



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

Tese de Doutorado

Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema de Perovskitas Lamelares do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ (X= 0, 1 e 2) como fotocatalisadores.

Rayssa Barbosa de Medeiros

João Pessoa – PB - Brasil

Dezembro/2023



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

Tese de Doutorado

**Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema
de Perovskitas Lamelares do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ (X= 0, 1 e 2) como fotocatalisadores.**

Rayssa Barbosa de Medeiros*

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção da aprovação no exame final de tese.

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

***Bolsista do CNPq**

João Pessoa – PB - Brasil

Dezembro/2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M488s Medeiros, Rayssa Barbosa de.

Síntese, caracterização e avaliação do sistema de Perovskitas Lamelares do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}(3-x)\text{TaO}_{10}$ ($x = 0, 1$ e 2) como fotocatalisadores. / Rayssa Barbosa de Medeiros. - João Pessoa, 2023.

89 f. : il.

Ary da Silva Maia.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Fotocatálise. 2. Perovskitas Lamelares. 3. Remazol amarelo ouro. I. Maia, Ary da Silva. II. Título.

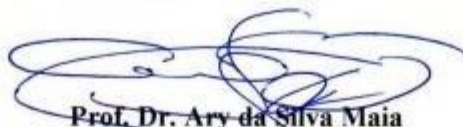
UFPB/BC

CDU 544.526.5(043)

Elaborado por ANNA REGINA DA SILVA RIBEIRO - CRB-15/24

Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema de Perovskitas Lamelares do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}(3-x)\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x=0, 1$ e 2) como fotocatalisadores.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Rayssa Barbosa de Medeiros e aprovada pela banca examinadora em 01 de dezembro de 2023.



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
DQ/CCEN/UEPB
Orientador/Presidente



Prof.ª Dr.ª Mary Cristina Ferreira Alves
DQ/CCT/UEPB
Examinadora



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
DEMA/CT/UEPB
Examinador



Prof.ª Dr.ª Ana Paula de Melo Alves Guedes
DQ/CCEN/UEPB
Examinadora



Prof.ª Dr.ª Iêda Maria Garcia dos Santos
DQ/CCEN/UEPB
Examinadora

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos
meus pais, Glauco e
Ariadna, meus maiores
incentivadores, que, desde
cedo, me ensinaram o valor
da educação para se
entender o mundo e que me
mostraram, com muita
paciência e amor, que não
há limites para a busca de
um sonho, para se querer
sempre mais da vida e ser
feliz.

Obrigada por serem um
verdadeiro pilar de
esperança, sabedoria,
respeito à Deus e amor em
minha vida. A vocês, dedico
cada linha deste trabalho.

*Quando eu contei meus sonhos para alguém
Me disseram são grandes demais pra você
Quando falei onde queria chegar
Me disseram pare por aqui não vá além
Mas com Deus foi bem diferente
Ele me disse vá em frente eu contigo estou
Quando eu senti medo de seguir
Ele disse: Prossiga eu te fiz pra ser um vencedor
Desde então eu nunca mais me limitei
Eu guardei no coração as palavras de Deus
Descobri que os planos Dele para mim
São muito maiores que os meus*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por até aqui ter sido meu arrimo. Foi ele quem me fortaleceu nos momentos mais difíceis, sabedoria nos momentos necessários e me trouxe até o fim dessa etapa com sua misericórdia infinita. Sou grata por todas as graças derramadas em minha vida durante esses anos de curso. Não mereço, mas Deus, com seu amor sem limites me renova a cada novo dia. Todos os agradecimentos a seguir passam primeiramente pela minha oração a Deus. Bendigo a Ele pelo dom da vida de cada um aqui citado. São todos auxílios de Deus e escolhidos por Ele para estarem ao meu lado.

Todo meu agradecimento aos meus pais que foram meu sustento em tantos momentos durante este processo, me colocaram no caminho certo e eu o segui, seguraram minha mão por muitas vezes enquanto pensei em desistir, foram norte quando eu não conseguia enxergar com clareza a realidade. Hoje, essa vitória não é só minha, é NOSSA. Aos meus presentes de Deus na Terra, meus irmãos, Vinícius e Victor pela companhia tão querida, brigas, abraços e aconchegos. A minha avó Dijanete por todo amor, carinho e orações. Não tem como nesse dia não lembrar e não agradecer ao meu avô Severino, que, mesmo em sua ausência física nunca deixou de se fazer presente em minha caminhada, sei que onde estiver estarás vibrando e torcendo por mim. A vocês, minha família, meu sincero e total agradecimento pelo o que me ensinaram pelo o que sou e pelo o que me tornarei. Amo vocês!

Chegar ao fim do doutorado cabe-me a fazer uma grande retrospectiva de tantas coisas, dentre elas, o momento em que cheguei ao LACOM em 2016 sem conhecer ninguém (alunos e professores), e sem nem pensar, o professor Ary me aceitou como sua orientanda. Agradeço professor, por confiar no meu trabalho e na minha dedicação. Quero lhe dizer que conseguimos, chegamos aqui com muitas conquistas e objetivos alcançados. Gratidão por tudo e principalmente por essa reta final com tantos desafios.

Aos professores que participaram da minha trajetória em disciplinas e em bancas, obrigada por todo reconhecimento e pelas contribuições a mim designadas: Profa. Ieda Garcia, Prof. Edvan Cirino, Prof. Júlio Rebouças, Profa. Liliana Lira, Profa. Ana Paula. “Se cheguei até aqui foi porque me apoiei em ombros de gigantes”, aos Mestres, com carinho!

Aos meus amigos do LACOM: Adriana Nunes, Adervando Silva (Kiko), Lais Chantelle (Lala), Gilmário Nunes, Deóclecio, Juliana Kelly, Nayara, Jerônimo, Débora Rosendo, Katiane Judy, Leandro Oliveira, Arnayra Sonayra. Vocês estiveram comigo nos momentos tristes e felizes, com ou sem fase secundária, com ou sem atividade fotocatalítica, com ou sem proficiência, com ou sem França, com cachaça ou sem cachaça. Obrigada pela história construída, brincadeiras, apoio e suporte.

Em especial agradeço a minhas duas grandes e eternas amigas, Julliete Bezerra e Adriana Nunes. Palavras nunca serão suficientes para dimensionar minha gratidão por tudo que vocês foram e fizeram por mim, posso dizer que são minhas irmãs aqui na Terra.

À parceria com os laboratórios do ISCR (Institute de Sciences Chimiques de Rennes – Université de Rennes I);

Ao Laboratório Interdisciplinar de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (LANANO) pelas medidas de EDX.

Ao Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços de Petróleo UFRN/IQ pelas análises de DRX;

Ao Núcleo de Processamento de Alto Desempenho, NPAD/UFRN, pelo refinamento Rietveld.

A CBMM que disponibilizou o reagente de nióbio para a realização das sínteses;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

Quando se consegue alcançar os objetivos que almejamos ao longo de um doutorado, pode-se perceber e sentir o peso das contribuições dadas por inúmeras pessoas, mesmo estas supondo serem contribuições simples, muitas vezes estas não avaliam o peso de suas atitudes para quem as recebeu. Minha

profunda gratidão a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Sumário

1.	Introdução.....	18
2.	Objetivos	21
2.2.	Objetivos Específicos	21
3.	Fundamentação Teórica	23
3.2.	Materiais Lamelares	23
3.1.2.	MÉTODOS DE SÍNTESE DE PEROVSKITAS LAMELARES ..	28
3.2.2.	Fotodegradação de corantes têxteis	30
3.1.3.	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	31
4.	Metodologia.....	39
4.2.	Otimização da síntese dos fotocatalisadores	39
4.3.	Síntese dos fotocatalisadores.....	40
4.3.2.	SÍNTESE DO $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($3 \geq x \geq 0$).....	40
4.4.	Caracterização dos fotocatalisadores	41
4.4.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	41
4.4.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	42
4.4.4.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	42
4.4.5.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO UV-VIS	43
4.4.6.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX)	43
4.5.	Testes fotocatalíticos.....	44
4.4.1.	Remazol Amarelo Ouro (RNL).....	44
4.4.2.	Procedimentos Fotocatalíticos	45
4.4.3.	ATIVAÇÃO UV EX SITU ANTES DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	47
4.6.	Reação com ácido tereftálico	47

