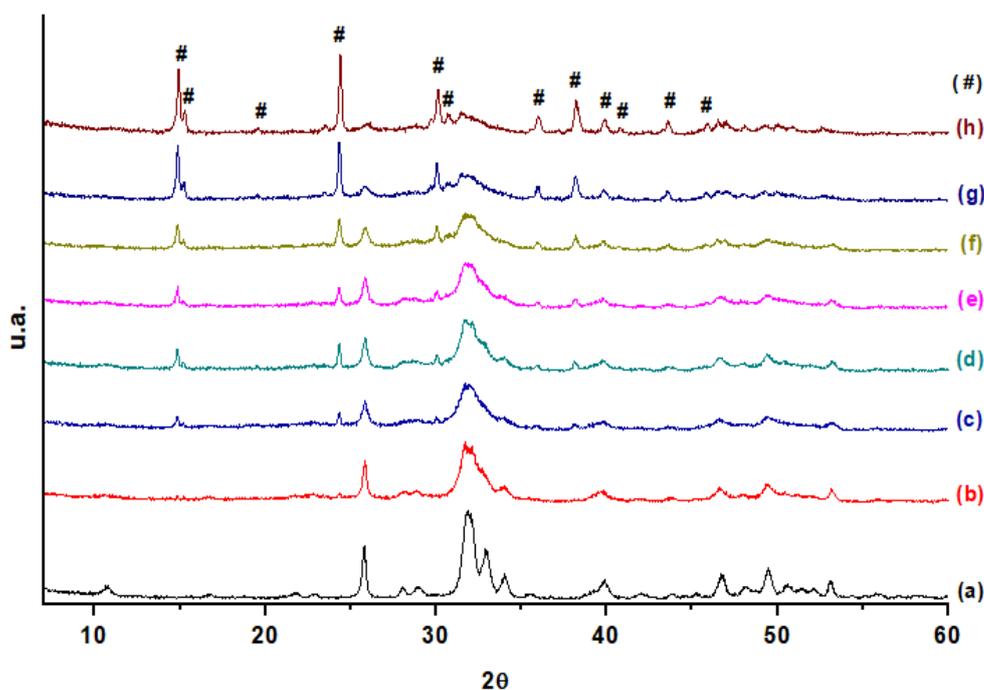


Figura 14 - a) HAP; b) HAP-1%-OANb; c) HAP-3%-OANb; d) HAP-5%-OANb; e) HAP-7%-OANb; f) HAP-10%-OANb; g) HAP-20%-OANb; h) HAP-30%-OANb e #($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

A fase secundária foi identificada como o oxalato de cálcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ICSD 246802) resultante da reação entre o ânion oxalato do precursor OANb e o cálcio presente na solução de preparação da hidroxiapatita (COLAS et al.2013, BURGOS-CARA et al 2017). Para Faria e Lopes (2011) no que diz respeito à síntese, a formação do ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é favorecida quando reagentes a base de oxalato de cálcio e cloreto de cálcio são postos em contato dentro de uma solução alcalina.

Este resultado é diferente, se comparado ao de Carniti e colaboradores (2014), que relatam a incorporação do elemento nióbio, na estrutura cristalina da HAP, através de metodologia de síntese bem semelhante à empregada no presente trabalho, sem formação de fases secundárias.

A comprovação da formação desta fase secundária implicou na certeza da diminuição do cálcio em solução e conseqüentemente, na impossibilidade de formação da estrutura desejada da HAP, conforme evidenciado pela diminuição gradativa dos picos referentes à fase principal, com o aumento do teor de nióbio incorporado na solução de preparo.

5.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

Com o objetivo de avaliar a organização das amostras a curto alcance, foram realizadas análises de espectroscopia na região do IV. Os espectros apresentados na Figura 15 são concernentes aos sistemas modificados com o NbCl_5 . Observa-se claramente que todos os modos vibracionais da HAP pura foram mantidos, não sendo observado a presença de novas bandas. É observado também o enfraquecimento majoritário das bandas de HAP.

De acordo com o que foi relatado por Carniti e colaboradores (2014), observa-se uma redução significativa na banda em 630 cm^{-1} , referente ao modo $\nu(\text{OH})$, devido aos defeitos gerados na estrutura do material pela adição do nióbio, que apresenta uma carga maior que o Ca, exigindo então uma compensação de cargas, a fim de manter a neutralidade elétrica do sistema. De forma análoga a essa redução no $\nu(\text{OH})$, observou-se também uma diminuição das bandas em $1446, 1417$ e 875 cm^{-1} atribuídas a presença de carbonato.

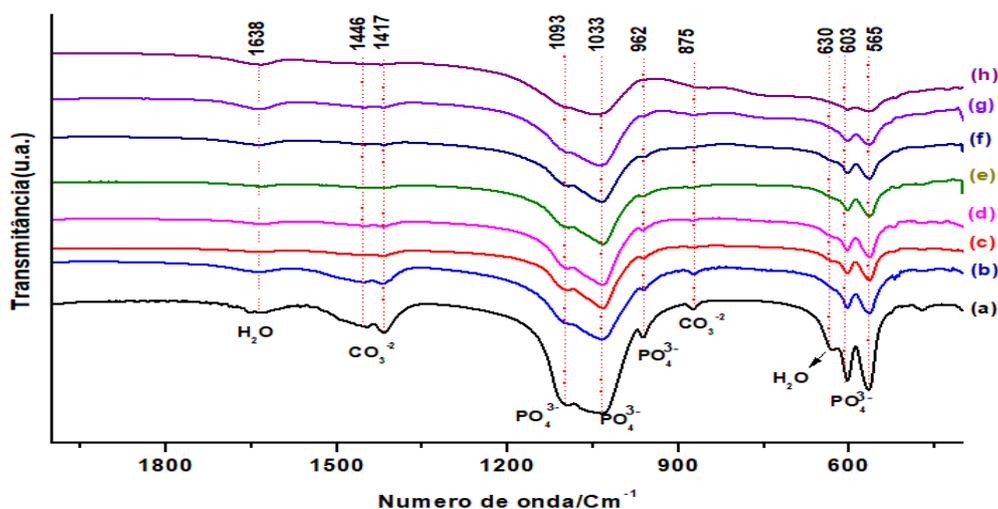


Figura 15 - a) HAP; b) HAP-1%- NbCl_5 ; c) HAP-3%- NbCl_5 ; d) HAP-5%- NbCl_5 ; e) HAP-7%- NbCl_5 ; f) HAP-10%- NbCl_5 ; g) HAP-20%- NbCl_5 e h) HAP-30%- NbCl_5 .

No entanto, o espectro de IV apresentado na Figura 16 mostrou, para o sistema modificado com o oxalato amoniacal de nióbio, o surgimento de bandas nas regiões de 1623 e 1319 cm^{-1} que podem ser associadas ao modo de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O presente no $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, ainda com relação a banda em 1623 cm^{-1} esta mesma também está associada a H_2O absorvida (VOLKMER et al.,2007). Já a banda em 781 cm^{-1} também está associada a ligações de C-O, e pôr fim a banda em 515 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento de CO_2 (HLAING et al.,2014). Tais absorções são compatíveis com bandas de sais de oxalato $(\text{O}_2\text{C-CO}_2)^{2-}$ que apresentam dois grupos carboxila interagindo nas regiões citadas acima e destacadas no espectro de infravermelho. (LIN-VIEN et al.,1991)

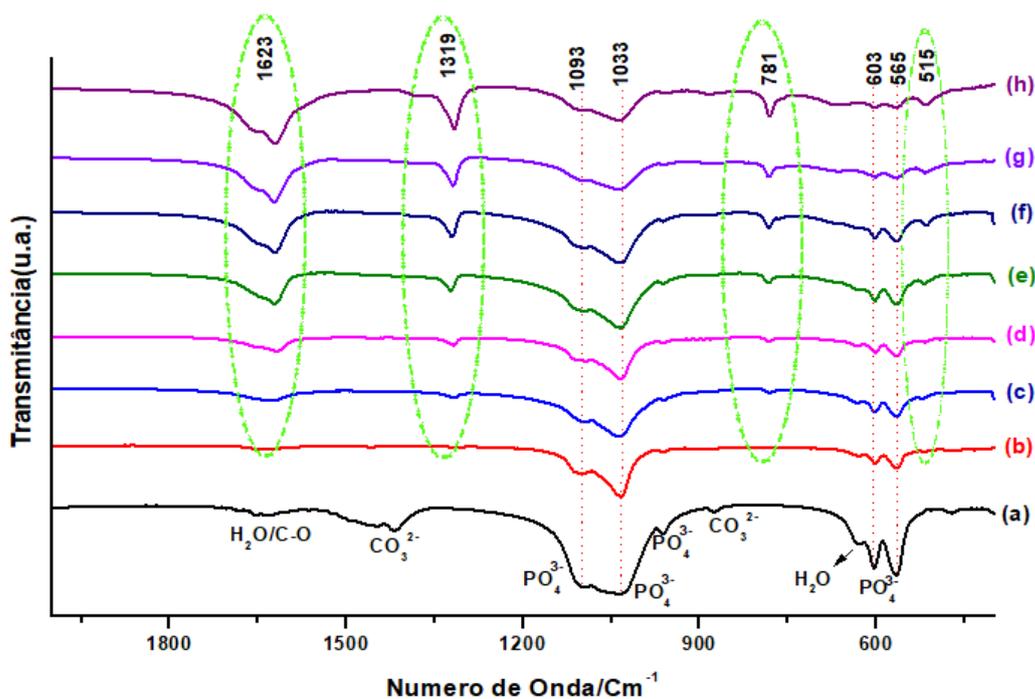


Figura 15 - a) HAP; b) HAP-1%-OANb; c) HAP-3%-OANb; d) HAP-5%-OANb; e) HAP-7%-OANb; f) HAP-10%-OANb; g) HAP-20%-OANb; h) HAP-30%- OANb

Observou-se também a diminuição da intensidade das bandas referentes a HAP, nas regiões em 1093, 1033, 962, 603 e 565 cm^{-1} à medida que a porcentagem do precursor metálico aumentou.

5.1.3. Espectroscopia Vibracional Raman

Corroborando com as análises anteriores, os espectros de Raman, Figura 17, também exibem o mesmo perfil com bandas atribuídas apenas à fase da HAP pura. É notável ainda que, para as sínteses com 10% de Nb ou mais, o único pico correspondente a HAP é o que se encontra em 960cm^{-1} , com uma perda considerável de intensidade, conforme aumenta-se o teor de dopante.

Com relação a última modificação com 30% de Nb percebe-se a total ausência de qualquer pico de fosfato o que reforça a sugestão de que conforme o nióbio é introduzido na matriz da HAP ocorre o colapso na estrutura.

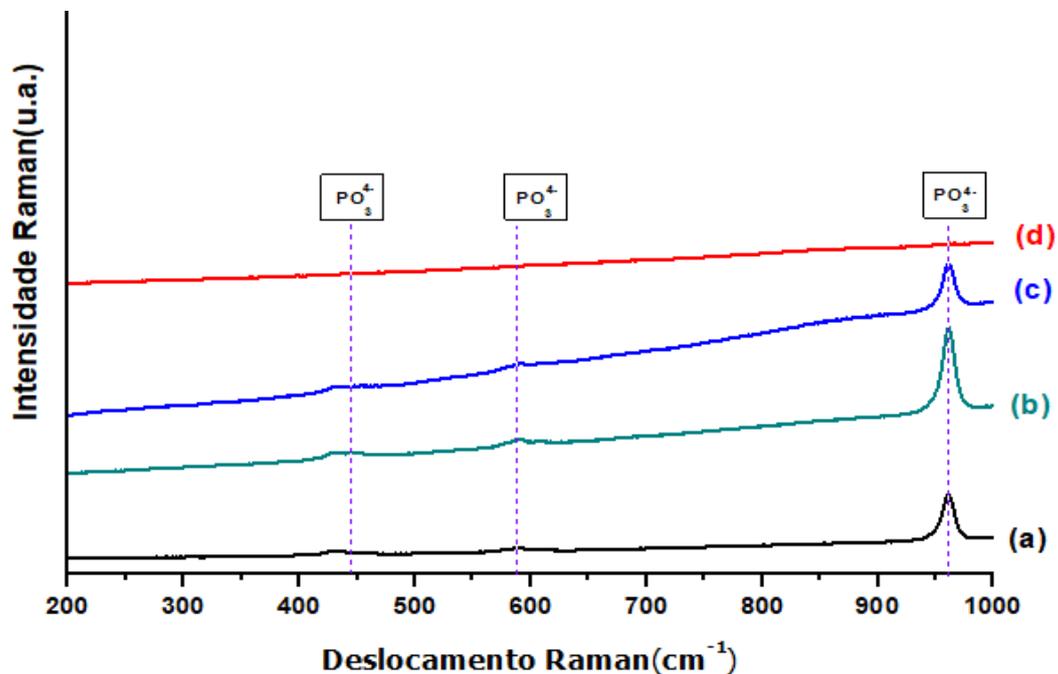


Figura 16 – a) HAP; b) HAP-1%-NbCl₅; c) HAP-10%-NbCl₅ e d) HAP-30%-NbCl₅.

O espectro de Raman apresentado na Figura 18, para o sistema HAP-OANb evidenciou o surgimento de bandas que não estão associadas à fase da HAP, corroborando os resultados apresentados pelas técnicas de caracterização anteriores.

De fato, nas amostras modificadas com o OANb é notado o aparecimento de um duplete em 1463 e 1490 cm^{-1} . Essas bandas caracterizam-se pelas vibrações de estiramento dos grupos (-CO₂) do íon oxalato, possivelmente do composto CaC₂O₄.H₂O. Outras bandas que identificam esse composto situam-se em 895 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento da ligação carbono-carbono, ν (C-C), e em 505 cm^{-1} , atribuída à deformação angular do grupo -CO₂ em total concordância com o trabalho de Faria e Lopes (2011).

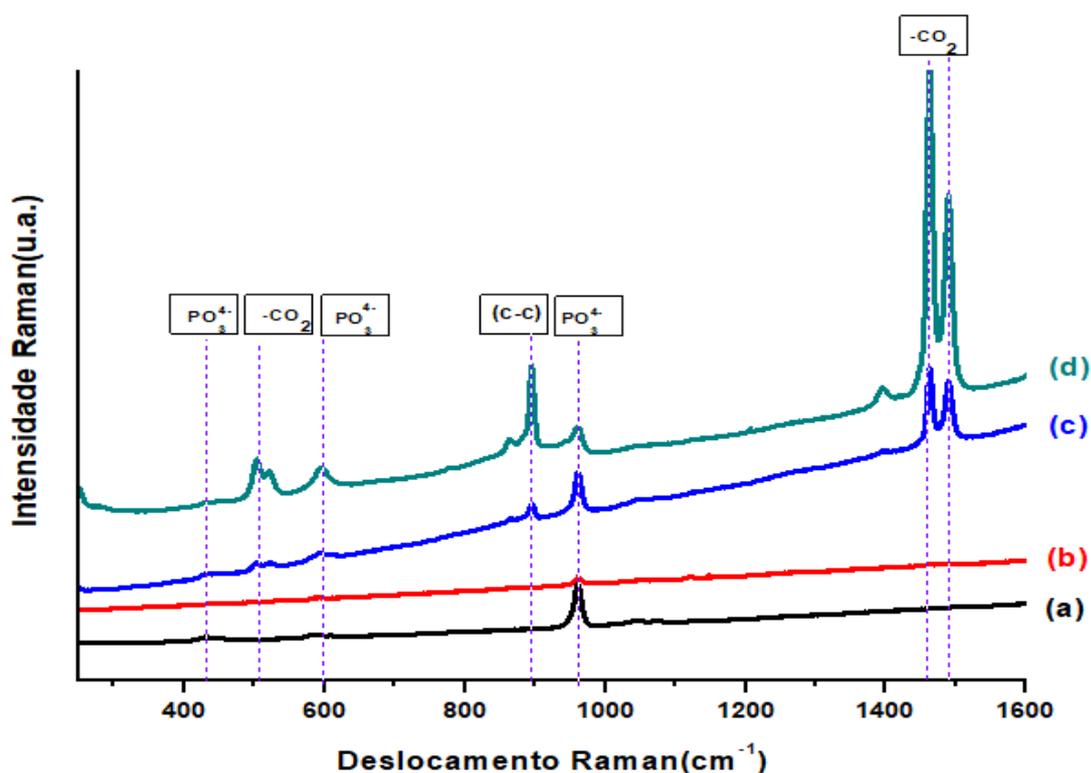


Figura 17 - a)HAP; b)HAP-1%-OANb; c)HAP-10%-OANb e d)HAP-30%-OANb.

5.1.4. Análise de área superficial

Os resultados correspondentes à medida de área superficial específica (S_{BET}), dos sistemas HAP-NbCl₅ e HAP-OANb são apresentados na Tabelas 6:

Tabela 6 - Valores da área superficial específica (S_{BET}) do sistema HAP-NbCl₅ e HAP-OANb.

SISTEMA	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	SISTEMA	$S_{BET}(m^2g^{-1})$
HAP PURA	65,3	HAP PURA	65,3
HAP_1%NbCl ₅	60,2	HAP_1%OANb	76,1
HAP_3%NbCl ₅	74,9	HAP_3% OANb	62,0
HAP_5%NbCl ₅	56,8	HAP_5% OANb	63,8
HAP_7%NbCl ₅	61,7	HAP_7% OANb	65,8
HAP_10%NbCl ₅	77,7	HAP_10% OANb	61,5
HAP_20%NbCl ₅	49,4	HAP_20% OANb	57,5
HAP_30%NbCl ₅	87,3	HAP_30% OANb	83,1

De acordo com os valores da tabela 6 referente ao sistema HAP-NbCl₅, é notável que para os dados de área superficial não há uma linearidade dos respectivos valores, o que também foi observado por CARNITI et al (2014). Porém, para os valores referentes a HAP pura e a última modificação com Nb, é perceptível um aumento da área superficial, que pode ser atribuído a formação de um material amorfo (CARNITI et al.,2014).

Por outro lado, nas amostras do sistema HAP-OANb, é possível observar-se que, em comparação com a modificação feita com o cloreto de nióbio, os dados encontrados apresentam uma maior uniformidade em relação a área superficial.

5.1.5. Isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio

As Figuras 19 e 20 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, para as amostras HAP-NbCl₅ e HAP-OANb, respectivamente, de forma a identificar a influência da adição do nióbio na HAP, em relação a suas propriedades superficiais.

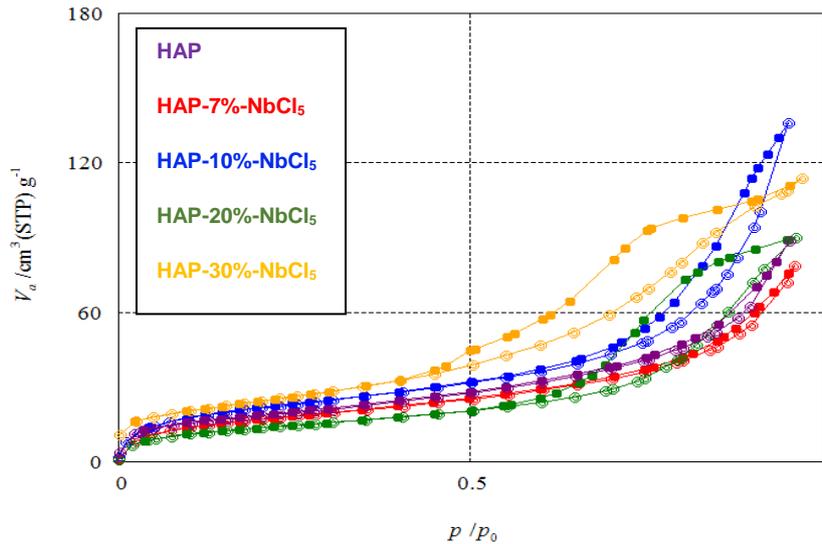


Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o sistema HAP-NbCl₅.

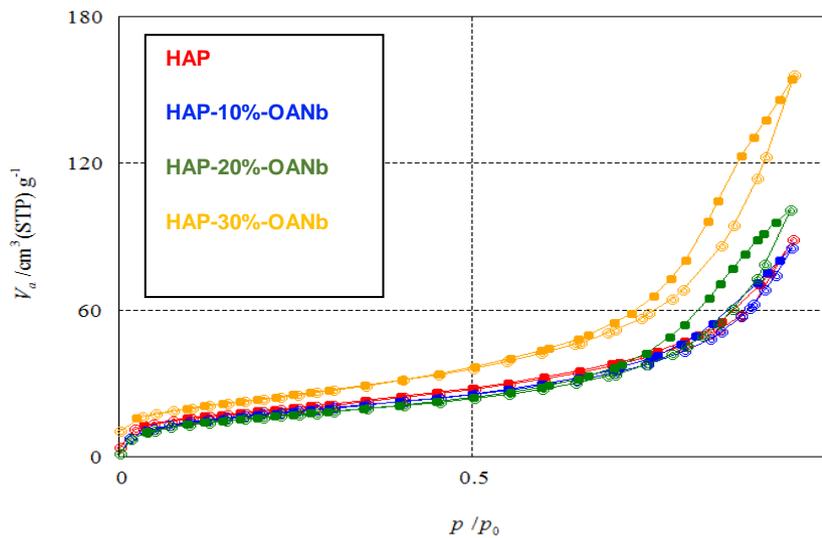


Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o sistema HAP-OANb.

O perfil das isotermas de adsorção/dessorção, Figura 19, remete ao surgimento de uma histerese de dessorção, principalmente para as amostras modificadas com 10, 20 e 30% em massa de NbCl₅, o que também foi observado por CARNITI et al (2014), porém diferentemente desta pesquisa, os autores não

avaliaram a influência da quantidade de nióbio inserido. Isto pode ser visto como um indicativo de formação de um material mesoporoso, decorrente de uma maior incorporação do nióbio na estrutura da hidroxiapatita. Desse modo, de acordo com o caráter das isotermas, é possível classificá-las como pertencentes ao grupo do tipo IV (IUPAC) onde de acordo com (AMGARTEN, 2006) elas apresentam uma região de saliência onde a pressão relativa varia pouco, porém, o volume adsorvido aumenta rapidamente. As isotermas tipo IV apresentam um laço ou loop de histerese, que aparecem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção (GREGG e SING, 1982).

Para as modificações com o oxalato amoniacal de nióbio, Figura 20, é possível observar também a presença de histerese nas amostras com maior percentual mássico de nióbio, porém tais histereses são mais discretas do que as já observadas para os materiais modificados com o cloreto de nióbio. Esse fato pode sugerir uma leve mesoporosidade ou uma porosidade intraparticular.

5.1.6. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (UV-Vis) no estado sólido

A partir das curvas de absorção foram calculados os valores do gap para os sistemas HAP-NbCl₅ e HAP-OANb, utilizando o método descrito por Wood e Tauc (1972), conforme apresentados nas Figuras 21 e 22.

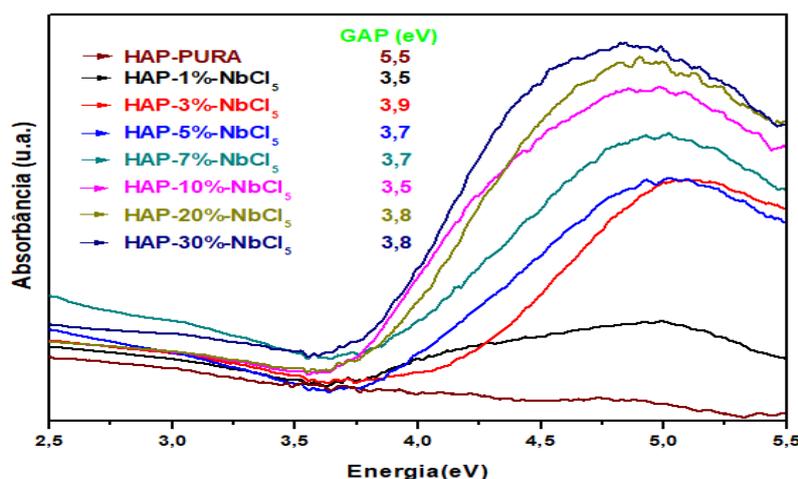


Figura 20 - Espectros de absorbância na região do UV-visível do sistema HAP-NbCl₅.

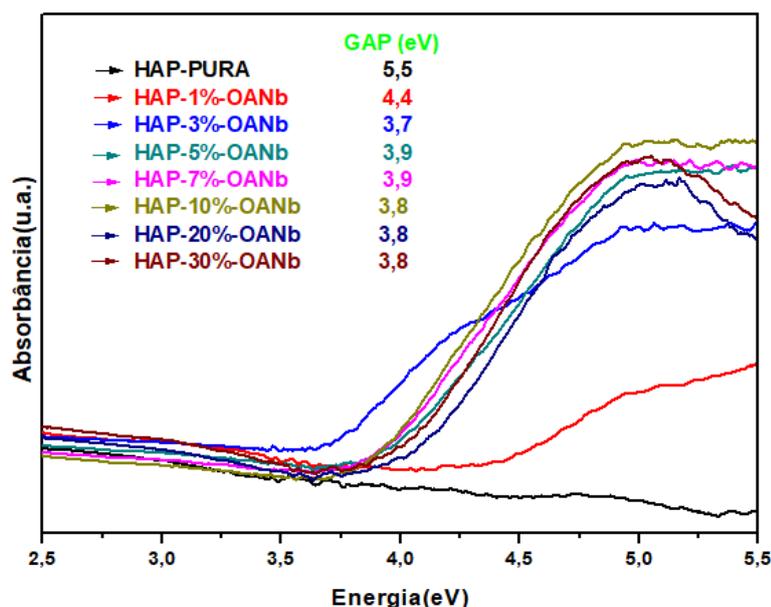


Figura 21 - Espectros de absorvância na região do UV-visível do sistema HAP-OANb.

A HAP é considerada um material isolante, e desta forma possui um elevado valor de *band gap*, como é constatado na literatura (BYSTROV et al.,2016). Como um dos objetivos deste trabalho é a promoção de defeitos na estrutura deste material, com a inserção do nióbio, é previsível que este valor sofra um decréscimo. Este fato está relacionado ao surgimento de níveis energéticos intermediários pela incorporação desta espécie, reduzindo assim a energia entre os orbitais de fronteira.

O *band gap* experimental encontrado de 5,5 eV referente a HAP pura está em concordância com os valores encontrados na literatura em torno de 5,99 eV segundo (ARAUJO et al.,2010) conferindo um caráter isolante para a hidroxiapatita.

De acordo com os valores de energia para as amostras modificadas com o pentacloreto de nióbio, apresentados na Figura 21, é observado uma considerável diminuição no *band gap* com valores variando entre 3,5 e 3,9 eV. Essa redução energética está em concordância com os valores encontrados na pesquisa desenvolvida por CARNITI e colaboradores (2013), que apresentou *gap* para dopagem com $NbCl_5$ de 3,55 eV.

Nas modificações do sistema HAP-OANb, figura 22, observa-se novamente uma considerável diminuição dos valores de energia de *band-gap* à medida que foi aumentado a quantidade de nióbio nas amostras.

5.2. Sistemas HAP/NPNb.

A seguir serão apresentados os resultados e discussões do sistema de hidroxiapatita impregnada com as nanoplaquetas do niobato esfoliado.

5.2.1. Difração de Raios-X

Com relação as amostras de HAP impregnadas com as nanoplaquetas de niobato esfoliado, figura 23, pode-se perceber que praticamente não houve alteração na cristalinidade uma vez que foi mantida a intensidade da maioria dos picos da HAP. Também não houve aparecimento de novos picos referentes às nanoplaquetas.

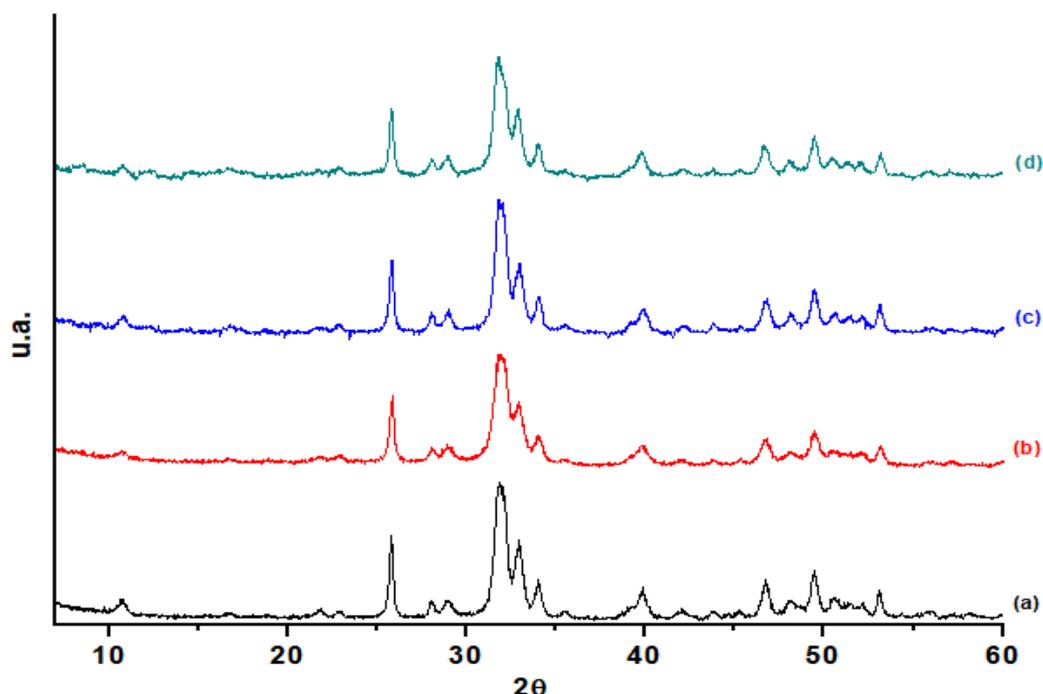


Figura 22 – a) HAP ; b) HAP/10NPNb ; c) HAP/20NPNb ; d) HAP/30NPNb.

Esse fato pode ser justificado pela falta de ordenação do material impregnado tendo em vista que, ao ser submetido a reação de esfoliação, a estrutura lamelar do niobato separa-se em nanoplacas que perdem sua estrutura organizacional do sólido matriz. Como a difração de raios-X é uma técnica que nos permite enxergar o material em virtude de sua ordem a longo alcance, pois a mesma necessita que haja uma organização dos planos cristalográficos para que ocorra o fenômeno da difração segundo a lei de Bragg.

5.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho:

Para as amostras da hidroxiapatita impregnada com nanoplacas de niobato esfoliado, figura 24, a análise espectroscópica na região do Infravermelho também foi limitada quanto a visualização de possíveis frequências de absorção referentes ao nióbio e suas ligações, em função da baixa concentração de nanoplacas depositadas. Dessa maneira, é possível apenas a observação referente às frequências características da fase da HAP já discutidas anteriormente.

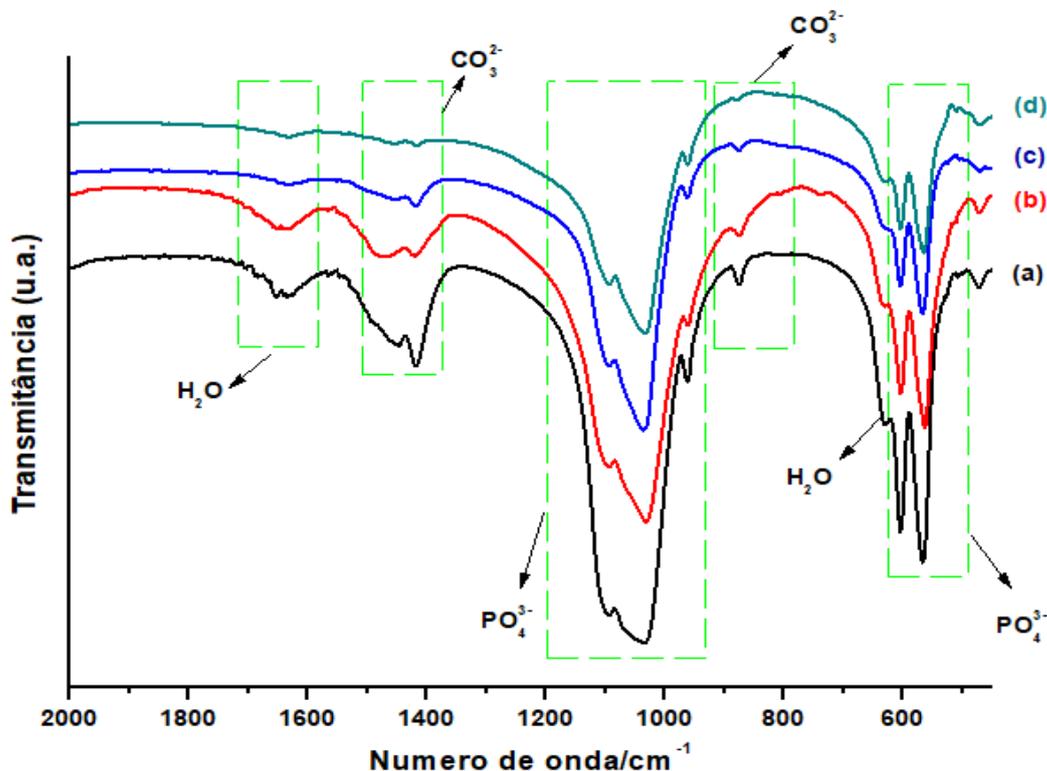


Figura 23 - a) HAP ; b) HAP/10NPNb ; c) HAP/20NPNb ; d) HAP/30NPNb.