4.7.	Cálculos teóricos	49
5.	Resultados e Discussão	51
5.2.	Síntese e caracterização dos sistemas do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x = 0,1$ e 2)	51
5.2.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	51
5.2.3.	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	57
5.2.4.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	58
5.2.5.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	60
5.2.6.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).....	61
5.3.	Testes fotocatalíticos para a foto-hidroxilação do ácido tereftálico	62
5.4.	Testes Fotocatalíticos.....	64
6.	Considerações Finais.....	75
7.	Perspectivas futuras.....	77
8.	Referências	79
9.	Anexos.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição de um material lamelar	23
Figura 2 - Materiais lamelares: neutros, catiônicos e aniônicos (Fonte: Autor próprio).....	24
Figura 3 - Fases das perovskitas lamelares: DJ e RP (FONTE: Adpt. (MONTASSERASADI et al., 2015))	25
Figura 4 – Estruturas de perovskitas lamelares: niobatos, tantalatos e tantalonibatos (FONTE: adpt de (PAN et al., 2018)).....	27
Figura 5 - Exemplos de POAs	32
Figura 6 - Fotoativação do catalisador (FONTE: SURI, et al, 1993).....	35
Figura 7 - Remazol Amarelo Ouro (RNL) – FONTE: (JUNIOR et al., 2009)	44
Figura 8 - Representação dos pKas do RNL.....	45
Figura 9 - Sistema do reator fotocatalítico	46
Figura 10 - Esquema da reação de fotohidroxilação do ácido terefático. Fonte: Autor Próprio	48
Figura 11 - Difractogramas dos sistemas KSNO, KSN2TO e KSNT2O ...	51
Figura 12 - Refinamento Rietveld para o KSNO.....	52
Figura 13 - Refinamento Rietveld para o KSN2TO.....	52
Figura 14 - Refinamento Rietveld para o KSNT2O.....	53
Figura 15 - Comparação dos DRXS do KSNT2O com o KSTO	55
Figura 16 - Simetria dos sistemas (FONTE: Autor próprio)	56
Figura 17 - FTIR dos materiais: KSNO, KSN2TO e KSNT2O	57
Figura 18 - RAMAN do KSNO	58
Figura 19 - RAMAN do KSN2TO.....	59
Figura 20 - RAMAN do KSNT2O.....	59
Figura 21 - Espectros e energias de band gap dos sistemas: KSNO, KSN2TO e KSNT2O	61
Figura 22 - Intensidade de fluorescência do KSNO.....	62
Figura 23 - Intensidade de fluorescência do KSN2TO	63

Figura 24 - Intensidade de fluorescência do KSNT2O	63
Figura 25 - C/C_0 da Fotólise da solução de RNL sob irradiação UVC	65
Figura 26 - C/C_0 para adsorção do RNL nos fotocatalisadores, no escuro.....	66
Figura 27 - Resultados fotocatalíticos (C/C_0) do KSNO, KSN2TO e KSNT2O	67
Figura 28 - C/C_0 das reações fotocatalíticas com ou sem ativação UV	67
Figura 29 - Espectro Raman do KSNO antes e após ativação UV	68
Figura 30 - Distorções nos octaedros dos sistemas abordados	69
Figura 31 - Distorções interoctaédricas do KSNO a) Vista Frontal b) Vistas laterais	70
Figura 32 - Distorções interoctaédricas do KSN2T1O a) Vista Frontal b) Vistas laterais	71
Figura 33 - Distorções interoctaédricas do KSN1T2O a) Vista Frontal b) Vistas laterais	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Obtenção dos niobatos lamelares do tipo perovskita.....	29
Tabela 2 - Agentes oxidantes. FONTE:(PERA-TITUS et al., 2004)).....	32
Tabela 3 - Otimização de Síntese para os fotocatalisadores	39
Tabela 4 – Reagentes utilizados para síntese dos fotocatalisadores.....	40
Tabela 5 - Quantidades utilizadas dos precursores nas sínteses	41
Tabela 6 - Quantidades utilizadas para reação do ácido tereftálico.....	48
Tabela 7 - Parâmetros de rede após o refinamento Rietveld.....	53
Tabela 8 - Percentagens das fases após refinamento Rietveld.....	54
Tabela 9 - Parâmetros de rede teóricos e experimentais das amostras	56
Tabela 10 - Tabela das fórmulas teóricas e experimentais obtidas por EDX.....	60
Tabela 11 - Intensidade de formação dos radicais hidroxila	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Å	Ångström (unidade de comprimento)
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios-X
DJ	Dion Jacobson
EDX	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
e⁻	Elétron
eV	Elétrons-volts
FWHM	Largura à meia altura (do inglês: Full Width at Half Maximum)
h⁺	Buraco
IV	Infravermelho
ICDD	International Centre for Diffraction Data
KSNO	$\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$
KSN2TO	$\text{KSr}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$
KSNT2O	$\text{KSr}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$
KSTO	$\text{KSr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$
OAD	Octaedros altamente distorcidos
OLD	Octaedros levemente distorcidos
RNL	Remazol Amarelo Ouro
RP	Ruddlesden popper
UV-Vis	Ultravioleta visível

RESUMO

Título: Síntese, Caracterização e Avaliação do Sistema de Perovskitas Lamelares do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ (X= 0, 1 e 2) como fotocatalisadores.

Autora: Rayssa Barbosa de Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Os niobatos, tantalatos e tantaloniobatos em estruturas de perovskitas lamelares apresentam grande influência na literatura, por apresentarem variadas aplicações, dentre elas, se destacam muito em processos fotocatalíticos. Compreender a influência das mudanças estruturais e eletrônicas é um desafio significativo no desenvolvimento de novos materiais. Os cátions Nb(V) e Ta(V) são pertinentes neste trabalho por possuírem raios iônicos semelhantes em várias coordenações. Em função disto, este trabalho busca sintetizar, caracterizar e avaliar os óxidos mistos $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ (x= 0 a 2), e os submetendo a testes fotocatalíticos em um modelo de reação com o Remazol Amarelo Ouro (RNL). Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) com refinamento Rietveld, Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia RAMAN, análise elementar por Fluorescência de Raios X (EDS). Através do refinamento Rietveld observou-se que as fases puras dos materiais não foram alcançadas, principalmente à medida que o Ta(V) entra na rede, constatando-se assim a dificuldade da preparação das soluções sólidas. Os espectros IV confirmam as vibrações esperadas nas estruturas. Os Ramans teóricos e experimentais corroboram-se. O EDX confirma a proporção estequiométrica desejada. Os resultados fotocatalíticos mostram que à medida que é inserido tântalo na rede os percentuais de descoloração são aumentados, este fato pode estar atrelado às distorções intraoctaédricas e a presença de diferentes metais no centro do octaedro.

ABSTRACT

Title: Synthesis, Characterization and Evaluation of the Lamellar Perovskite System of the $\text{KSr}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ type ($x = 0, 1$ and 2) as photocatalysts.

Author: Rayssa Barbosa de Medeiros

Advisor: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Niobates, tantalates and tantaloniobates in lamellar perovskite structures have a great influence in the literature, as they have several applications, among them, they stand out in photocatalytic processes. Understanding the influence of structural and electronic changes is a significant challenge in developing new materials. The cations Nb(V) and Ta(V) are relevant in this work because they have similar ionic radii in several coordinations. As a result, this work seeks to synthesize, characterize and evaluate the mixed oxides $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x = 0$ to 2), and subject them to photocatalytic tests in an occurrence model with Remazol Yellow Gold (RNL). The materials obtained were characterized by X-ray Diffraction (XRD) with Rietveld refinement, Vibrational Spectroscopy in the Infrared Region (IR), RAMAN Spectroscopy, elemental analysis by X-ray Fluorescence (EDS). Through refinement, Rietveld realized that the pure phases of the materials were not achieved, especially as Ta(V) enters the network, thus demonstrating the difficulty of preparing solid solutions. The IR spectra confirm the expected vibrations in the structures. The theoretical and experimental Ramans corroborate each other. EDX confirms the desired stoichiometric ratio. The photocatalytic results show that as tantalum is inserted into the network the percentages of discoloration are increased, this fact may be related to intraoctahedral distortions and the presence of different metals in the center of the octahedron.

CAPÍTULO I

1. Introdução

O interesse científico em pesquisas voltadas a materiais contendo Nióbio e Tântalo tem sido muito abrangentes, principalmente quando se vê sua relevância em aspecto mundial e brasileiro. Outro aspecto motivador do presente trabalho é o uso do nióbio, pois em 2010, observou-se que o Brasil é o maior proprietário de reservas de Nióbio, além de ser o maior produtor mundial. Os mais comumente encontrados são a columbita-tantalita e o pirocloro (MARCELO et al., 2010).