5.2.3. Espectroscopia Raman

Assim como nas modificações com os precursores de nióbio discutidos anteriormente, a espectroscopia Raman representada na Figura 25 não apresentou eficiência para detectar a presença de nióbio nas amostras impregnadas com as nanoplacas do KNb_3O_8 esfoliado, com relação ao aparecimento de novas bandas além das associadas à HAP.

Dessa maneira, com o aumento do teor de nanoplacas, é possível notar a presença tão somente do pico na região em torno de 960 cm^{-1} referente ao modo ν_1 de (PO_3^{4-}) havendo uma diminuição da intensidade de todos os demais picos referentes ao fosfato. Uma possível justificativa pode estar associada à deposição preferencial das nanoplacas em relação aos sítios do fosfato, além de que as quantidades das mesmas são extremamente baixas em relação a massa de HAP utilizada.

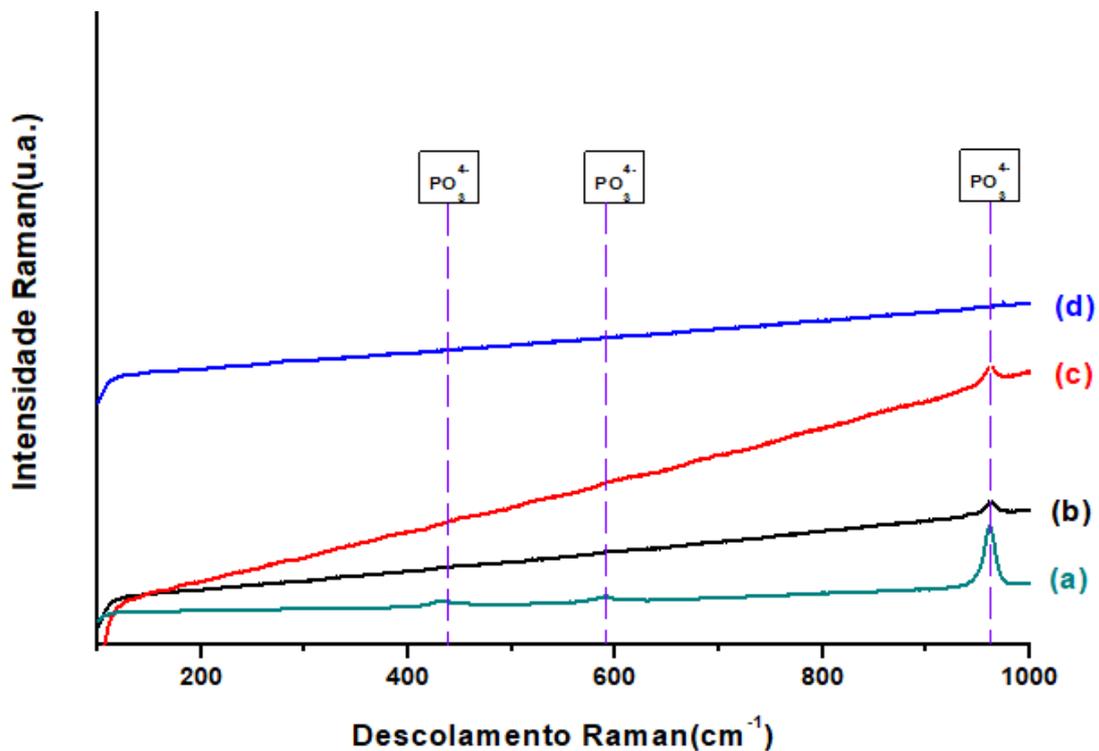


Figura 24 - a) HAP ; b) HAP/10NPNb ; c) HAP/20NPNb ; d) HAP/30NPNb.

5.2.4. Análise de área superficial

Com relação as hidroxiapatitas impregnadas com as nanoplaças no niobato esfoliado, segundo os dados de área superficial da Tabela 7 é possível notar que houve uma diminuição de área para as amostras impregnadas se comparadas com a HAP pura.

Tabela 7 - Valores da área superficial específica (SBET) do sistema HAP/NPNb.

SISTEMA	$S_{BET}(m^2g^{-1})$
HAP PURA	65,3
HAP_10NPNb	46,4
HAP_20NPNb	-
HAP_30NPNb	46,0

Este resultado poderia indicar que o processo de deposição das nanoplaças teria obstruído, parcialmente a estrutura porosa da amostra de HAP pura.

5.2.1. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta (UV-VIS) no estado sólido

De acordo com a figura 26, pode-se observar o espectro de reflectância tanto para a HAP pura, quanto para a HAP impregnada com as nanoplaças do triniobato esfoliado.

A amostra de hidroxiapatita pura apresenta um comportamento de fluorescência, ultrapassando 100% de reflectância a partir de 500 nm, aproximadamente. No entanto, esse comportamento não se reproduz totalmente para as amostras de HAP que contém as nanoplaças.

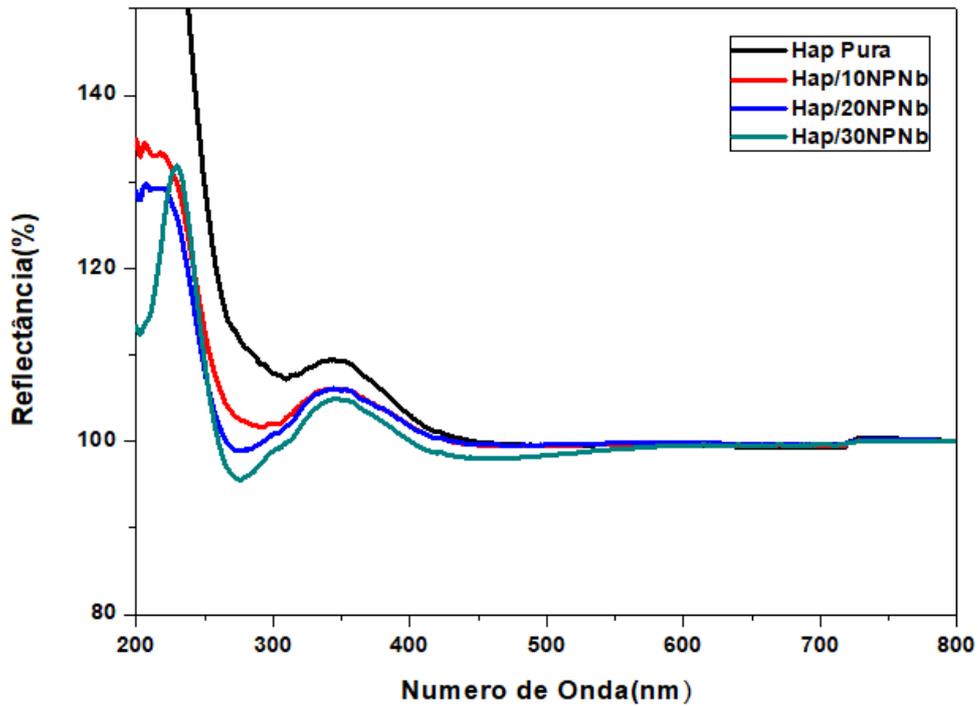


Figura 25 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-visível da HAP e impregnada com nanoplaquetas de niobato esfoliado.

Observa-se que na região em torno de 340nm, há uma leve subida da reflectância, porém logo em seguida é observado uma ligeira queda indicando que o possível caráter fluorescente foi alterado com a inserção das nanoplaquetas. Este comportamento evidencia uma absorção de energia pela amostra que pode ser interpretada como sendo a energia necessária para levar o elétron da banda de valência para a banda de condução das nanoplaquetas depositadas.

5.2.6. Campo de Análise do EDS

As Figuras 27 a 30 apresentam o campo de análise e os espectros de EDS das amostras de HAP pura e impregnadas com as soluções de nanoplaquetas de niobato esfoliadas.

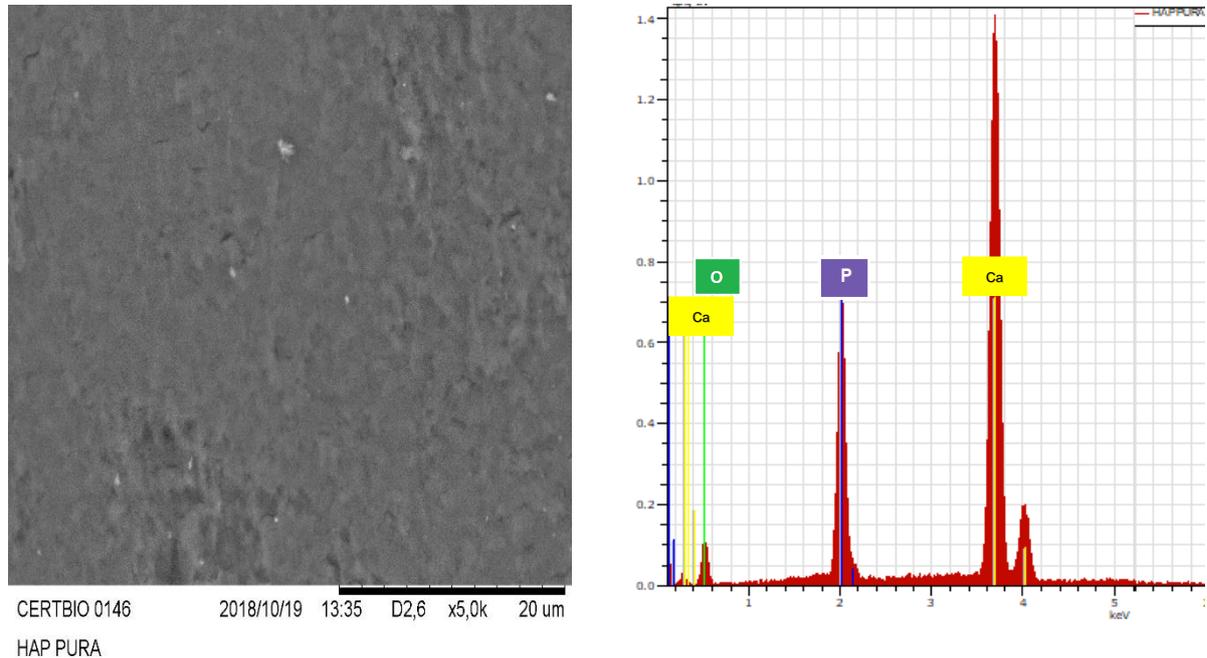


Figura 26 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP pura.

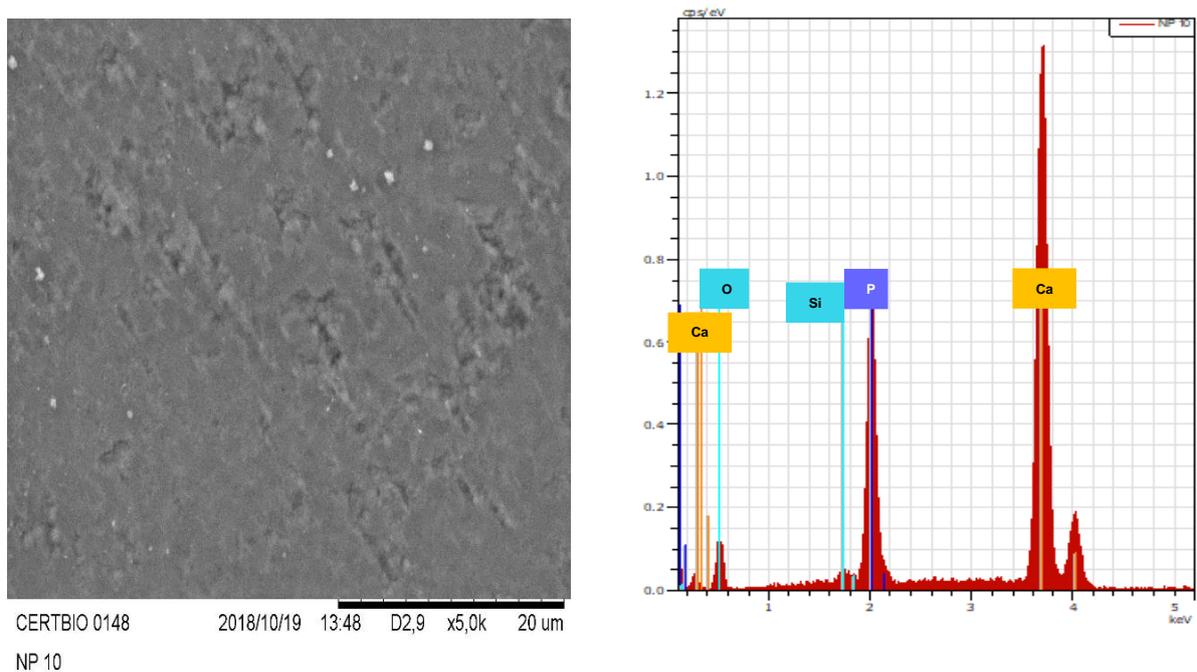
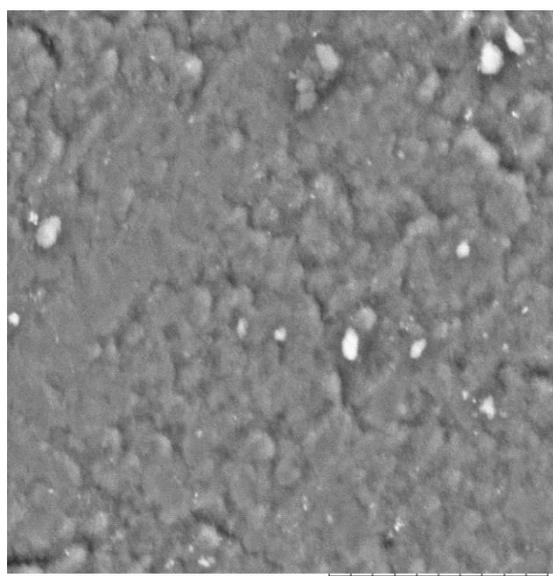


Figura 27 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP/10NPNb



CERTBIO 0150 2018/10/19 14:00 D3,0 x5,0k 20 um
NP 20

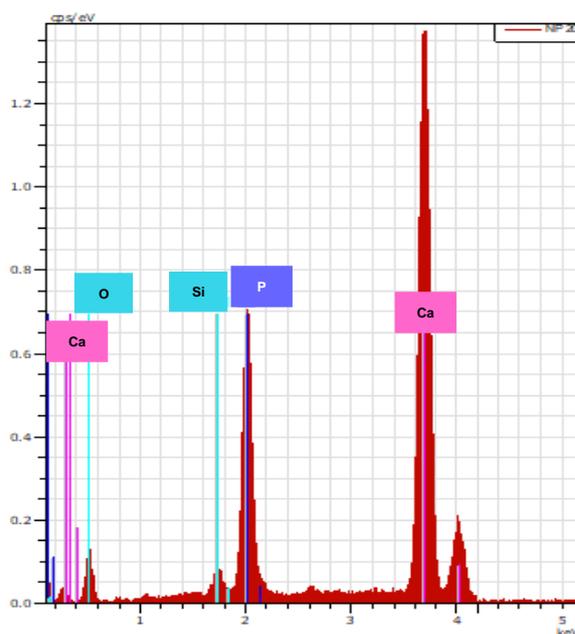
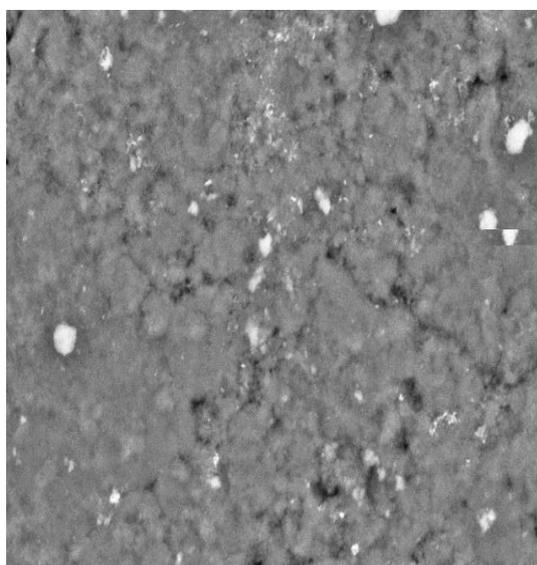


Figura 28 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP/20NPNb.



CERTBIO 0152 2018/10/19 13:49 D3,1 x5,0k 20 um
NP 30

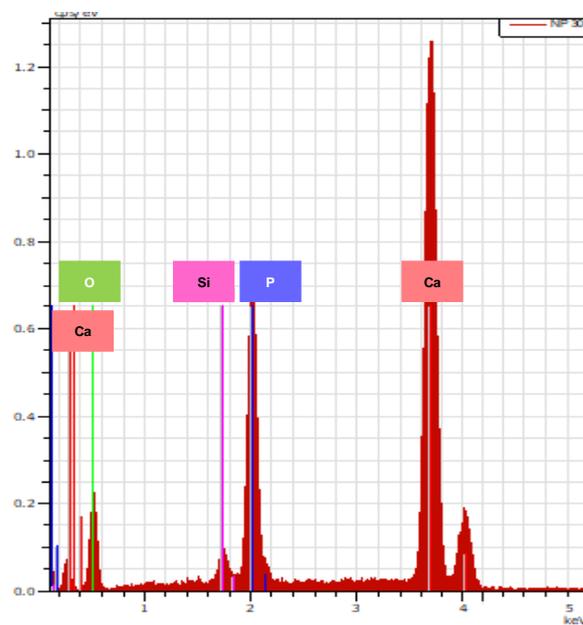


Figura 29 - Campo de análise do EDS (esquerda) e Gráfico de EDS (direita), HAP/30NPNb.

Como se pode notar, os gráficos de EDS para as amostras impregnadas possuem um pico crescente em torno de 1,7 keV, que é associado a presença de silício reforçando a ideia que houve uma possível contaminação pela vidraria utilizada para a reação de esfoliação durante 21 dias em decorrência a longa exposição ao contato com o reagente TBAOH.

A Tabela 8 apresenta a composição percentual dos elementos Ca, P e O, determinados a partir da análise de EDS. Os resultados encontrados são consistentes com os esperados. Vale ressaltar que não foi observada a presença de nióbio, o que reforça o baixo teor deste metal, proveniente da pequena quantidade de nanoplaquetas depositadas que flutuou na ordem de microgramas, por miligrama de HAP.

Tabela 3 - Identificação da composição química da HAP pura e impregnadas com nanoplaquetas de niobato esfoliado.

AMOSTRA	Ca (%)	P(%)	O(%)
HAP PURA	41,1	23,3	35,5
HAP/10NPNb	39,1	22,0	38,8
HAP/20NPNb	41,1	20,8	38,0
HAP/30NPNb	32,3	49,3	18,3

5.3. Testes Fotocatalíticos do sistema HAP-NbCl₅

Uma vez que o sistema HAP-OANb apresentou problemas de manutenção da estrutura cristalina, durante a incorporação do elemento nióbio, o mesmo foi desconsiderado na etapa de avaliação fotocatalítica.

Uma vez que o sistema reacional é o mesmo empregado em outros trabalhos do Grupo de Pesquisas do NPE-LACOM/UFPB, pode-se tomar os dados de fotólise (teste em branco sem a presença de catalisadores, mas com irradiação UV) de outras publicações (COSTA et al., 2018 e SOUZA et al., 2018) que encontraram uma descoloração de no máximo 10 % para um tempo de reação de 240 minutos.

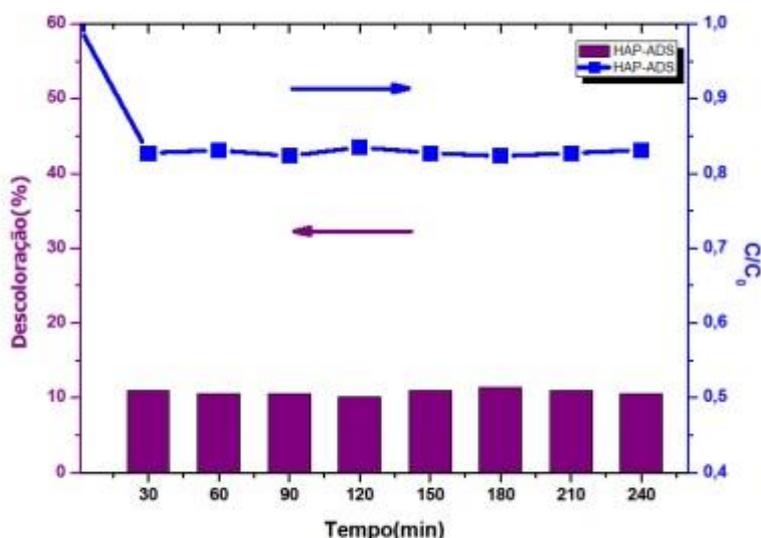


Figura 30 - Ensaio de adsorção com ausência de luz para HAP pura apresentando a descoloração e a C/C₀.

A Figura 31 apresenta os dados do teste de adsorção do corante Remazol amarelo ouro, em pH 6, frente à HAP pura, nas mesmas condições reacionais, porém na ausência de irradiação UV. Observa-se que a adsorção girou em torno de 10%, para qualquer tempo superior a 30 minutos, indicando que neste intervalo de tempo a superfície da HAP pura estaria saturada, com a adsorção máxima de corante.

A seguir serão apresentados os resultados dos sistemas HAP-NbCl₅ e HAP/NPNb.

5.3.1. Sistema HAP-NbCl₅

A Figura 32 apresenta os valores de absorvância, valores percentuais de C/C₀ e o percentual de descoloração para a HAP pura

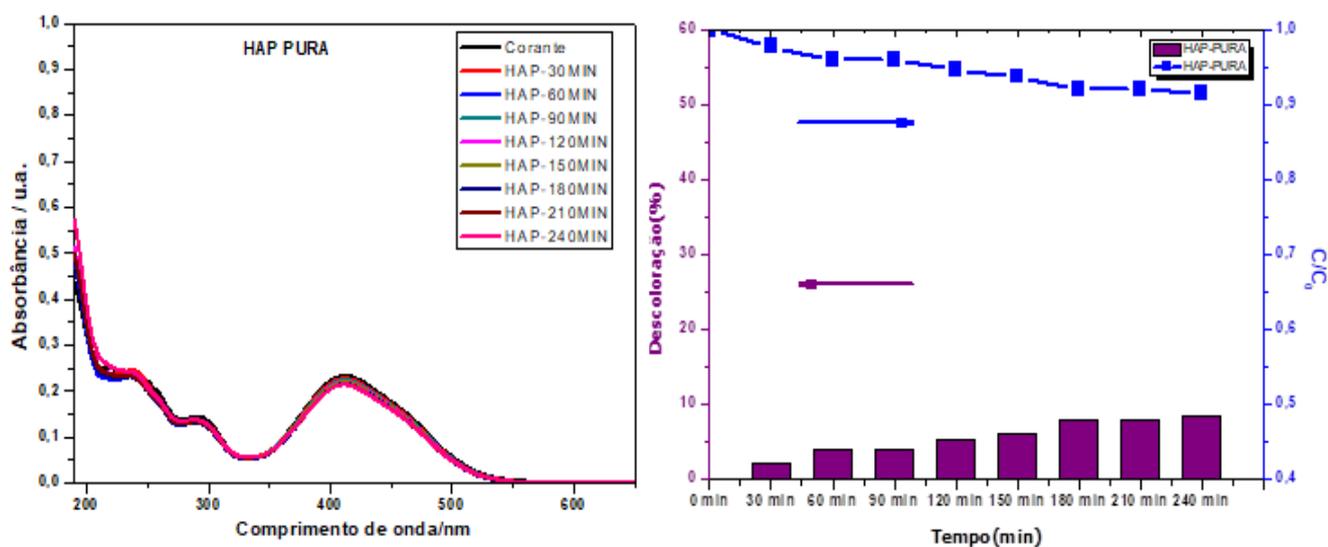


Figura 31 - Curvas de absorvância e Descoloração x C/C₀ da HAP pura para reação de fotocatalise.

Observa-se claramente que a HAP pura não apresenta atividade fotocatalítica, uma vez que é alcançado um valor máximo de descoloração, inferior aos 10 % da fotocatalise.

As Figuras 33 a 35 apresentam os mesmos parâmetros anteriores para os sistemas HAP-NbCl₅, nos diferentes valores de percentuais mássicos de precursor de nióbio.

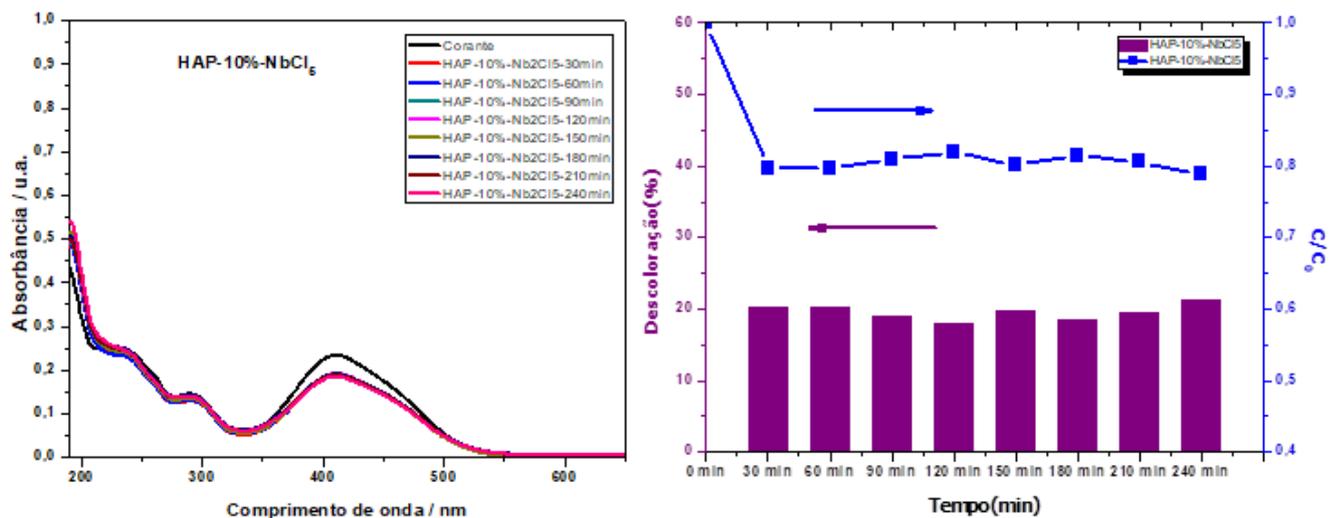


Figura 32 - Curvas de absorbância (esquerda) e descoloração por C/C₀ da HAP-10%-NbCl₅ para reação de fotocatalise (direita).

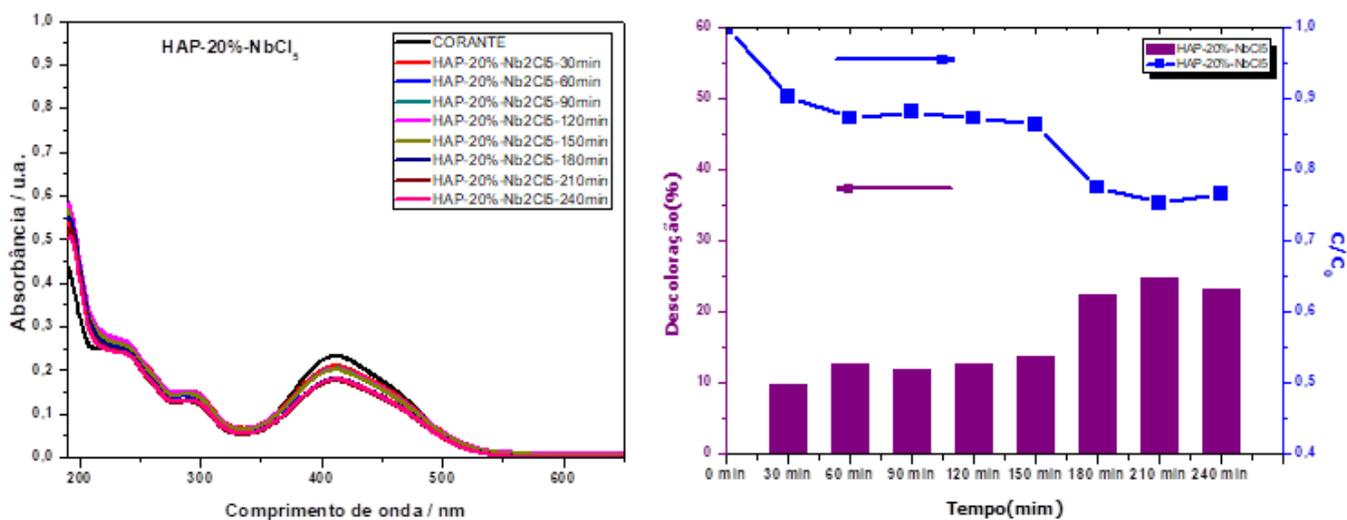


Figura 33 - Curvas de absorbância (esquerda) e descoloração por C/C₀ da HAP-20%-NbCl₅ para reação de fotocatalise (direita).

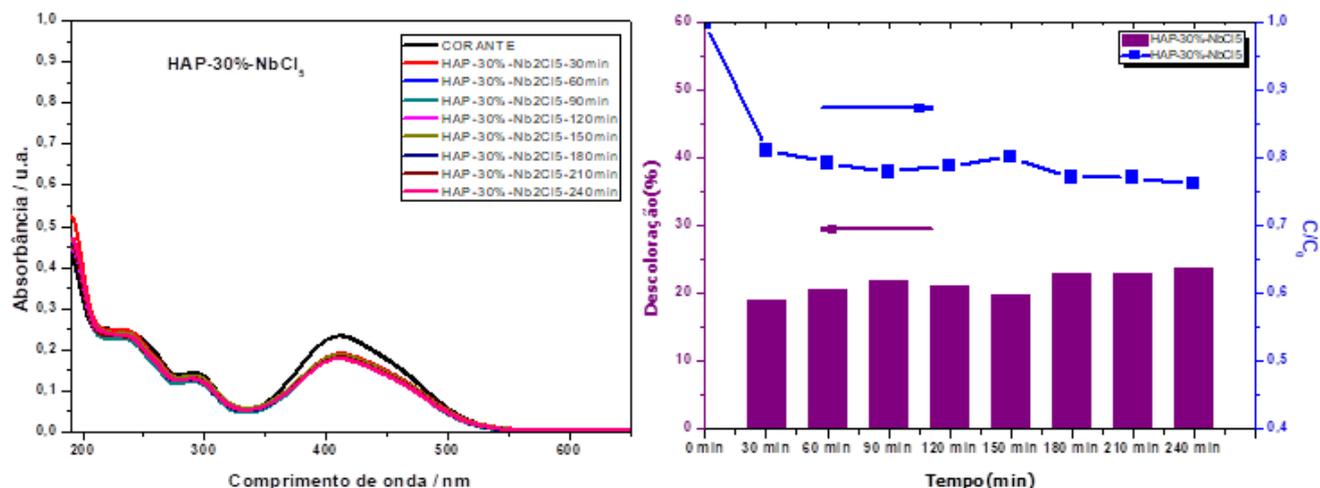


Figura 34 - Curvas de absorbância (esquerda) e descoloração por C/C_0 da HAP-30%-NbCl₅ para reação de fotocatalise (direita).

Comparativamente aos resultados apresentados na Figura 32, observa-se que a presença do nióbio na estrutura cristalina da HAP, foi responsável por uma discreta melhora da atividade fotocatalítica, muito embora, possa-se observar que o aumento do teor de nióbio não levou a variações significativas da atividade fotocatalítica, resultando em percentuais de descoloração em torno de 20 %, para o tempo máximo de reação, de 240 minutos.

Este resultado é consistente com os valores encontrados para as energias de band-gap (E_g) dos sistemas HAP pura e HAP-NbCl₅, onde a modificação com o nióbio, foi responsável por uma queda no valor de E_g de 5,5 eV, no caso da HAP pura, para um pouco mais que 3 eV para os sistemas HAP-NbCl₅, não sendo dependente do teor de Nb incorporado.

5.3.2. Fotocatálise do sistema HAP/NPNb

Com relação aos dados de fotocatalise das amostras de hidroxiapatita impregnadas com as nanoplacas do triniobato esfoliado, é necessário atentar para as pequenas quantidades de nanoplacas depositadas na superfície da HAP que foram utilizadas para a reação. Resultados apresentados anteriormente na Seção 4.5, indicam que as amostras HAP/10NPNb, HAP/20NPNb e HAP/30NPNb apresentavam respectivamente 5,4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ de HAP, 10,7 $\mu\text{g}/\text{mg}$ de HAP e 16,1 $\mu\text{g}/\text{mg}$ de HAP em massa de nanoplacas.