No ano de 2022 o Governo Federal instituiu no âmbito do Ministério da Ciência, Tecnológica e Inovações o projeto que estimula à cadeia produtiva do Nióbio. O programa chamado de InovaNióbio tem como princípios o incentivo a pesquisa científica, tecnologias avançadas relacionadas ao metal. O maior interesse é nas áreas de catálise, lentes e baterias (MCTI, 2022).

Em relação ao Tântalo, o Rio Grande do Norte é o quarto maior produtor nacional de recursos minerais. Porém o Brasil, dispõe de minérios de tungstênio (60% das exportações nacionais), nióbio (98% das reservas mundiais) e tântalo (40% das reservas mundiais) (SILVA, 2023)

Diante do exposto, percebe-se a relevância em virtude da abrangência brasileira do Nióbio e Tântalo. Com base nisso, estes elementos podem aparecer na literatura de diversas maneiras, dentre ela como niobatos, tantalatos ou tantaloniobatos. Este trabalho visa trabalhar com os supracitados materiais, sendo eles lamelares.

Aplicados, os niobatos lamelares do tipo perovskita são comumente conhecidos por sua alta atividade fotocatalítica sob irradiação ultravioleta (UV), assim como supercondutividade, comportamento dielétrico, estabilidade, condutividade elétrica e fácil troca iônica (MAGALHÃES; GOUVEIA; FERNANDES, 2001; ZHOU; CHEN; WANG, 2011; YO et al 2023).

Os tantalatos, que são materiais formados por octaedros $[TaO_6]$, ganharam interesse na literatura, não só por causa da excelente capacidade de troca iônica, mas também devido à sua capacidade de intercalação e atividade

fotocatalítica (CHENNAKESAVULU; REDDY, 2015; SHIMIZU et al., 2005; HU et al 2023).

Em relação à atividade fotocatalítica, Kudo e Mizeki observaram, ao comparar o desempenho de estruturas como $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, na reação de decomposição de água, para produção de hidrogênio e oxigênio, que embora a estrutura perovskita fosse a mesma, a atividade é maior para $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, sob as mesmas condições experimentais. A diferença das atividades fotocatalíticas entre niobatos e tantalatos é devido, principalmente, ao nível energético da banda de condução, sendo a do $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ proveniente do Ta (5d) enquanto que a do $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ do Nb (4d). Em relação à banda de valência, os dois devem ser semelhantes, porque consistem em orbitais de oxigênio (2p) e seis ânions de oxigênio coordenados com Ta^{5+} ou Nb^{5+} , com praticamente o mesmo raio iônico (KUDO; MISEKI, 2009).

Assim sendo, materiais cerâmicos de tântalo e nióbio, em diferentes proporções, com estruturas Dion-Jacobson (DJ) tornam-se catalisadores promissores em processos fotocatalíticos. O papel de cada cátion ocupante do *sítio B* de tantalatos e niobatos com estrutura perovskita é de fundamental importância no entendimento das diferentes propriedades fotocatalíticas destes materiais.

Com isso, o presente trabalho preconiza a síntese, caracterização e avaliação fotocatalítica dos niobatos, tantalatos e tantalonibatos lamelares do tipo perovskitas.

CAPÍTULO II

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar os óxidos mistos $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x=0$ a 2), como fotocatalisadores.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar as melhores condições de síntese para as perovskitas lamelares $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($2 \geq x \geq 0$);
- Investigar a influência de diferentes metais de transição (Nb^{5+} e Ta^{5+}), em diferentes proporções no *sítio B* da estrutura da perovskita;
- Estabelecer as melhores condições fotocatalíticas para cada catalisador em função da variação de pH, massa, tempo de reação e sob radiação UV ou visível;
- Avaliar os óxidos mistos como fotocatalisadores em função de suas distorções octaédricas.
- Avaliar a influência da ativação UV-VIs do fotocatalisador antes da reação;
- Comparar resultados de caracterização teóricos e experimentais.

CAPÍTULO III

3. Fundamentação Teórica

3.1. Materiais Lamelares

Os materiais inorgânicos lamelares mostram estruturas que são compostas pela acomodação de camadas em formatos bidimensionais, que são denominados por lamelas. O espaço existente entre uma lamela e outra é chamada por região interlamelar. As divisões destas estruturas estarão melhor visualizadas na Figura 1.

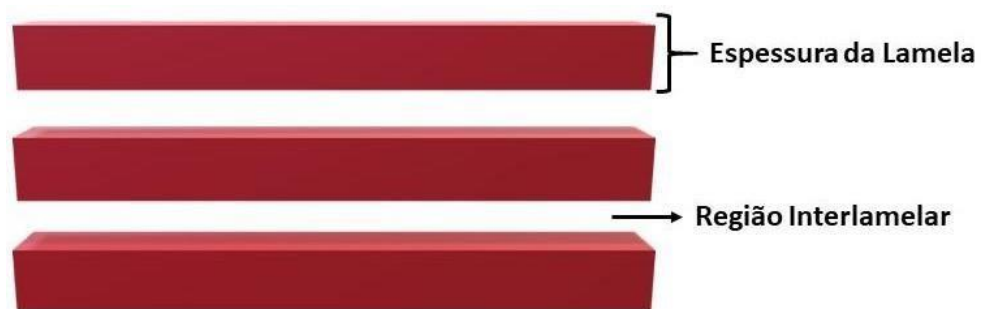


Figura 1 - Composição de um material lamelar

Esta classe de materiais é constituída de lamelas nas quais há presença de ligações iônicas, covalentes ou metálicas. A separação entre uma lamela e outra é de caráter mais fraco, sendo descrita como forças intermoleculares do tipo Van der Waals, ligação de hidrogênio ou atração eletrostática (BIZETO et al., 2006; HAGEN et al., 1990). Os materiais lamelares podem ser definidos como catiônicas (possuindo lamelas negativas), aniônicas (possuindo lamelas positivas) ou neutras, conforme a Figura 2.

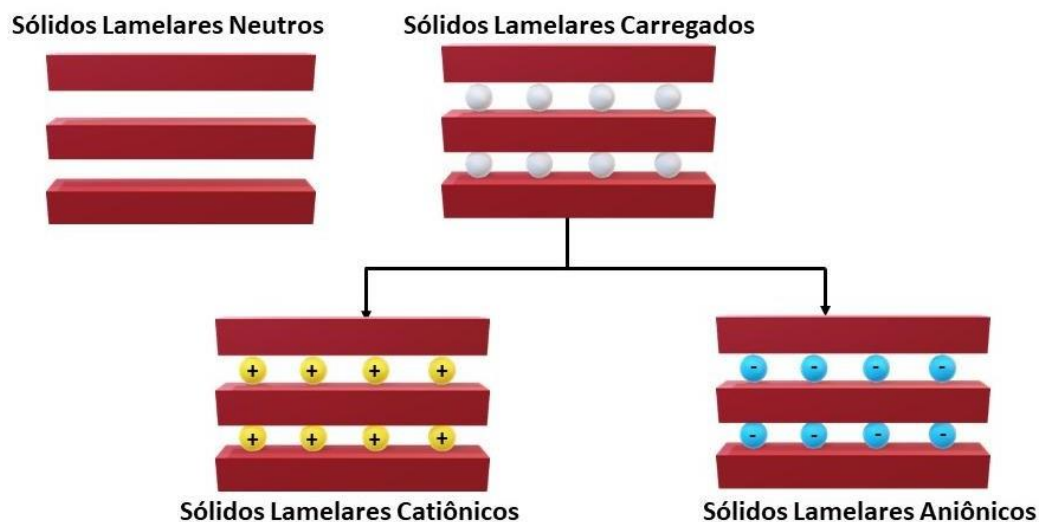


Figura 2 - Materiais lamelares: neutros, catiônicos e aniônicos (Fonte: Autor próprio)

Como exemplos das estruturas acima mencionadas podem ser citados como sólidos lamelares neutros: o grafite (BRADDER et al., 2011; GURZĘDA et al., 2020; YANG et al. 2023) e o FeOCl (YU et al., 2017; MAGALHÃES 2023), nos quais, a região interlamelar é encontrada vazia, sendo as lamelas interligadas através de forças de Van de Waals. No caso de sólidos lamelares aniônicos podem ser incluídos os hidróxidos duplos (BUKHTIYAROVA, 2019; GURZĘDA et al., 2020) e por fim, foco deste trabalho, estão os sólidos lamelares catiônicos, como os niobatos e tantalatos lamelares (BRITO et al., 2019; HU; GUO; GUO, 2012a; KAWAGUCHI et al., 2018a; KULISCHOW; LADASIU; MARSCHALL, 2017; MAIA et al., 2016; SILVA et al., 2023).