As Figuras 36 a 38 apresentam detalhes do desempenho fotocatalítico dos sistemas HAP/NPNb

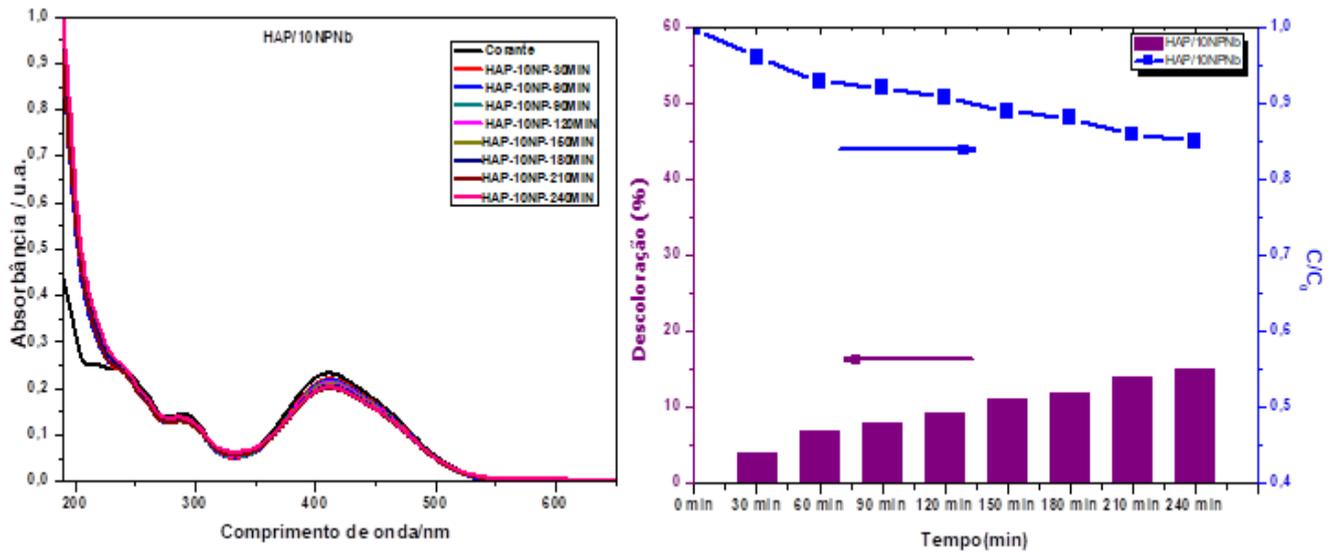


Figura 35 - Curvas de absorbância a (esquerda) e descoloração por C/C_0 da amostra HAP/10NPNb a (direita).

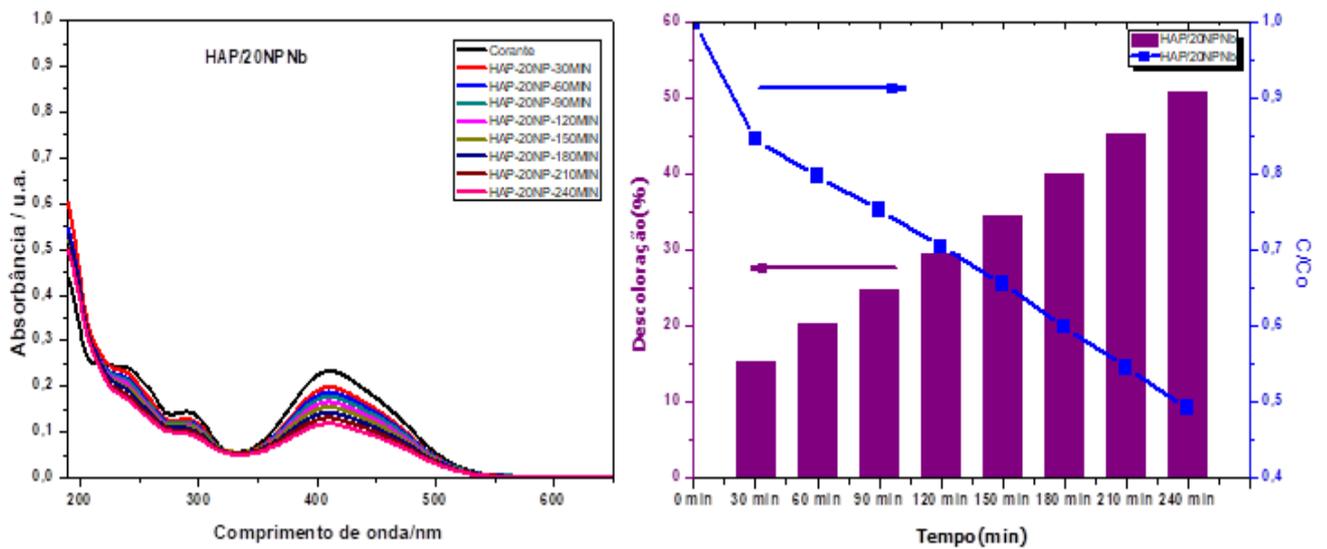


Figura 37 - Curvas de absorvância a (esquerda) e descoloração por C/C_0 da amostra HAP/20NP Nb a (direita).

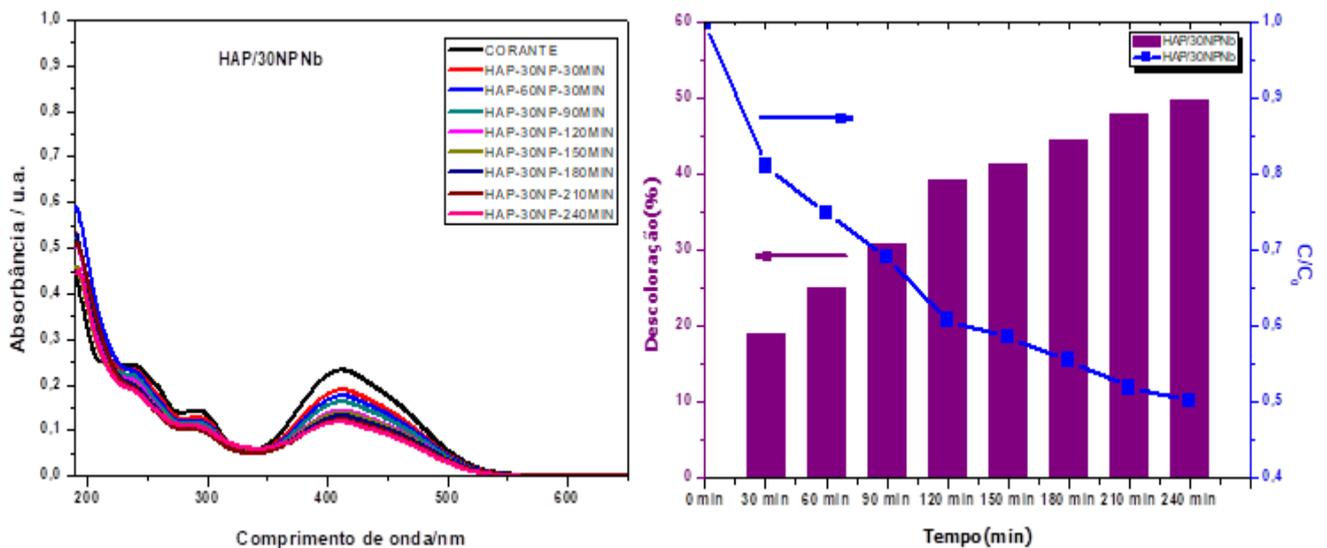


Figura 36 - Curvas de absorvância a (esquerda) e descoloração por C/C_0 da amostra HAP/30NP Nb a (direita).

Pode-se observar que a amostra HAP/10NP Nb já apresentava uma pequena atividade fotocatalítica, com aproximadamente 15 % de descoloração, após 240 minutos de reação. Este resultado foi significativamente melhorado com o aumento do teor de nanoplaquetas depositadas sobre a superfície da HAP, para as amostras HAP/20NP Nb e HAP/30NP Nb, chegando a alcançar, aproximadamente 50 % de descoloração. Este resultado merece destaque,

tendo em vista que, embora a massa de catalisador seja de 66,7 mg, o teor total de fase ativa foi de aproximadamente 714 μg e 1074 μg , respectivamente, correspondendo a uma atividade específica quase 100 vezes maior do que a observada por Costa e colaboradores (2018), para o tempo máximo de reação. Estes autores utilizaram o espinélio Mg_2SnO_4 como fotocatalisador mássico, para o mesmo sistema reacional, em condições semelhantes.

Este resultado surpreendente pode estar relacionado ao sinergismo alcançado pelo sistema entre a HAP e as nanoplaquetas depositadas, evidenciado pelos resultados de reflectância difusa, apresentados na Seção 5.2.5.

Por fim na Figura 39 abaixo tem-se o gráfico expressando os dados de descoloração em função dos diferentes catalisadores no tempo final de 240 min sob exposição à radiação UV para os sistemas citados anteriormente. Sendo assim é possível verificar mais uma vez a eficiência das nanoplaquetas do sistema HAP/NPNb em comparação com o sistema que sofreu a dopagem HAP- NbCl_5 onde no tempo final obtiveram-se as maiores taxas de fotodescoloração proporcionadas pelas nanoplaquetas do niobato esfoliado. É possível observar ainda que para o sistema de dopagem a descoloração já atinge seu limite praticamente nas mesmas taxas independentemente da quantidade de NbCl_5 utilizada.

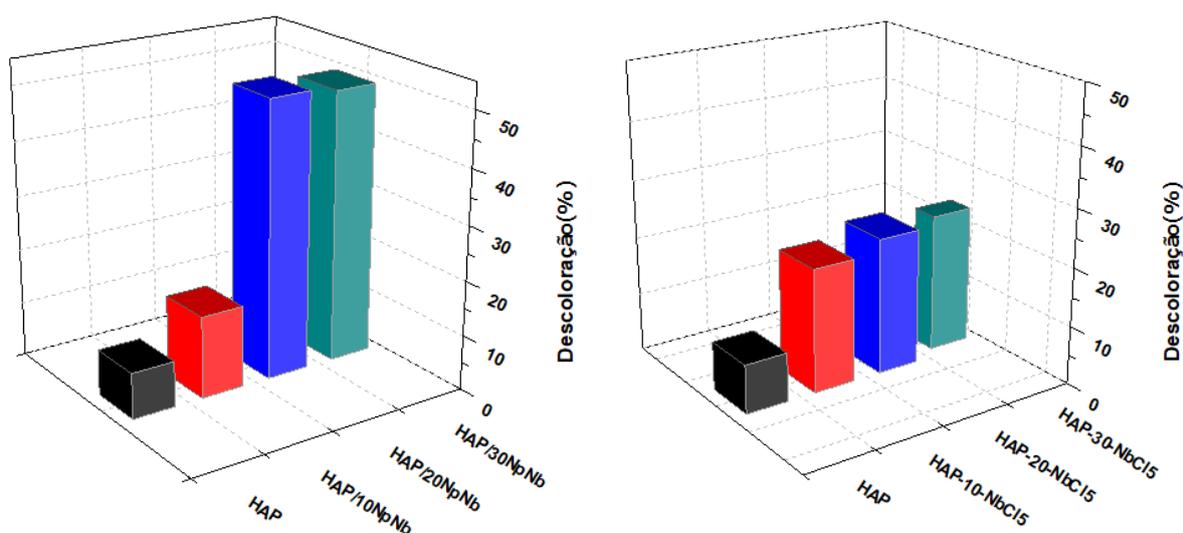


Figura 39 – Descoloração x catalisador dos sistemas HAP/NPNb (esquerda) e HAP- NbCl_5 (direita) no tempo de 240 min.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados alcançados nesse trabalho pode-se concluir que:

- A síntese da hidroxiapatita (HAP) não exibiu presença de fase secundária evidenciada pela difratometria de raio-X, estando de acordo com as técnicas de espectrometria na região do infravermelho e espectrometria Raman.
- Com relação a dopagem da HAP com NbCl_5 , as análises a curto e longo alcance da estrutura do material convergem para uma possível incorporação do nióbio na matriz do material formado.
- O surgimento de fase secundária para o sistema HAP-OANb evidenciada pela maioria das técnicas de caracterizações empregadas sugere uma possível segregação do oxalato amoniacal de nióbio impedindo assim que estes materiais fossem aplicados na reação de fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL) via fotocatalise uma vez que não seria possível atribuir com nível considerável de confiança uma possível atividade catalítica a uma fase específica do material.
- A aplicação da hidroxiapatita pura na descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL) evidenciou a sua pouca capacidade de fotodescoloração quando submetida ao contato com o corante sob luz UV, chegando a não mais que 10% de descoloração.
- Os resultados da dopagem para o sistema HAP- NbCl_5 demonstraram uma um leve incremento na atividade fotocatalítica atingindo valores em torno de 23, 8% de fotodescoloração do (RNL).
- A atribuição dos relevantes resultados está diretamente ligado ao elemento nióbio uma vez que o mesmo foi a matéria prima para os precursores modificadores da HAP. Outro grande destaque se deu para a reação de esfoliação do triniobato de potássio que proporcionou a obtenção de nanoplacas que mesmo em quantidades mínimas elevaram a porcentagem de 50,5% de fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL).
- As modificações estruturais e superficiais propostas na hidroxiapatita com intuito de diminuir seu band gap obtiveram êxito trazendo o material para

energias de *band gap* mais baixas o que proporcionou um melhoramento significativo na atividade fotocatalítica dos materiais sintetizado em dois dos três sistemas sintetizados.

7. PERSPECTIVAS

De acordo com a compreensão dos resultados obtidos nesse trabalho, ficam como perspectivas a execução das seguintes atividades:

- Aprofundamento da compreensão de como o nióbio está sendo incorporado na matriz da HAP através da dopagem com o NbCl_5 ;
- Realizar estudos mais específicos necessários para uma melhor descrição do comportamento do oxalato amoniacal de nióbio na estrutura da HAP;
- Melhorar o entendimento do processo de transferência eletrônica entre as nanoplacas depositadas e a HAP, através de análises de fluorimetria.

8. REFERÊNCIAS

ADZILA, S.; SOPYAN, L.; HAMDY, M. Synthesis of Hydroxyapatite through Dry Mechanochemical Method and Its Conversion to Dense Bodies: Preliminary Result. In: Osman N.A.A., Abas W.A.B.W., Wahab A.K.A., Ting HN. (eds) 5th Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering. **IFMBE Proceedings**. V. 35, 2011.

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos Centros Básicos Nitrogenados disponíveis nos Polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**. V.31, p 1-7, 2008.

AKATSUKA, K.; HAGA, M.; EBINA, Y.; OSADA, M.; FUKUDA, K.; SASAKI, T. Construction of highly ordered lamellar nanostructures through Langmuir-Blodgett deposition of molecularly thin titânia nanosheets tens of micrometers wide and their excellent dielectric properties. **ACS Nano**. V.3, p 1097–1106, 2009.

ALFAYA A. A. S.; KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**. V. 25, p 835-841, 2002.

AMER, W.; ABDELOUAHDI, K.; RAMANANARIVO, H. R.; ZAHOUILY, M.; COPPEL, A. F. Y.; VARMA, R. S.; SOLHY, A. Synthesis of mesoporous nanohydroxyapatite using surfactant zwitterions. **Materials Letters**. V.107, p 189-193, 2013.

AMGARTEN, D. R. Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. **Dissertação de Mestrado**– Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2006.

ARAÚJO, T. S.; SOUZA, S. O.; SOUSA, E. M. B. Effect of Zn²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ addition to hydroxyapatite for its application as an active constituent of sunscreens. **Journal of Physics**. V. 249, p 1-7, 2010.

BALAKRISHNAN, V. K.; SHIRIN, S.; AMAN, A. M.; SOLLA, S. R.; DENONCOURT, M. J.; LANGLOIS, V.S. Genotoxic and carcinogenic products

arising from reductive transformations of the azo dye, disperse yellow 7, **Chemosphere**. V. 146 p 206–215, 2016.

BALTAZAR, R. A. J.; LÓPEZ, R. S. Y.; HOLGUIN, S. P. N.; LARRAÑAGA, D.; ESTÉVEZ, M.; PÉREZ, R. Novel biosynthesis of Ag-hydroxyapatite: Structural and spectroscopic characterization. **Results in Physics**. V. 9, p 593–597, 2018.

BHATNAGAR, A.; VILAR, P. J. V.; BOTELHO, S. M. C.; BOAVENTURA, R. A. R. Coconut-based biosorbents for water treatment — A review of the recent literature. **Advances in Colloid and Interface Science**. V. 160, p 1–15. 2010.

BIZETO, A.; LEROUX, F.; SHIGUIHARA, A. L. Chemical modification of niobium-layered oxide by tetraalkylammonium intercalation. **J. Phys. Chem. Solids**. V.71, p 560, 2010.

BIZETO, M. A. Niobatos lamelares: síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes. 235 f. **Tese (Doutorado em Química)** – Universidade de São Paulo, 2003.