3.1.1. MATERIAIS LAMELARES DO TIPO PEROVSKITA

O interesse científico por perovskitas lamelares tem aumentado significativamente por apresentarem uma série de propriedades e aplicações interessantes incluindo: supercondutividade (KAWAGUCHI et al., 2018a; TAKEZAWA et al., 2006; WANG et al., 2023), troca iônica (GUSTIN et al., 2020; KAWASHIMA et al., 2017; KURNOSENKO; SILYUKOV; ZVEREVA, 2020; YIP; CUSSEN, 2013), intercalação (MA et al., 2016; SHEIKH et al., 2020; VOYTOVICH et al., 2020), fotoluminescência (IDA et al., 2008; SWE et al., 2020) e fotocatalise

(BRITO et al., 2019; KULISCHOW; LADASIU; MARSCHALL, 2017; LUO et al., 2020; MAEDA et al., 2009; SHI et al., 2020; HU et al., 2023).

Como representado na Figura 3, as perovskitas lamelares são formadas por lamelas estruturadas de perovskitas, intercaladas por cátions ou unidades de estruturas catiônicas. Dentre as fases conhecidas, destacam-se as estruturas: Dion Jacobson (DJ) com fórmula estrutural do tipo $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, que possui uma unidade catiônica interlamelar; E a fase Ruddlesden-Popper (RP), que apresenta fórmula $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, possuindo dois cátions na região interlamelar por unidade de fórmula. Diferente da fase DJ, a fase RP apresenta o dobro da carga interlamelar (SCHAAK; MALLOUK, 2002). Materiais lamelares como estes podem ser protonados e esfoliados a fim de obter materiais em nanopartículas que podem ser utilizados como blocos de construção de diversas estruturas (BIZETO; SHIGUIHARA; CONSTANTINO, 2009; SCHAAK; MALLOUK, 2002).

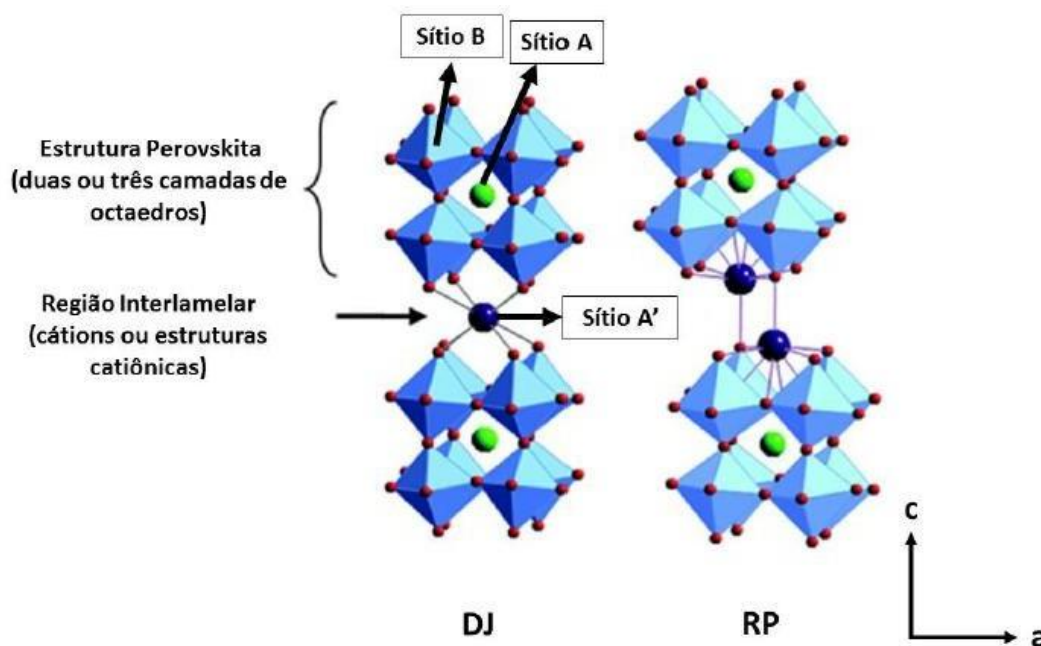


Figura 3 - Fases das perovskitas lamelares: DJ e RP (FONTE: Adpt. (MONTASSERASADI et al., 2015)).

Nas fórmulas das fases das perovskitas, o sítio A' é normalmente referente a um íon monovalente, que está presente na região interlamelar. No sítio A podem ser encontrado metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras

raras. No interior do octaedro, encontra-se o formador de rede, o sítio B, sendo este representado por um cátion de metal de transição que seja tetra ou penta valente. Nas fórmulas descritas o “n” está relacionado ao número de camadas das perovskitas, que pode ser representada pelo número de octaedros BO_6 que compartilham vértices ao longo do eixo *c* (SCHAAK; MALLOUK, 2002; UMA; RAJU; GOPALAKRISHNAN, 1993).

3.1.1.1. Perovskitas lamelares: niobatos, tantalatos e tantalonibatos

Os niobatos lamelares são formados basicamente por lamelas aniônicas e sua região interlamelar normalmente composta por cátions, o que mantém a eletroneutralidade do sistema. O cátion que ocupa o sítio B da perovskita é o Nb (V), que reside no interior de um octaedro $[\text{NbO}_6]$, compartilhando vértices. O sítio A corresponde a um metal alcalino terroso, neste trabalho, será o Sr^{2+} . O sítio A' corresponde a um íon monovalente, como por exemplo o K^+ , que se encontra na região interlamelar (BRITO et al., 2019; HU; GUO; GUO, 2012a; KAWAGUCHI et al., 2018a; MAIA et al., 2016).

Conforme relatado na literatura o $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KSNO) é cristalizado em simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *P212121* e tendo como os parâmetros de rede $a = 7.8 \text{ \AA}$ $b = 7.7 \text{ \AA}$ e $c = 29.9 \text{ \AA}$ e volume de célula unitária de $1821.3 \text{ \AA}^3$ (FANG; ZHANG; WU, 2000; ZANG et al., 2023).

Embora existam poucos trabalhos com o $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, foi visto no trabalho de Hu e colaboradores (2012) que a dopagem do supracitado niobato com Cromo apresentou uma maior taxa de produção de hidrogênio quando dopado com 1,25 mol%. Foi visto também que o material desempenhou uma melhora fotocatalítica quando submetida a protonação (HU; GUO; GUO, 2012).

De maneira análoga, os tantalatos lamelares também são basicamente formados de forma estruturalmente igual aos niobatos lamelares do tipo perovskita, porém com octaedros $[\text{TaO}_6]$ em sua estrutura. Dessa forma, o $\text{KSr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (KSTO) também é cristalizado em sistema ortorrômbico que pertence ao grupo espacial *P212121* e com parâmetros de rede: $a = 7.8 \text{ \AA}$,

$b=7.7 \text{ \AA}$ e $c= 30.1 \text{ \AA}$ e volume de aproximadamente $1836.2 \text{ \AA}^3$ (FANG; ZHANG; WU, 2001).

Por sua vez, os tantalonibatos representam a união dos elementos Ta^{5+} e Nb^{5+} na estrutura de uma perovskita lamelar. Misturas em diferentes proporções destes elementos se tornam possíveis de serem obtidas devido à proximidade dos raios iônicos destes elementos (KUDO; MISEKI, 2009). Embora o estudo de perovskitas lamelares esteja bastante difundido, há uma ausência de estudos relacionados a estruturas de tantalonibatos de estrôncio e potássio. A Figura 4 representa esquematicamente as estruturas dos niobatos lamelares, tantalatos lamelares e tantalonibatos. Ressalta-se que a disposição dos octaedros é meramente ilustrativa, se faz necessário análises para que se avalie a disposição deles na célula unitária.

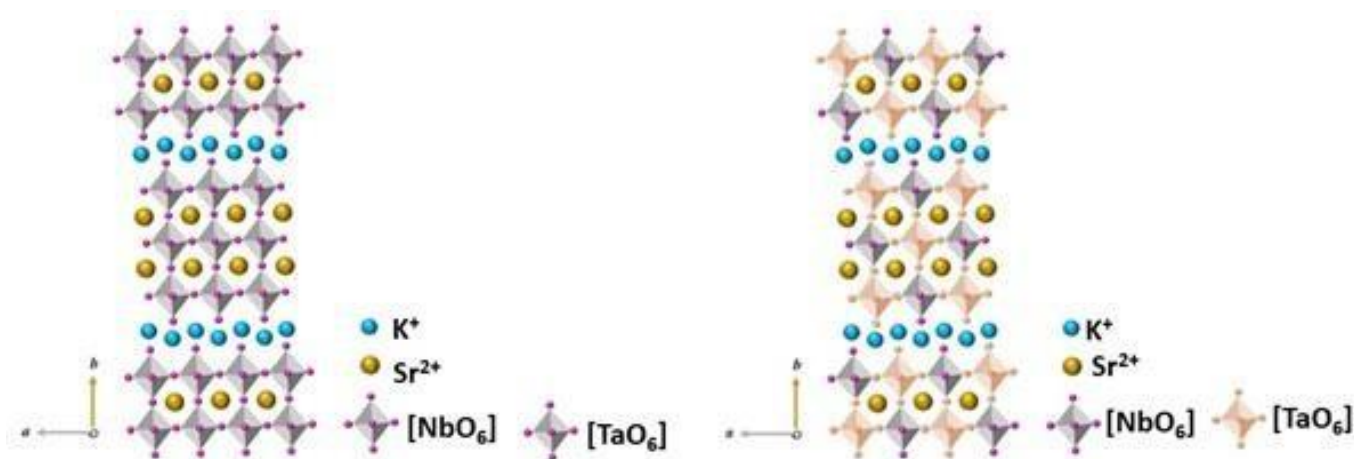


Figura 4 – Estruturas de perovskitas lamelares: niobatos, tantalatos e tantalonibatos (FONTE: adpt de (PAN et al., 2018))

As estruturas de perovskitas lamelares do tipo tantalonibatos ainda são pouco reportadas na literatura, possuindo apenas um trabalho a qual Brito e colaboradores (2019) desenvolveram um de tantalonibatos de cálcio, nióbio e tântalo. Neste trabalho, os pesquisadores relatam que a atividade fotocatalítica de cada material está atrelada à produção dos radicais hidroxilas e as

distorções octaédricas avaliadas através de dados teóricos de DFT (BRITO et al., 2019).

3.1.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE PEROVSKITAS LAMELARES

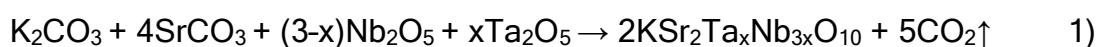
Tradicionalmente, a literatura relata a síntese dos niobatos lamelares do tipo perovskita por reações no estado sólido. Essa metodologia consiste na mistura mecânica dos precursores, geralmente a partir de carbonatos ou óxidos dos cátions de interesse. Após a mistura dos precursores, estes são levados a calcinações em altas temperaturas e grandes intervalos de tempo, permitindo assim a síntese da fase desejada. Como todo método de síntese, este apresenta suas vantagens que é a facilidade na execução da reação, reagentes de baixo custo e a possibilidade de obtenção de materiais em grandes quantidades. Como desvantagem têm-se a maior facilidade de formação de fases secundárias (JAMAL et al., 2013).

A Tabela 1 resume as formas de obtenção encontradas na literatura dos niobatos lamelares do tipo perovskita.

Tabela 1 - Obtenção dos niobatos lamelares do tipo perovskita

Material	Método	Precursores	Calcinação	Referência
KSr ₂ Nb ₃ O ₁₀	Reação no Estado Sólido	K ₂ CO ₃ , SrCO ₃ e Nb ₂ O ₅	1150 °C por 24 horas	(KAWAGUCHI et al., 2018b)
KSr ₂ Nb ₃ O ₁₀	Reação no Estado Sólido	K ₂ CO ₃ , SrCO ₃ , Nb ₂ O ₅ e Cr ₂ O ₃	Duas Calcinações: 800 °C por 2 horas e a segunda 1200 °C por 2 dias	(HU; GUO; GUO, 2012b)
KSr ₂ Nb ₃ O ₁₀	Reação no Estado Sólido	K ₂ CO ₃ , SrCO ₃ e Nb ₂ O ₅	1300 °C por 24 horas	(FANG; ZHANG; YUAN, 2002)
KSr ₂ Nb ₃ O ₁₀	Sal Fundido	K ₂ CO ₃ , Sr(NO ₃) ₂ , Nb ₂ O ₅ e KCl (em uma proporção de 1:2)	1000°C por 2 horas	(KULISCHOW; LADASIU; MARSCHALL, 2017)

Por sua vez aos tantalatos lamelares do tipo perovskita KSr₂Ta₃O₁₀, ainda são pouco explorados na literatura, possuindo apenas este citado. Neste trabalho as soluções sólidas só foram obtidas a partir da reação do estado sólido, que foi relatado no trabalho de Ta e colaboradores (2011). Neste trabalho os tantalatos e tantaloniobatos foram obtidos a partir do K₂CO₃, SrCO₃, Nb₂O₅ e Ta₂O₅, estes precursores foram homogeneizados na razão estequiométrica mostrada na Equação 1.



Foram utilizados 25% de excesso de K_2CO_3 para compensar a volatilização do potássio. A mistura sólida foi calcinada a 1150 °C por 24 horas usando um cadinho de platina, e a cada 12 horas de reação o material era retirado para nova homogeneização. Ao fim do processo de síntese o material foi lavado para retirar o excesso do metal alcalino e seco a 110 °C (TA et al., 2011).

Em um material isoestrutural ($KCa_2Nb_{(3-y)}Ta_yO_{10}$) as soluções dos tantaloniobatos também foram obtidos por reação do estado sólido em temperatura de calcinação de 1200°C por 10 horas (BRITO et al., 2019).

3.1.2. Fotodegradação de corantes têxteis

Atualmente mais de 10000 corantes estão disponíveis comercialmente e são usados cada vez mais em indústrias têxteis, plásticos, cosméticos, produtos farmacêuticos e indústrias alimentícias (KHAN et al., 2020). Durante os processos de tingimento essas indústrias acabam perdendo cerca de 10-15% dos corantes diretamente para as águas residuais (KHAN et al., 2020; TOLIA; CHAKRABORTY; MURTHY, 2012).

A contaminação da água por corantes é uma ameaça grave pois essa se torna prejudicial ao meio ambiente circundante que inclui a vida aquática e seres humanos (AHMAD et al., 2015; KHAN et al., 2020; KIWAAN et al., 2020; REHMAN et al., 2019). No entanto, a maioria dos corantes são prejudiciais (SAEED; KHAN; PARK, 2015). As contaminações desse tipo reduzem o processo de fotossíntese das plantas aquáticas, pois, dificulta a penetração da luz na água (SAHOO; GUPTA; SASIDHARAN PILLAI, 2012).

Controlar a poluição da água é um grande desafio para a comunidade científica em termos de proteção e conservação dos recursos hídricos naturais. Diferentes métodos físicos, químicos e biológicos são relatados na literatura para a remoção de corantes, como adsorção (AL-SENANI; AL-KADHI, 2020; CHATTERJEE et al., 2020; PAN et al., 2018; WANG et al., 2020; SHANG et al., 2023), biossorção (SHARMA et al., 2018), ozonização (SRIPBOON;

SUWANNAHONG, 2018; WIJANNARONG; AROONSRIMORAKOT; THAVIPOKE, 2013), coagulação/ floculação (MOZUMDER; ISLAM, 2010; ZAHIM; HILAL, 2013; HU et al., 2023), osmose reversa (ABID; ZABLOUK; ABID-ALAMEER, 2012), ultrafiltração (AHMAD et al., 2006; FRADJ et al., 2019), nanofiltração (BAI et al., 2020; KONG et al., 2019; YA et al., 2023), degradação eletroquímica (STETER et al., 2014), biodegradação (HOSSEN et al., 2019), tratamento biológico híbrido (SHOUKAT; KHAN; JAMAL, 2019).

3.1.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os corantes orgânicos são muito utilizados em indústrias têxteis e de papel, com isso, durante a realização do processo uma determinada quantidade de corantes é descartada, e com isso geralmente são descartadas de forma imprópria (YAN, et al, 2014). Dentre os corantes amplamente utilizados, estão os do tipo azo, os quais apresentam grupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos, possuindo assim características cancerígenas e mutagênicas (O'NEILL, et al, 2010; PINHEIRO, et al, 2004).

Dentro desse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs), aparecem como uma ferramenta capaz de minimizar ou eliminar os componentes tóxicos, como os azos corantes. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea, foco deste trabalho, baseia-se na excitação de um fotocatalisador através da luz (UVc ou visível).