BIZETO, M. A.; FARIA, D.L.A.D.E. Organic ± inorganic hybrid material synthesized by porphyrin intercalation into a layered niobate host matrix. **Journal of Materials Science Letters**. V. 18, p 643–646, 1999.

BIZETO, M. A.; SHIGUIHARA, A. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly. **Journal of Materials Chemistry**. V. 19, n. 17, p 2512-2525, 2009.

BOANINI, E.; GAZZANO, M.; BIGI, A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. **Acta Biomaterials**. V. 6, p 1882–1894, 2010.

BRAMMER, S. P.; TONIAZZO, C.; POERSCH, L. B. Corantes comumente empregados na citogenética vegetal. **Arq. Inst. Biol**. V.82, 2015.

BYSTROV, V. S.; PICCIRILLO, C.; TOBALDI, D. M.; CASTRO, P. M. L.; COUTINHO, J.; KOPYL, S.; PULLAR, R. C. Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.196, p 100–107, 2016.

BRUSCHWEILER, B. J.; MERLOT, C. Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet, Regul. Toxicol. **Pharmacol.** V. 88, p 214–226, 2017.

BURGOS-CARA, A.; PUTNIS, C. V.; ORTEGA-HUERTAS, M.; RUIZ-AGUDO, E. Influence of pH and citrate on the formation of oxalate layers on calcite revealed by in situ nanoscale imaging. **CrystEngComm.** V.19 (25), p 3420–3429, 2017.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.** V.53, p 117-166. 2007.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; TIOZZO, C.; GUIDOTTI, M. Niobium-Containing Hydroxyapatites as Amphoteric Catalysts: Synthesis, Properties, and Activity. **ACS Catal.** V.4, p 469–479, 2014.

CARVAJAL–GRAGERA, J. Caesalpinia spinosa and Castanea sativa tannins: A new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assessment on cationic dye removal. **Industrial, Crops and Products.** V.34, p 1238-1240. 2011.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova.** V. 29, n. 5, p 983-989, 2006.

CHHOWALLA, M.; SHIN, H. S.; EDA, G.; LI, L. J.; LOH, K. P.; ZHANG, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nat. Chem.** V. 5, p 263–275, 2013.

CHENG, R. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. **Bioresource Technology.** V.117, p 40–47. 2012.

COLAS, H.; BONHOMME-COURY, L.; DIOGO, C. C.; TIELENS, F.; BABONNEAU, F.; GERVAIS, C.; BONHOMME, C. Whewellite, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: structural study by a combined NMR, crystallography and modelling approach. **CrystEngComm.** V.15 (43), p 8840, 2013.

CONSTANTINO, V. R. L.; BIZETO, M. A. BRITO, H. F. Estudo da fotoluminescência de niobatos em camadas intercalados com íons Eu^{3+} . **Journal of Alloys and Compounds**. V.278 (1-2), p 142-148, 1998.

COSTA, J.M.; LIMA, L.C.; LI, M.S.; SANTOS, I.M.G.; SILVA, M.R.S.; MAIA, A.S. Structural and photocatalytic properties of Mg_2SnO_4 spinel obtained by modified Pechini method. **MATERIALS LETTERS**. V. 236, p 320-323, 2018.

CUI, C.; BI, J.; GAO, D. Room-temperature synthesis of crystallized luminescent CaMoO_4 film by a simple chemical method, **Applied Surface Science**. V.255, p 3463–3465, 2008.

DALRYMPLE, O. K.; YEH, D. H.; TROTZ, M. A. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** V.82, p121-134, 2007.

DELLAMATRICE, P. M.; STENICO, M. E. S.; MORAES, L. A. B.; FIORE, M. F.; MONTEIRO, R. T. R. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. **Brazilian Journal of Microbiology**. V.48, p 25-31, 2017.

DÍEZ, A. M.; MOREIRA, F. C.; MARINHO, B. A.; ESPÍNDOLA, J. C. A.; PAULISTA, L. O.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support, **Chemical Engineering Journal**. V. 343, p 597-606, 2018.

DONGDONG, L.; ZHU, Y.; LIANG, Z.; Alendronate hydroxyapatite functionalized mesoporous nanoparticles for drug deliver. **Bulletin of Materials Research**. V. 48, p 2201-2204. 2013.

DORFMAN, L. M.; ADAMS, G.E. Reactivity of the Hydroxyl Radical, National Bureau of Standards. Report. No. NSRDS-NBS-46. 1973.

DU, G.; CHEN, Q.; YU, Y.; ZHANG, S.; ZHOU, W.; PENG, L. M. Synthesis, modification and characterization of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -type nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**. V. 14, n. 9, p 1437-1442, 2004.

DUARTE, Thiago Marinho et al. Niobatos de potássio a partir de precursores sintetizados pelo método solvotermal assistido por micro-ondas. 123 f. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

DUBEY, A.K.; MALLIK, P.K.; KUNDU, S.; BASU, B. Dielectric and electrical conductivity properties of multi-stage spark plasma sintered HA-CaTiO₃ composites and comparison with conventionally sintered materials. **Journal of the European Ceramic Society**, V.33, p 3445-3453, 2013.

ELLIOTT, J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: **Elsevier**, 1994.

ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from direct blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study, **Arab. J. Chem.** V.10, p.S1158–S1163, 2017.

ESSAMLALI, Y.; AMADINE, O.; LARZEK, M.; LEN, C.; ZAHOUILY, M. Sodium modified hydroxyapatite: Highly efficient and stable solid-base catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**. V.149, p355–367, 2017.

FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. Rock art from abrigo do janelão (minas gerais) investigated by raman microscopy. **Quim. Nova**. V. 34, No. 8, p1358-1364, 2011.

FERRAZ, E. R. A.; GRANDO, M. D.; OLIVEIRA, D. P. The azo dye disperse Orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. **J. Hazard. Mater.** V.192, p 628–633, 2011.

FIHRI, A.; LEN, C.; VARMA, R. S.; SOLHY, A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 347, p 48–76, 2017.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**. V. 238, p 37-38, 1972.

GADE, R.; AHMED, J.; YANAPU, K. L.; ABATE, S. Y.; TAO, Y. T.; POLA, S. Photodegradation of Organic Dyes and Industrial Wastewater in the Presence of Layer type Perovskite Materials under Visible Light Irradiation, **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V.6, p 4504-4513, 2018.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. **Ozone Sci. Eng.** V.9, p 335-352, 1987.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press; London, p.41, 1982.

GUAN, Y.; CAO, W.; GUAN, H.; LEI, X.; WANG, X.; TU, Y.; KONG, X. A novel polyalcohol-coated hydroxyapatite for the fast adsorption of organic dyes. Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects**. V.548, p 85–91, 2018.

GUO, X.; HOU, W. Synthesis of a novel super-microporous layered material and its catalytic application in the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 80, n. 1-3, p 269–274, 2005.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chem. Soc. Rev.**V.43 (22), p 7520–7535, 2014.

HLAING, N. N.; OTHMAN, R.; HINODE, H.; KURNIAWAN, W.; THANT, A. A.; MOHAMED, A. R.; SREEKANTAN, S. The Influence of Hydrothermal Temperature on CaO-based Adsorbents Synthesized by Sol-Gel-Hydrothermal Method. **Procedia Environmental Sciences**. V.20, p 71–78, 2014.

HONORIO, L. M. C. $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. 114 f. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2014.

HOU, W.; YANG, G.; KONG, Y.; YAN, Q. J. Heating Behavior and Crystal Growth Mechanism in Microwave Field. **The Journal of Physical Chemistry B**. V.109(4), p 1371–1379, 2005.

HUANG, X.; ZENG, Z. Y.; ZHANG, H. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications. **Chem. Soc. Rev.** V.42, p 1934–1946. 2013.

JACOBSON, A. In Solid State Supramolecular Chemistry: Two and Three Dimensional Inorganic Networks, ed. G. Alberti e T. Bein, Pergamon, New York. V. 7, ch. 10, p 315–335, 1996.

JEHNG, J. M.; ISRAEL, E. W. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides, **Chem. Mater.** V. 3, p 100-107, 1991.

JEVTIC, M.; MITRIC, M.; SKAPIN, S.; JANCAR, B.; IGNJATOVIC, N.; USKOKOVIC, D. Crystal Structure of Hydroxyapatite Nanorods Synthesized by Sonochemical Homogeneous Precipitation. **CRYSTAL GROWTH & DESIGN**. V.8, p 2217–2222, 2008.

JIAO, J.; WANG, J.; LI, M.; LI, J.; LI, Q.; QUAN, J. Chen, Simultaneous determination of three azo dyes in food product by ion mobility spectrometry, **J. Chromatography B**. V.1025 p 105–109, 2016.

KANAKARAJU, D.; BEVERLEY, D. G.; MICHAEL, O. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**. V.219, p 189-207, 2018.

KANEDA, K.; MIZUGAKI, T. Development of concerto metal catalysts using apatite compounds for green organic syntheses. **Energy & Environmental Science**. V.2(6), p 655, 2009.

KEYHANIAN, F.; SHARIATI, S.; FARAJI, M.; HESABI, M. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2011.

KHEMILA, B.; MERZOUK, B.; CHOUDER, A.; ZIDELKHIR, R.; LECLERC, J. P.; LAPICQUE, F.; Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**. V 7, p 27-35, 2018.

KISSA, E. in Dispersions—Characterization, Testing and Measurement, ed. A. T. Hubbard, Marcel Dekker Inc., New York, 1999.

KOUTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods”, **Journal of Biomedical Material Research**. V. 62, p 600-612, 2002.

KUDO, A.; KANEKO, E. Photoluminescent properties of ion-exchangeable layered oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**. V. 21, n. 4-6, p 615–620, 1998.

KUDO, A.; SAKATA, T. Effect of ion exchange on photoluminescence of layered niobates $K_4Nb_6O_{17}$ and KNb_3O_8 . **J. Phys. Chem**. V.100, p 17323-17326, 1996.

KUNZ, A. P.; ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**. V. 25, p 78–82, 2002.

LAGADIC, I.; LACROIX, P. G.; CLÉMENT, R. Layered MPS3(M = Mn, Cd) Thin Films as Host Matrixes for Nonlinear Optical Material Processing. **Chemistry of Materials**. V.9 (9), p 2004–2012, 1997.

LAGALY, G.; BERGAYA, F. B. K. G. Handbook of Clay Science **Elsevier Ltd. Amsterdam**. V. 1, p 141–245, 2006.

LAZAREVIC, Z.Z.; VIJATOVIC, M.; DOHCEVI-MITROVIC, Z.; ROMCEVIE, N. Z.; ROMCEVIC, M.J.; PAUNOVIC, N.; STOJANOVIC, B.D. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**. V.30, p 623-628, 2009.

LEAL, S.H.B.S. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. **Tese (Doutorado)** - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

LEE, H.; OHNO, T. Visible light photoreactivity from hybridization states between carbon nitride bandgap states and valence states in Nb and Ti oxides. **Chemical Physics**. V. 415, p 156–160, 2013.

LI, L.; DENG, J.; CHEN, J.; SUN, X.; YU, R.; LIU, G.; XING, X. Wire Structure and Morphology Transformation of Niobium Oxide and Niobates by Molten Salt Synthesis. **Chemistry of Materials**. V. 21, n. 7, p 1207–1213, 2009.

LI, L.; DENG, J.; YU, R.; CHEN, J.; WANG, X.; XING, X. Phase evolution in low-dimensional niobium oxide synthesized by a topochemical method, **Inorg. Chem.** V.49, p 1397-1403, 2010.

LI, R.; LIU, L.; MING, B.; JI, Y.; WANG, R.; Oxygen vacancy effect on photoluminescence of KNb_3O_8 nanosheets. **Applied Surface Science**. V. 439, p 983-990, 2018.

LI, X.; KIKUGAWA, N.; YE, J. Nitrogen-doped Lamellar Niobic Acid with Visible Light-responsive Photocatalytic Activity. **Advanced Materials**. V.20, p 3816–3819, 2008.

LI, X.; PAN, H.; HU, Q.; ZHANG, C. Nitrogen-doped $\text{SiO}_2\text{-HNb}_3\text{O}_8$ for rhodamine B photodegradation under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 509, n. 21, p 6252–6256, 2011.

LIAO, C. S.; HUNG, C. H.; CHAO, S. L. Decolorization of azo dye reactive black B by *Bacillus cereus* strain HJ-1, **Chemosphere**. V.90, p 2109–2114, 2013.

LIMA, L. C. Espinélios do sistema $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-Mg}_2\text{SnO}_4$ obtidos pelo método Pechini-modificado: propriedades fotocatalíticas e antiadesão microbiana. 94f. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2016.

LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. The handbook of infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, **Academic Press**, San Diego, 1991.

LINDINO, C. A.; BATALIOTO, C. F.; HOSS, D.; SCHURANCK, S. C. H. Degradação do agrotóxico com fotocatalisador hidroxiapatita. **Ciência e Natura** V.38 n.3, p 1560–1579, 2016.

LIU, H.; CHEN, F.; XI, P.; CHEN, B.; HUANG, L.; CHENG, J.; SHAO, C.; WANG, J.; BAI, D.; ZENG, Z. Biocompatible Fluorescent Hydroxyapatite: Synthesis and Live Cell Imaging Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**. V.115, p 18538–18544, 2011.

LIU, H.; ZHANG, H.; SHEN, P.; CHEN, F.; ZHANG, S. Synergistic Effects in Nano engineered HNb_3O_8 /Graphene Hybrids with Improved Photocatalytic Conversion Ability of CO_2 into Renewable Fuels. **Langmuir**. V.32, p 254–264, 2016.

LIU, J.-F. ; LI, X.-L. ; & LI, Y.-D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. **Journal of Crystal Growth**. V.247(3-4), p 419–424, 2003.

LIU, X.; MA, J.; YANG, J. Visible-light-driven amorphous Fe(III)-substituted hydroxyapatite photocatalyst: Characterization and photocatalytic activity. **Materials Letters**. V.137 p 256–259, 2014.

LU, K.; QUAN, Q.; XU, Y. J. Multifarious roles of carbon quantum dots in heterogeneous photocatalysis, **Journal of Energy Chemistry**. V.25, p 927-935, 2016.

MATTHEWS, R. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO_2 as a stationary phase. **Solar Energy**. V.38(6), p 405-413, 1984.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**.V.6, p 1185-1204, 2014.

MEDEIROS, R. B. Síntese e caracterização de oxinitretos lamelares com fórmula $\text{K}_{1+x}\text{M}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_x$ (M=Ca e Sr) aplicado na descoloração fotocatalítica do corante remazol amarelo ouro.136f. **Dissertação (Mestrado em Química)** - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

MEHTA, P.; MEHTA, R.; SURANA, M.; KABRA, B. V.; Influence of operational parameters on degradation of commercial textile azo dye acid blue 113 (cyanine 5r) by advanced oxidation technology. **Journal Current Chemical Pharmaceutical Sciences**. V.1, p 28-36, 2011.

MICULESCU, F.; ANDREA, M.; MARIAN, M.; NICOLAE, D. B.; ROBERT, C. C.; STEFAN, I. V.; GEROGHE, E. S.; VIJAY, K.T. Synthesis and Characterization of Jellified Composites from Bovine Bone-Derived Hydroxyapatite and Starch as Precursors for Robocasting. **ACS Omega**. V.3, p 1338–1349, 2018.

MINIAI, A. H. Preparation and Characterisation of an Natural Adsorbent used for Elimination of Pollutants in Wastewater. **Energy Procedia**. V.18, p 1145–1151, 2012.

MITTAL, A.; GAJBE, V.; MITTAL, J. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials. **Journal of Hazardous Materials**, V.150 (2), p 364-375, 2008.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V.K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, V.343 (2), p 463-473, 2010.

MOHAMED, R.M.; BAEISSA, E.S. Preparation and characterization of Pd–TiO₂–hydroxyapatite nanoparticles for the photocatalytic degradation of cyanide under visible light. **Applied Catalysis A: General**. V.464–465, p 218–224, 2013.

MOUNET, N.; GIBERTINI, M.; SCHWALLER, P.; CAMPI, D.; MERKYS, A.; MARRAZZO, A.; SOHIER, T.; CASTELLI, I. E.; CEPPELLOTTI, A.; PIZZI, G.; MARZARI, N. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. **Nature Nanotechnology**. 2018.

NAKATO, T.; MIYAMOTO, N.; HARADA, A. Stable liquid crystalline phases of colloidally dispersed exfoliated layered niobates. **Chem. Commun.** p 78-79, 2004.

NEIRA, I. S.; GUITIÁN, F.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, T.; YOSHIMURA, M. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite whiskers with sharp faceted hexagonal morphology. **Journal of Materials Science**. V. 43(7), p 2171–2178, 2007.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**. V.197, p 210–227, 2018.