Os processos de oxidação avançados (POAs) podem ser processos induzidos normalmente pela luz. Os POAs têm como base a geração *in situ* de radicais hidroxilas, que são altamente reativos, e assim, degradam compostos orgânicos (KHAN et al., 2020), a Figura 6 apresenta as diferentes formas de POAs.



Figura 5 - Exemplos de POAs

Os POAs se destacam quando comparados a outros métodos de degradação de poluentes orgânicos, principalmente por conseguirem mineralizar o poluente totalmente ou parcialmente. Este processo pode ser usado concomitantemente a outros processos, pois possuem uma cinética de reação alta e normalmente melhoram as propriedades organolépticas (TAMBOSI, 2005). A Tabela 2 apresenta os principais agentes oxidantes.

Tabela 2 - Agentes oxidantes. FONTE:(PERA-TITUS et al., 2004))

Agente Oxidante	Potencial de Redução
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

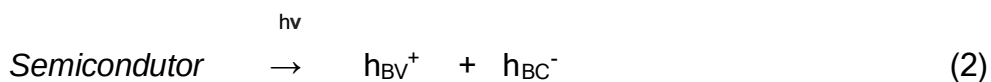
Dentre os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como visto na Figura 3, a fotocatalise heterogênea aparece resultados promissores no que tange a degradação de poluentes.

3.1.3.1. Fotocatálise heterogênea

Reações fotocatalíticas heterogêneas ocorrem na superfície do fotocatalisador após a exposição dos fótons de luz. Normalmente, quando o semicondutor é irradiado fóton de energia maior do que a energia de *band gap* do semicondutor os elétrons são excitados da banda de valência (BV) e vão para a banda de condução (BC) e criam buracos (h^+) na BV. Esses pares formados (e^-/h^+) podem se recombinar para emitir fótons ou podem se difundir para a superfície do fotocatalisador onde reagem com moléculas adsorvidas. O buraco reage com H_2O , resultando na produção de radicais hidroxilas, enquanto na banda de condução os elétrons são capturados pela molécula de O_2 para gerar o ânion radical superóxido (KHAN et al., 2020).

Existem dois prováveis mecanismos para a fotodegradação através dos POAs, o mecanismo direto e o indireto. O mecanismo direto pode ser baseado na adsorção da molécula do corante na superfície do catalisador, que neste caso, forma um estado reativo responsável pela oxidação direta (SERPONE E EMELIE, 2002).

No mecanismo indireto, a reação acontece com a irradiação de fótons de energia igual ou superior a energia de *banda gap*, com isso, ocorre a excitação eletrônica, levando o elétron da BV para a BC, desta forma, ocorre a formação do par elétron/buraco. A Equação 2 representa este processo.



O par gerado pode sofrer uma recombinação ou ir para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou fazer parte de reações de oxi-redução, com absorção de H_2O OH^- , O_2 (TEIXEIRA E

JARDIM, 2004; MATTHEWS, 1984; AL-EKABI E SERPONE, 1988), conforme mostra as Equações 3 e 4.

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. Na presença de oxigênio e água, quem recebe os elétrons normalmente é o oxigênio. Este então é reduzido para o radical superóxido $\bullet O_2^-$ ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidróperóxido $\bullet OOH$. Estes radicais podem reagir entre eles para formar o H_2O_2 ou $\bullet OH$.



Finalmente, os radicais formados por este mecanismo são responsáveis pela oxidação do composto orgânico, produzindo intermediários e produtos finais. A representação esquemática deste processo envolvendo um semicondutor é apresentada Figura 6.

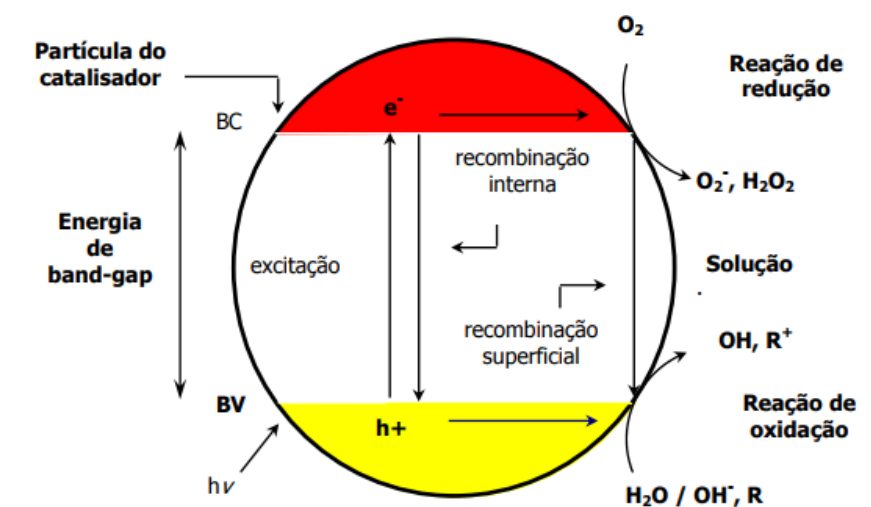


Figura 6 - Fotoativação do catalisador (FONTE: SURI, et al, 1993)

É importante lembrar que alguns fatores podem influenciar a taxa de fotodegradação como o tempo de irradiação, intensidade da luz, concentração inicial do corante, quantidade do fotocatalisador e eliminadores de radicais (KHAN et al., 2020).

3.1.3.1.1. Distorções dos octaedros e sua influência na atividade fotocatalítica

Apesar de serem estudados há muito tempo (MORRISON; FREUND, 1967), questões importantes sobre as propriedades das perovskitas lamelares que levam à sua alta atividade fotocatalíticas permanecem sem solução.

Alguns autores têm buscado associar fotocatalise com distorções na rede cristalina. Sato e colaboradores (2003) apresentaram um modelo propondo que a separação de cargas durante o processo inicial de fotoexcitação que é favorecida por um momento dipolo induzido em função de uma distorção do octaedro InO_6 em $\text{AlIn}_2\text{O}_4^-$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), assim como, no AlInO_2 ($A = \text{Li}, \text{Na}$) (SATO; KOBAYASHI; INOUE, 2003). Em consonância com o exposto, entende-se que a avaliação das distorções dos octaedros se torna de fundamental importância para compreensão dos aspectos dentro do processo fotocatalítico, uma vez que a estrutura e os defeitos locais estão intimamente associados nas propriedades fotocatalíticas (CHANTELLE et al., 2020). Uma

técnica muito utilizada para avaliar as distorções nas redes de óxidos é a dopagem com pequenas quantidades de lantanídeos, pois, é possível analisar a desordem através da fotoluminescência. Esse fator facilita o estudo de defeitos em perovskitas, como vacâncias de oxigênio e distorções na rede a serem caracterizadas (LONGO et al., 2007)

Nesse sentido que as distorções intra e interoctaédricas dos octaedros com vértices compartilhados em perovskitas melhoraram a mobilidade e separação de cargas por fotoexcitação sem recombinação (CHANTELLE et al., 2020)

Nos Indatos os diferentes graus de distorções estrutural em AlnO_4^- ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) e AlnO_2^- onde ($A = \text{Li}, \text{Na}$) afetam fortemente a atividade fotocatalítica, como os octaedros InO_6 são fortemente distorcidos na estrutura, cria-se diferentes momentos dipolo nas unidades octaédricas, favorecendo assim, a separação de carga fotogerada e assim melhorando a atividade fotocatalítica do material, enquanto os indatos livres de distorções apresentam uma atividade fotocatalítica insignificante (SATO; KOBAYASHI; INOUE, 2003).

No estudo de estanatos do tipo perovskita, alguns autores relatam a influência fotocatalítica em função do grau de inclinação entre os octaedros. Schumann e colaboradores (2016) avaliaram a atividade fotocatalítica de estanatos alcalino-terrosos MSnO_3 onde ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Foi observado que o CaSnO_3 , que tem maior inclinação octaédrica quando comparado com o SrSnO_3 e BaSnO_3 teve maior produção de H_2 , atrela-se este fato a mudança estrutural da banda (SCHUMANN et al., 2016) .

Já no trabalho desenvolvido por Alammar e colaboradores (2017) estes propuseram que as atividades foto catalíticas eram fortemente dependentes de uma série de fatores, especialmente o grau de distorção na estrutura de compostos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$. Esse trabalho sugere que a distorção interoctaédrica melhorou a separação de portadores de cargas no interior dos poliedros distorcidos (ALAMMAR et al., 2017).

Entende-se então que as distorções inter e intraoctaédricas melhoram a condutividade eletrônica e separação de cargas. Isso pode ser facilmente modificado por dopagem química para melhorar as propriedades fotocatalíticas

do sistema proposto. Neste contexto, a dopagem pode ser considerado uma chave para compreensão das propriedades de outros compostos do tipo perovskita, além de fornecer implicações importantes para o desenvolvimento de diferentes materiais funcionalizados para várias aplicações (CHANTELLE et al., 2020).

O $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{P}_4\text{O}_{32}$ constituído por uma estrutura construída a partir de octaedros NbO_6 com compartilhamento de vértices através de tetraedros PO_4 , fornecem octaedros NbO_6 fortemente distorcidos com um grande momento dipolo. Os resultados apoiam a visão existente de que a atividade se correlaciona com a magnitude do momento dipolar. Dentre os resultados fotocatalíticos, observou-se que a grande distorção dos octaedros NbO_6 desempenham papel significativo no *splitting* da água (NISHIYAMA; KOBAYASHI; INOUE, 2011).

CAPÍTULO IV

4. Metodologia

4.1. Otimização da síntese dos fotocatalisadores

Na Tabela 3 consta as variações de síntese e método para otimização das melhores condições de síntese para os fotocatalisadores.

Tabela 3 - Otimização de Síntese para os fotocatalisadores

Método	Estado Sólido	Sal Fundido	Pechini
Variações			
Temperatura (°C)	900 - 1250	800-1200	400-900
Excesso de Potássio	0-100	1:2, 1:3, 1:4 e 1:5	10-40
Tempo (min)	8-14	2-6	4-6
Taxa de Aquecimento (°C/min)	0-20	0-15	5-10
Cadinho	Fechado/Aberto	Fechado/Aberto	Aberto
Homogeneização	Almofariz, Moinho de bolas	Almofariz, Moinho de bolas	Almofariz
Tempo de Homogeneização no Moinho de bolas	12-24	12-24	-
Precursor de Potássio	K ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O, K ₂ CO ₃ e KOH	K ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O, K ₂ CO ₃ e KOH	K ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O, K ₂ CO ₃
Forno	2	2	2

Após 226 tentativas de síntese, com base nas variações acima foi possível chegar as melhores condições de síntese, que serão descritas no tópico a seguir.

4.2. Síntese dos fotocatalisadores

Para obtenção dos sistemas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($3 \geq x \geq 0$) foram utilizados os reagentes listados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4 – Reagentes utilizados para síntese dos fotocatalisadores

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante
Pentóxido de nióbio	Nb_2O_5	CBMM
Oxalato de Potássio	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	Alfa
Pentóxido de tântalo	Ta_2O_5	CBMM

4.2.2. SÍNTESE DO $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($3 \geq X \geq 0$)

Os niobatos e tantaloniobatos foram obtidos por reação no estado sólido, partindo de seus óxidos precursores, com base nas reações descritas abaixo.

Para a síntese do $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (KSNO), $\text{KSr}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ (KSN2TO), $\text{KSr}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ (KSNT2O) e do $\text{KSr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (KSTO) foi realizada a mistura estequiométrica com dos seus respectivos precursores, acrescidos de 80% de excesso de oxalato de potássio monoidratado, homogeneizados em um almofariz de ágata manualmente com auxílio de água destilada. Após este processo, a mistura foi levada a uma estufa para ser seca a 70°C , após retirada, foi repetido o processo de homogeneização mais uma vez. As misturas foram levadas a uma calcinação a 1200°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por 10 horas. Após a calcinação, os materiais foram lavados para

retirada do excesso de óxido de potássio que possa ter ficado. A Tabela 5 reúne a massa utilizada em cada síntese.

Tabela 5 - Quantidades utilizadas dos precursores nas sínteses

Materiais	Massa de Nb₂O₅ (g)	Massa de Ta₂O₅ (g)	Massa de SrCO₃ (g)	Massa de K₂C₂O₄·H₂O com 80% de excesso (g)	Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação
KSNO	0,6099	-	0,4520	0,2538	1200	10 horas
KSN2TO	0,3587	0,2981	0,3984	0,2240	1200	10 horas
KSNT2O	0,1601	0,5329	0,3561	0,1998	1200	10 horas
KSTO	-	0,7650	0,4267	0,2459	1200	10 horas

4.3. Caracterização dos fotocatalisadores

A maioria das caracterizações foi realizada pelo Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Materiais e Combustíveis (NPE-LACOM) em conjunto com o LANANO no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB). As condições de análise seguem abaixo.

4.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os materiais sintetizados foram caracterizados previamente por difração de raios-X (DRX) no NPE-LACOM. Os sólidos foram peneirados em uma peneira de 200 mesh. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro de marca Shimadzu, com modelo XRD-600, voltagem de 30 kV, potência de 2 kVA e uma corrente de 30 mA, e radiação K α Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Para realização destas análises foi realizado uma varredura 2θ de 5 a 60°, com velocidade de análise de 2°s⁻¹ e passo de 0,02°.

4.3.2.1. REFINAMENTO RIETVELD

Para avaliar a qualidade da composição das fases e obter os parâmetros estruturais precisos (a , b , c , β e V) para as amostras sintetizadas, refinamentos foram utilizados utilizando o método Rietveld, implementado ao pacote do software GSAS-II (10). Os perfis dos picos foram modelados usando uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas, e a correção de *background* foi realizada a função polinomial de Chebyshev. Os dados de DRX para o refinamento foram coletados utilizando o difratômetro Bruker (D8 Advance) equipado com um detector LYNXEYE, empregando radiação 40 kV e 25 mA. As medições de DRX cobriram uma faixa de 2θ de 4-100° a uma velocidade de varredura de 0,01°s⁻¹.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados no NPE- LACOM em um espectômetro IR PRESTIGE-21, da marca Shimadzu. As análises foram feitas em pastilhas de KBr, em uma proporção de amostra de 1 mg e 100 mg de KBr. A coleta foi realizada com uma varredura de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos no NPE-LACOM em um equipamento de MicroRaman da marca inVia Renishaw, como o laser de 514,5 nm e a potência de 10 %, com 10 acumulações na faixa de 200 a 3000 cm⁻¹.

4.3.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO UV-VIS

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

Os valores de energia do band gap foram calculados pelo método de Kulbelka-Munk (DŽIMBEG-MALČIĆ; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2012). A Equação 10 e 11 mostra a fórmula que foi usada para obtenção das curvas nos espectros de absorção.

$$(h\nu F(R_{\infty}))^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (10)$$

$$(F(R_{\infty}) = k/s) \quad (11)$$

h = Constante de Planck

ν = frequência vibracional

$F(R_{\infty})$ = Função de Kulbelka-Munk

E_g = Energia de band gap

k = coeficiente de absorção

s = coeficiente de dispersão

A = constante de absorção

$N = \frac{1}{2}$ admitindo uma transição permitida

4.3.6. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRX)

As análises quantitativas (Quanti-FP) de FRX foram realizadas em um EDX-7000, Shimadzu, com radiação de ródio. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (LANANO), no IFPB.

4.4. Testes fotocatalíticos

4.4.1. Remazol Amarelo Ouro (RNL)

Os corantes do tipo azo demonstram um grande problema no que diz respeito a seu impacto quando descartado inapropriadamente no meio ambiente. Eles podem ser definidos como um corante sintéticos, resistentes a degradação natural (CHUNG, 2016; PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004)

O grupo azo apresenta o grupo funcional $-N=N-$ ligado a sistemas aromáticos. A Figura 7 representa um azo corante, o Remazol Amarelo Ouro (RNL).

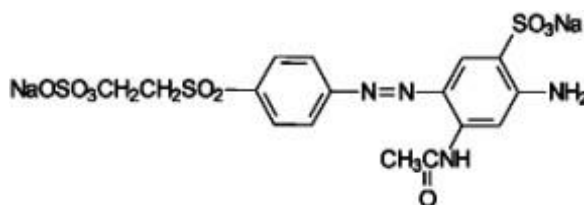


Figura 7- Remazol Amarelo Ouro (RNL) - FONTE: (JUNIOR et al., 2009)

O corante utilizado para os testes fotocatalíticos foi o RNL, de fórmula molecular $C_{20}H_{22}N_4O_{11}S_3.2Na$, peso molecular de aproximadamente 636 g/mol, a ligação azo presente no corante absorve em aproximadamente 411 nm. As representações de seus pKas estão apresentados na Figura 8.