NISHIKAWA, M.; YANG, W.; NOSAKA, Y. Grafting effects of Cu²⁺ on the photocatalytic activity of titanium-substituted hydroxyapatite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 378, p 314–318, 2013.

OSADA, M.; SASAKI, T. Two-dimensional dielectric nanosheets: Novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks. **Adv. Mater.**V.24, p 210–228, 2012.

OWENS, G. J.; SINGH, R. K.; FOROUTAN, F.; ALQAYSI, M.; HAN, CHEOL-MIN.; MAHAPATRA, C.; KIM, HAE-WON.; KNOWLES, J. C. Sol–gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, V.77, p 1–79, 2016.

PANDEY, O. P.; AMIT, S. V.; GUPTA, A. Efficient photodegradation of methylene blue (MB) under solar radiation by ZrC nanoparticles. **Advanced Powder Technology**. V.29, p 2231-2242, 2018.

PATEL, H. M.; DIXIT, B. C. Synthesis, characterization and dyeing assessment of novel acid azo dyes and mordent acid azo dyes based on 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid on wool and silk fabrics. **J. Saudi Chem. Soc.** V.18, p 507–512, 2014.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.47 (4), p 219-256, 2004.

PICCIRILLO, C.; CASTRO, P. M. L. Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: Characteristics, performances and future perspectives. **Journal of Environmental Management**. V.193, p 79-91, 2017.

PRAMANIK, N.; IMAE, T. Fabrication and Characterization of Dendrimer-Functionalized Mesoporous Hydroxyapatite. **Langmuir**, v.28, p.14018–14027, 2012.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. SALMAN. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**. V. 151, p 10-18, 2009.

ROVINA, K.; PRABAKARAN, P. P.; SIDDIQUEE, S.; SHAARANI, S. M. Methods for the analysis of sunset yellow FCF (E110) in food and beverage products, TrAC, **Trends Anal. Chem.** V.85, p 47–56, 2016.

RUI, L.; LIYING, L.; BANGMING, M.; YUHANG, J.; RUZHI, W. Oxygen vacancy effect on photoluminescence of KNb_3O_8 nanosheets. **Applied Surface Science**. V. 439, p 983-990, 2017.

SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M.; KHOSH DARGI, E. D.; AHMAD, J. Khoshdargi Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. **Acta Biomaterials**, V. 9, p 7591-7621, 2013.

SALHI, A.; AARFANE, A.; TAHIRI, S.; KHAMLICHE, L.; BENSITEL, M.; BENTISS, F.; KRATI, M. E. Study of the photocatalytic degradation of methylene blue dye using titanium-doped hydroxyapatite. **Mediterranean Journal of Chemistry**. V. 4(1), p 59-67, 2015.

SALLEN, M. A. M.; MAHMOUD, K. D.; KARIM, A. W. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Dessalinização*. V.280, p 1-13, 2011.

SWAIN, S. K.; SARKAR, D.; BHATTACHARYYA, S. Preparation of porous scaffold from hydroxyapatite powders. **Materials Science and Engineering**. V.31 (6), p 1240–1244, 2011.

SEFFEN, M. Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp. **Journal of Hazardous Materials**. V.170, p 1050 – 1055. 2009

SEN, S. K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: a review. **Fungal Biol. Rev.** V.30 p 112–133, 2016.

SERPONE, N.; AL-EKABI, H. Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titânia supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**. V.92(20), p 5726-5731, 1988.

SERPONE, S.; V. EMELIE; Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **Journal of Photoenergy**.V.4, p 91–131, 2002.

SIVAPERUMAL, V. R.; MANI, R.; NACHIAPPAN, M. S.; ARUMUGAM, K. Direct hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/alumina nanocomposite. **Materials Characterization**. V.134, p 416–421, 2017.

SHARMA, K. J. Minimization of organic chemical load in direct dyes effluent using low cost adsorbents. **Chemical Engineering Journal**. V.155, p 234 –240, 2009.

SHEN, C.; WEN, Y.; KANG, X.; LIU, W. H₂O₂-induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. **Chemical Engineering Journal**, V.166 (2), p 474-482, 2011.

SHIGUIHARA, A. L. Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros. 182 f. **Tese (Doutorado em Química)** – Universidade de São Paulo, 2010.

SIHEM, A.; LEHOCINE, B. M.; MINIAI, A. H. Preparation and Characterization of an Natural Adsorbent used for Elimination of Pollutants in Wastewater. **Energy Procedia**, V.18, p 1145 – 1151, 2012.

SILVA, C. C. Hydroxyapatite Screen-Printed Thick Films: Optical and Electrical Properties. **Materials Chemistry and Physics**. V. 92, p 260-268, 2005.

SILVA, C. C.; ROCHA, H. H. B.; FREIRE, F. N. A.; SANTOS, M. R. P.; SABOIA, K. D. A.; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Síntese e caracterização de KNbO_3 aplicado na fotodegradação remazol amarelo ouro em solução aquosa, **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

SILVA, M. M. F.; OLIVEIRA, M. M.; AVELINO, M. C.; FONSECA, M. G.; ALMEIDA, R. K. S.; FILHO, E. C. S. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. **Chemical Engineering Journal**. V.203, p 259-268, 2012.

SOPHIE, C. C. Synthesis methods of hydroxyapatite. Lucideon (formerly). **CERAM**. P 1-14, 2014.

SOUZA, J. K. D.; HONÓRIO, L. M. C.; MOREIRA, J. F.; TORRES, S.M.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S. Layered niobate KNb_3O_8 synthesized by the polymeric precursor method. **CERÂMICA**. V. 64, p 104-108, 2018.

SUN, J.; JIN, J.; BEGER, R. D.; CERNEGLIA, C. E.; CHEN, H. Evaluation of metabolism of azo dyes and their effects on *Staphylococcus aureus* metabolome, **J. Ind. Microbiol. Biotechnol**. V.44 p 1471–1481, 2017.

SUZUKI, S.; TESHIMA, K. Fabrication and photocatalytic performance of highly crystalline nanosheets derived from flux-grown KNb_3O_8 crystals. **CrystEngComm**. V. 14, p 987, 2012.

TEIXEIRA, A. R. F. A. Participação de espécies reativas na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro empregando SrSnO_3 ou TiO_2 como catalisador.95f. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F.; Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA.; 2004.

TEIXEIRA, T. P. F.; Avaliação da eficiência do uso de Hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluente de indústria têxtil. **Dissertação de Mestrado**, 2011.

TSUCHIDA, T.; YOSHIOKA, T.; SAKUMA, S.; TAKEGUCHI, T.; UEDA, W. Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 47(5), p 1443–1452, 2008.

TSUKADA, M.; WAKAMURA, M.; YOSHIDA, N.; WATANABE, T. Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: comparison with anataseTiO₂. **J. Mol. Catal. A**. V. 338, p 18-23, 2011.

VASTAG, G.; APOSTOLOV, S.; MATIJEVIC, B.; ASSALEH, F. Multivariate assessment of azo dyes' biological activity parameters. **Journal of Chromatography B**. p.141–149, 2018.

VIANA, U. R. J. Adsorvente de Hidrocarboneto em Fase Livre a Partir de Polímeros Reciclados. PI1002630-4 A2, 2010.

VOLKMER, T. M.; SANTOS, L. A. Influência do tempo de indução nas propriedades de hidroxiapatita porosa obtida por gelcasting de espumas. **Cerâmica**. V. 53(328), p 429–435, 2007.

WAGNER, D. E.; EISENMANN, K. M.; NESTOR-KALINOSKI, A. L.; BHADURI, S. B. A microwave-assisted solution combustion synthesis to produce europium-doped calcium phosphate nanowhiskers for bioimaging applications. **Acta Biomaterialia**. V. 9(9), p 8422–8432, 2013.

WANG, Q.; LI, J.; XU, T.; LU, X.; ZHI, W.; WENG, J. Porous hydroxyapatite scaffolds containing dual microspheres based on poly(lactide-co-glycolide) and chitosan for bone regeneration. **Mater Lett**. V. 188, p 91. 2017.

WANG, C. C.; LEE, C. K.; LYU, M. D.; JUANG, L. C. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters. **Dyes and Pigments**. V. 76, n. 3, p 817-824, 2008.

WANG, J.; ZHANG, H.; WEI, C.; HUANG, Y. Preparação de niobato de potássio micrométrico cúbico (KNbO₃) pelo método hidrotérmico e degradação sonoro-catalítica de corante orgânico. **Sonochhemistry Ultrasonics**. V.30, p 61-69, 2016.

WANG, Q. H.; KALANTAR-ZADEH, K.; KIS, A.; COLEMAN, J. N.; STRANO, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nat. Nanotechnol.** V.7, p 699–712, 2012.

WANG, Q.; CHEN, L.; GUAN, S.; ZHANG, X.; WANG, B.; CAO, X.; YU, Z.; HE, Y.; EVANS, D. G.; FENG, J.; LI, D. Ultrathin and Vacancy-rich CoAl-Layered Double Hydroxide/Graphite Oxide Catalysts: Promotional Effect of Cobalt Vacancies and Oxygen Vacancies in Alcohol Oxidation. **ACS Catal.** V. 8 (4), p 3104–3115, 2018.

WATANABE, Y.; IKOMA, T.; SUETSUGU, Y.; YAMADA, H.; TAMURA, K.; KOMATSU, Y.; MORIYOSHI, Y. Type-A zeolites with hydroxyapatite surface layers formed by an ion exchange reaction. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 26(4-5), p 469–474, 2006.

WEI, X.; YATES, M. Z. Yttrium-Doped Hydroxyapatite Membranes with High Proton Conductivity. **Chemistry of Materials**. V. 24(10), p 1738–1743, 2012.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**. V. 5, n. 8, p 3144-3151, 1972.

YAGUB, M.T.; SEN, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. V. 209, p 172-184, 2014.

YANG, G.; KONG, Y. Heating behavior and crystal growth mechanism in microwave field. **The journal of physical chemistry. B**. V. 109, n. 4, p 1371–9, 2005.

YANG, G.; LIU, Y. Preparation and electrochemical studies of layered PANI/HNb₃O₈ nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 113, n. 1, p 78–86, 2009.

YANG, M. Q.; XU, Y. J. Photocatalytic conversion of CO₂ over graphene-based composites: current status and future perspective. *Nanoscale Horiz.* V.1, p 185–200, 2016.

YU, B.; CAO, B. Synthesis and nonlinear optical properties of single-crystalline KNb₃O₈ nanowires. *Nanotechnology*. V. 24, n. 8, p 085704, 2013.

ZAREI-CHALESHTORI, M.; HOSSEINI, M. Photocatalytic decontamination of wastewater with porous material HNb₃O₈. *Microchemical Journal*. V. 110, p 361–368, 2013.

ZHAN, Z.Y.; XU, C.Y. Large-scale synthesis of single-crystalline KNb₃O₈ nanobelts via a simple molten salt method. *Ceramics International*. V. 36, n. 2, p 679–682, 2010.

ZHANG, G.; GONG, J. Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by KNb₃O₈ and the role of potassium in the photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*. V. 123, n. 1-2, p 59–64, 2006.

ZHANG, G.; HE, F. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of KNb₃O₈ with nanometer leaf-like network. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 427, n. 1-2, p 82–86, 2007.

ZHANG, H.; CHEN, G.; BAHNEMANN, D. W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J. Mater. Chem.* V.19, p 5089-5121, 2009.

ZHOU, P.; LI, Q.; HE, J.; LI, D.; LI, Z. Structural features of HNb₃O₈ nanosheets and their catalytic performance in toluene nitration. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. V. 89(11), p 2097–2104, 2015.

9. APÊNDICE

Sistema HAP-Pura

Difração de raio-X (DRX)

A figura 40 apresenta o difratograma de raios-X do fosfato puro sintetizado pelo método de co-precipitação, onde os planos que foram indexados de acordo com carta cristalográfica JCPDS 09-0432 são pertencentes a fase hidroxiapatita hexagonal referente ao grupo espacial $P6_3/m$.

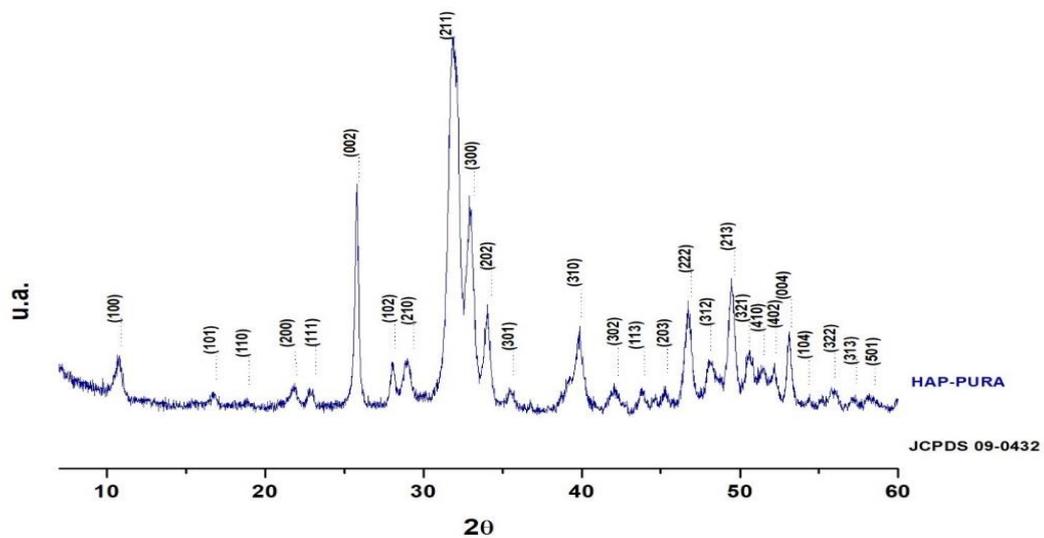


Figura 40 - Difratograma da HAP pura calcinada a 300°C .

Pelos resultados representados no difratograma não foram identificados picos característicos de outras fases, indicando assim que a hidroxiapatita obtida por esse método de síntese é monofásica.

Espectroscopia na região do infravermelho

A partir dos espectros de infravermelho foi possível observar as bandas características da hidroxiapatita (figura 41), na faixa de (1093, 1033 e 962 cm^{-1}) correspondentes à deformação assimétrica, uma banda visualizada próximo a (603 cm^{-1}) corresponde à deformação assimétrica P-O de grupo PO_4^{3-} e outra banda em torno de (565 cm^{-1}), corresponde à deformação assimétrica PO (H) de grupo HPO_4^{2-} (PRAMANIK et al.,2012). As absorções referentes ao carbonato também estão presentes no espectro da hidroxiapatita pura, uma vez que a atmosfera da síntese não foi controlada, tem-se a incorporação de CO_2 , proporcionando assim, o surgimento de duas bandas em 1446 e 1417 cm^{-1} e outra em 875 cm^{-1} (LIU et al., 2011), referente ao estiramento C–O do CO_3^{2-} .

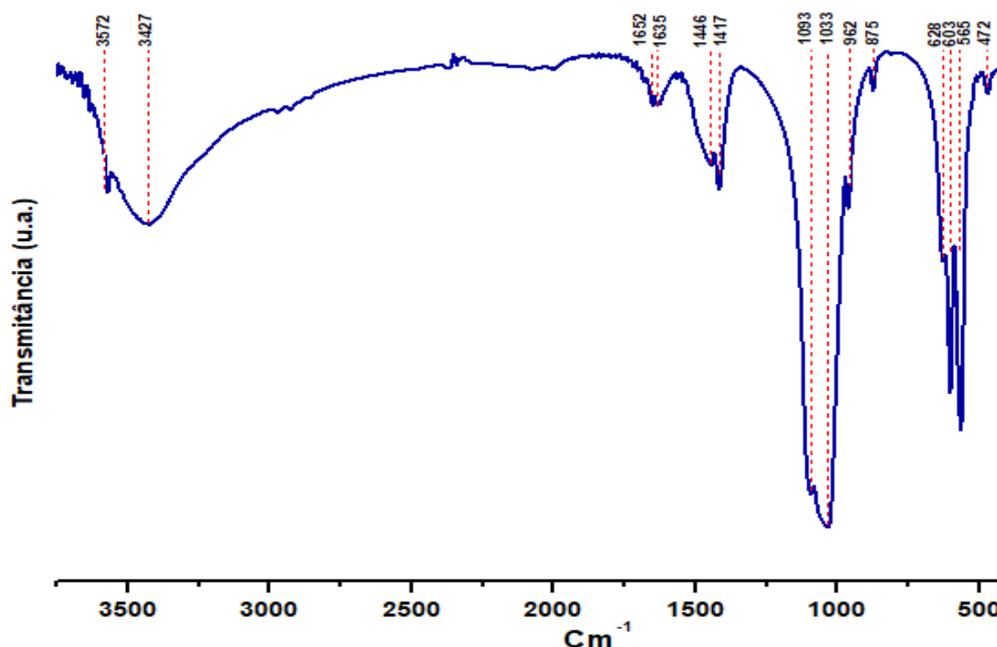


Figura 41 - Espectro de Infravermelho da Hidroxiapatita pura calcinada a 300°C.

Absorções referentes à presença de água também estão presentes no espectro, na região por volta de (3572 cm^{-1} e 628 cm^{-1}) temos os modos de estiramento e vibração respectivamente de grupos estruturais hidroxila (MICULESCU et al.,2018), A banda de deformação das moléculas de água aparece em 1652-1635 cm^{-1} . Uma banda na região de (3427 cm^{-1}) também foi atribuída às vibrações de estiramento de grupos OH de água adsorvida (PRAMANIK et al.,2012), e outra em torno de (630 cm^{-1}) relativa à deformação angular do grupo OH de água fisissorvida (JEVTIC et al., 2008.; LIU et al., 2011).

Espectroscopia Vibracional Raman

A espectroscopia Raman (Figura 42) apresentou as principais bandas características da hidroxiapatita pura, sendo assim as bandas em torno de 429 e 451 cm^{-1} ($\nu_2\text{PO}_4^{3-}$) podem ser atribuídas ao padrão de flexão O–P–O do grupo fosfato (SILVA et al.,2005; BALTAZAR et al.,2018). De acordo com (WANG et al.,2017) as frequências vibracionais do grupo ($\nu_4\text{PO}_4^{3-}$) na região entre 590 e 607 cm^{-1} também estão associadas ao caráter de flexão nas ligações entre O–P–O.

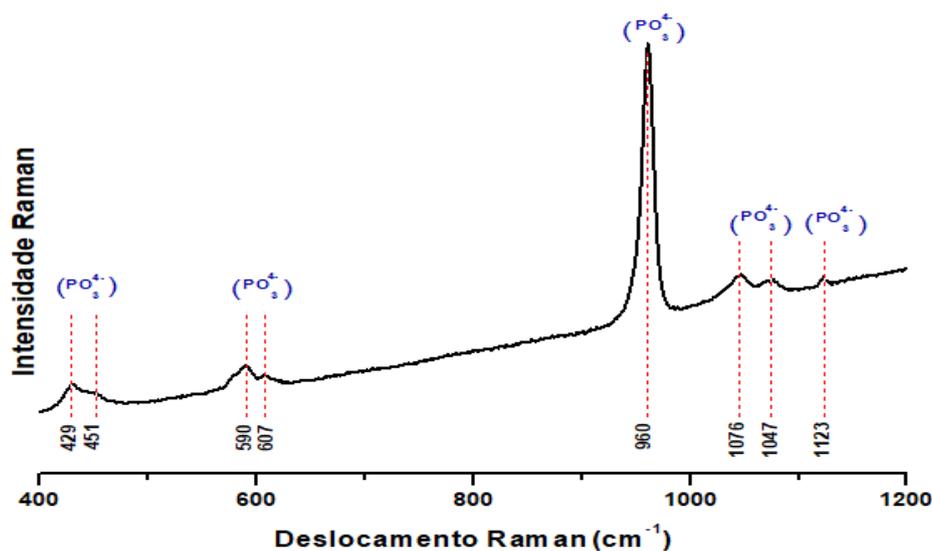


Figura 382 - Espectro Raman da Hidroxiapatita pura.

Em sequência, a notável presença da banda em 960 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4^{3-}$) pode ser associada segundo a literatura como uma típica frequência de fosfato de apatitas carbonatadas. Por fim, as bandas 1076, 1047 e 1123 cm^{-1} estão atribuídas aos modos vibracionais de alongamento entre P–O.

Sistema KNb_3O_8 e $\text{H Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Difração de raios-X (DRX)

O difratograma do niobato de potássio na fase atribuída ao KNb_3O_8 é mostrado na Figura 43. Seus principais planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 01-075-2182 apresentando uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Amam*.

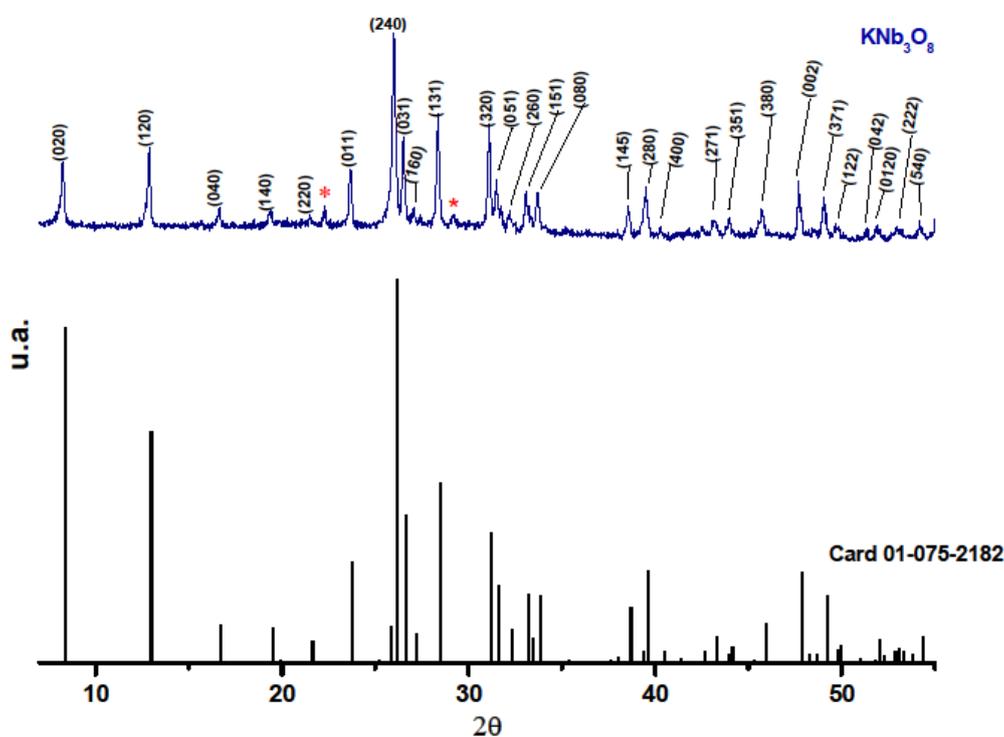


Figura 393 - KNb_3O_8 acima e PDF Card 01-075-2182 abaixo.

É válido salientar que, embora haja presença de uma pequena fase secundária, o método dos precursores poliméricos se mostrou eficiente tendo em vista que se trata de uma rota sintética que geralmente leva a uma maior homogeneização dos cátions em solução, proporcionando melhor distribuição elementar na rede final (SOUZA et al., 2018).

Reação de protonação do KNb_3O_8

Difração de raio-X

Na figura 44 abaixo são mostrados os difratogramas da fase do triniobato de potássio e sua fase protonada, pode-se observar o deslocamento de todos os picos para ângulos menores o que sugere o aumento do espaçamento da região interlamelar onde antes da protonação o KNb_3O_8 possui distancia Interplanar de $d_{020} = 1,072$ nm e após a remoção do K^+ e inserção do íon hidrônio H_3O^+ esse valor aumenta para $d_{020}=1,135$ nm.

O difratograma foi indexado com boa concordância pela ficha JCPDS 44-0672, do $\text{HNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

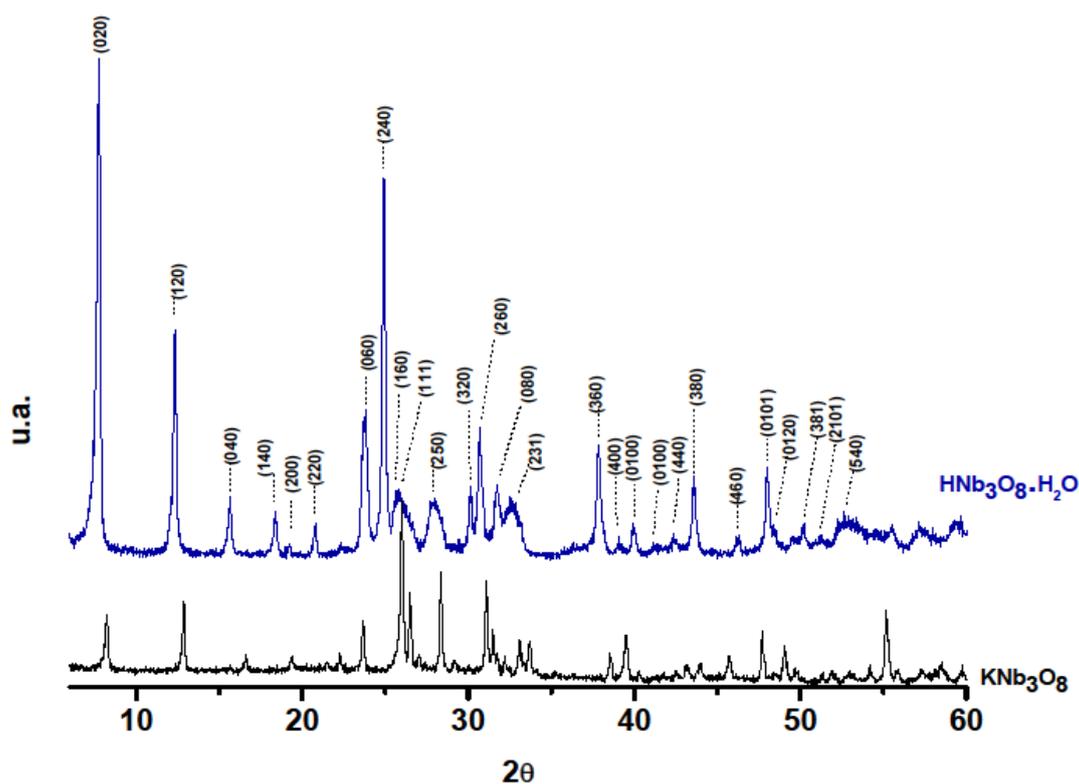


Figura 404 - Difratograma do KNb_3O_8 e $\text{HNb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Espectroscopia na região do Infravermelho

O espectro de infravermelho do triniobato de potássio é representado na figura 45 juntamente com suas principais bandas vibracionais.

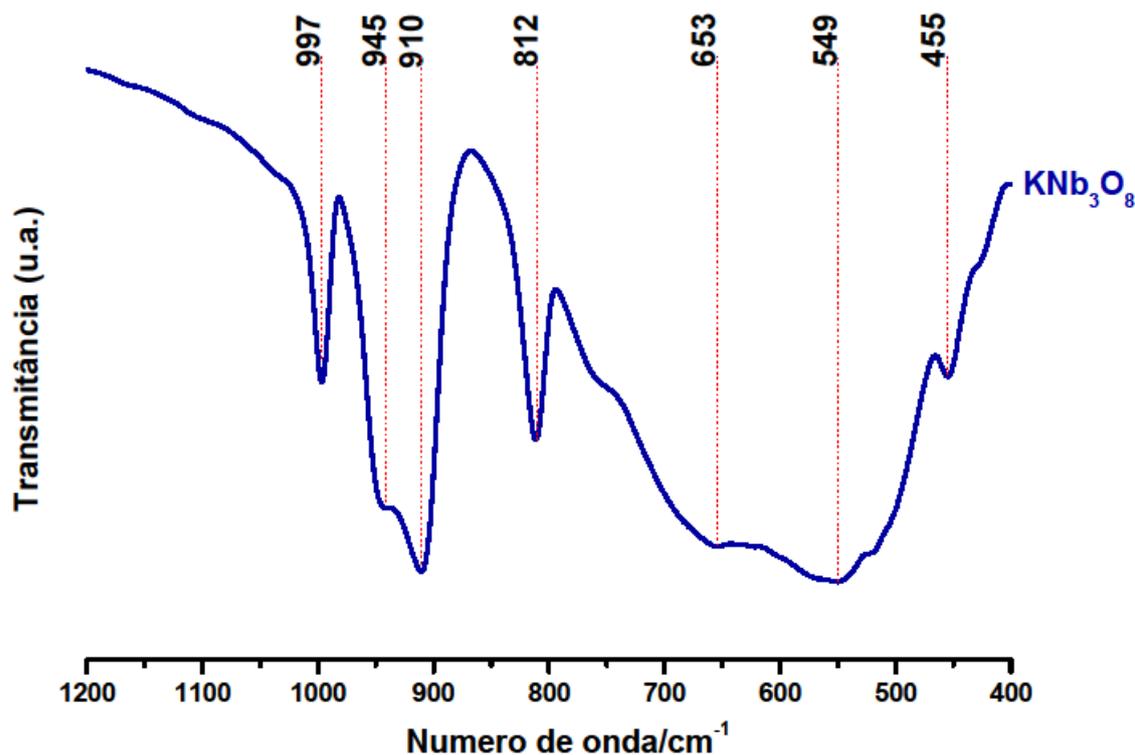


Figura 415- Espectro de infravermelho do KNb₃O₈.

O espectro acima mostra as bandas características de vibrações NbO₆ na região entre (1000 e 800 cm⁻¹) que estão de acordo com a literatura (SOUSA et al.,2018) ;(LIU et al.,2003) e (YANG et al.,2005).

A ampla faixa de absorção em torno de 700-400 cm⁻¹ está relacionada com as vibrações do octaedro NbO₆ compartilhado por cantos (700-600 cm⁻¹) e as vibrações estruturais do Nb-O (600-400 cm⁻¹) segundo (LIU et al.,2003).

Espectroscopia vibracional Raman

Na figura 46 abaixo estão expostos os espectros obtidos pela espectroscopia Raman para o KNb_3O_8 e sua fase protonada $\text{H}^+\text{Nb}_3\text{O}_8$. Segundo a literatura (KUDO et al.,1996; LI et al.,2010) para a espectroscopia Raman, os niobatos constituídos por unidades de NbO_6 dispostos na região de 851 a 950 cm^{-1} correspondem a octaedros altamente distorcidos contendo ligações Nb-O curtas no modo de alongamento. Essa distorção pode estar associada ao cátion K^+ presente na região interlamelar causando tal mudança micro estrutural (PAN ZHOU et al.,2015; JEHNG e WACHS et al.,1991).

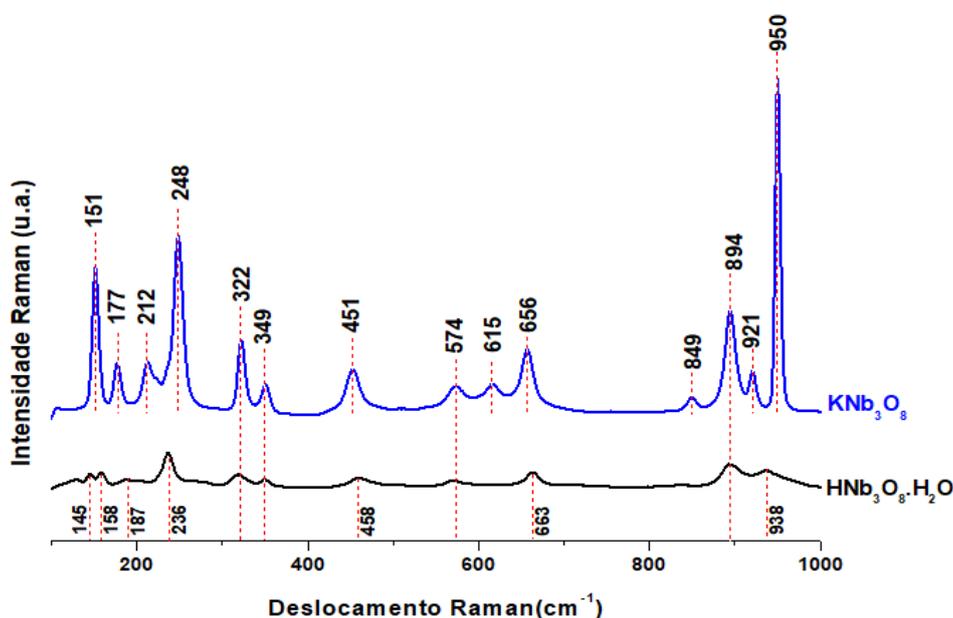


Figura 426 - Espectros Raman para a fase potássica e protonada do KNb_3O_8 .

A banda específica em 851cm^{-1} está relacionada com octaedros altamente distorcidos com estrutura bidimensional, a mesma desapareceu após a reação de protonação (ZHOU et al.,2015). Frequências Raman entre $572\text{-}656$ e $212\text{-}349\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao modo de alongamento e ao modo de flexão da ligação Nb-O-Nb, respectivamente (BIZETO et al.,2010). As unidades octaédricas de NbO_6 estão associadas com as bandas de 663 e 893 cm^{-1} é válido propor que as unidades octaédricas ainda se mantêm mesmo depois da troca protônica.