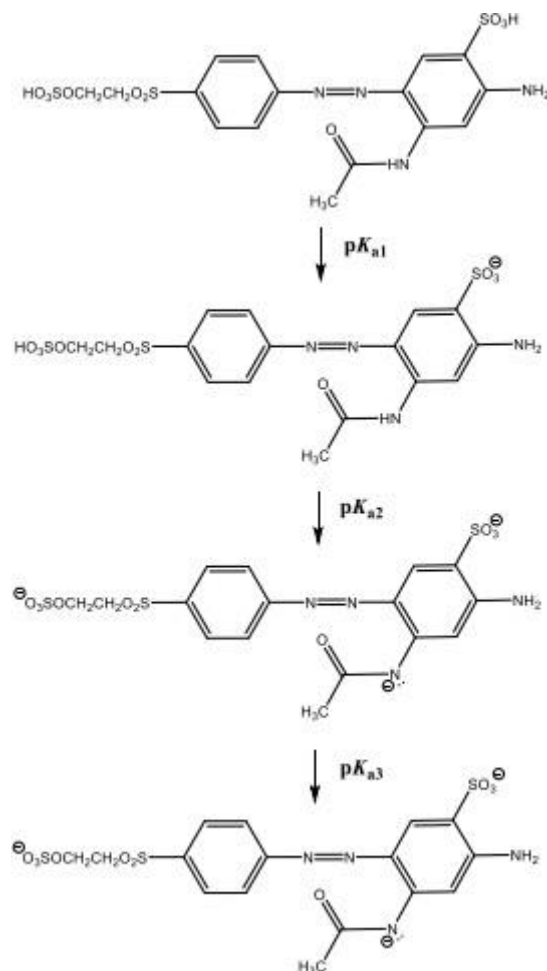


Figura 8- Representação dos pKas do RNL

Conforme visto na Figura 8, o RNL apresenta três pKas, o primeiro em 3, o segundo em 3,5 e o terceiro em 6.

4.4.2. Procedimentos Fotocatalíticos

Antes da realização dos testes fotocatalíticos foram realizados os testes de fotólise, a fim de analisar se haveria influência da luz na fotodegradação do corante. Após a realização da fotólise foi realizada os testes no escuro (adsorção) para avaliar se os fotocatalisadores teriam capacidade adsorptivas.

Após realizados esses testes, foram realizados então os ensaios fotocatalíticos, com 100 mL de solução de RNL a 10 ppm utilizando uma proporção de 5 mol do catalisador para 1 mol de corante. Os testes foram

executados em temperatura ambiente e em uma duração de 4 horas. A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas e estas foram centrifugadas em um período de 20 minutos e analisadas por UV-VIS, a fim de verificar o processo de fotodegradação a partir da redução da absorbância em 411 nm, referente a ligação azo do RNL.

O reator fotocatalítico é composto por uma caixa de madeira de 50cm x 50 cm x 50 cm, recoberta internamente por papel alumínio. A caixa contém dois coolers nas laterais que permitem a entrada e saída de ar, a fim de manter a temperatura constante. O sistema possui três lâmpadas do tipo UVc 254 nm (4,9 eV), da marca OSRAM e modelo Puritec HNS S 9W, que estão presentes na parte superior do reator. Na parte inferior e interna do reator consta uma chapa de agitação magnética e ela está acoplado um reator de quartzo de volume máximo de 150 mL. O sistema é esquematizado na Figura 9.

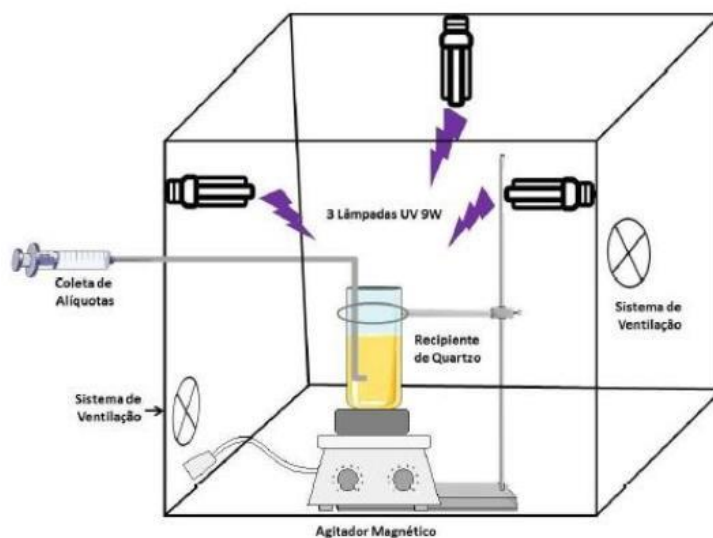


Figura 9 - Sistema do reator fotocatalítico

Por fim, o percentual de descoloração do RNL após reações fotocatalíticas foi calculado através da Equação 12:

$$Descoloração (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

Ci = Concentração inicial do corante RNL (mg/L)

Cf = Concentração final do corante RNL (mg/L)

4.4.3. ATIVAÇÃO UV EX SITU ANTES DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.

Para realização desse teste foi utilizado o mesmo sistema anterior, no a qual foi inserido dentro da caixa um vidro de relógio com o material a ser irradiado por um tempo de 2 h. A massa utilizada foi a mesma usada nos ensaios fotocatalíticos descritos acima. Após irradiação o material foi analisado por RAMAN a fim de avaliar possíveis modificações a curto alcance e em seguida levado aos testes fotocatalíticos, nas mesmas condições anteriores.

4.5. Reação com ácido tereftálico

Ishibashi e colaboradores (2000) desenvolveram um método de detecção de espécies ativas oxidadas no TiO_2 na fotocatalise usando a fluorescência (ISHIBASHI et al., 2000). Com isso eles puderam calcular o rendimento quântico de radicais hidroxilas formadas durante um processo fotocatalítico. Essa reação se torna possível, pois quando o radical hidroxila é capturado pelo ácido tereftálico há a formação de um isômero 2-hidroxi ácido tereftálico que é um material fluorescente, que assim, pode ser analisado em um espectrofluorímetro. A reação que esquematiza este processo está descrita na Figura 10.

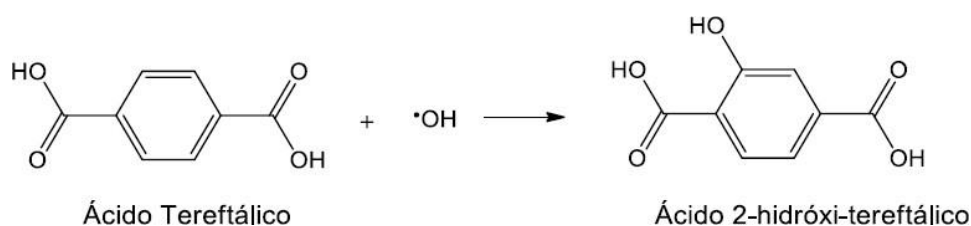


Figura 10 - Esquema da reação de fotohidroxilação do ácido tereftálico. Fonte: Autor Próprio

A reação já foi aplicada em trabalho envolvendo niobato, tantalato e tantalonioabato de cálcio, onde foi avaliado a influência da produção dos radicais hidroxilas com as reações fotocatalíticas (BRITO et al., 2019).

Para o teste fotocatalítico com o ácido tereftálico foi utilizada uma solução de 4×10^{-4} mol/L de ácido tereftálico (AT) em uma solução de 2×10^{-3} mol/L de NaOH. As quantidades utilizadas de catalisador encontram-se na Tabela 6.

Para a reação foi utilizado uma proporção de 5 mol de catalisador para 1 mol de ácido tereftálico em 100 mL da solução de AT. A quantidade de material usado foi normalizado para que houvesse a mesma quantidade de Nb presente nas três situações.

Tabela 6 - Quantidades utilizadas para reação do ácido tereftálico

Material	Quantidade (mg)
KSNO	21,99
KSN2TO	37,05
KSNT2O	82,9

A reação seguiu basicamente o mesmo procedimento utilizado na reação fotocatalítica com o RNL, com o tempo máximo de duas horas. Após a retirada das alíquotas o material foi centrifugado e o sobrenadante foi analisado em um espectrofluorímetro de marca Agilent Technologies no LEQA na Universidade Federal da Paraíba. Os espectros foram obtidos com excitação em 350 nm.

4.6. Cálculos teóricos

Os cálculos foram realizados utilizando o pacote CRYSTAL17 [1] no nível da teoria do funcional de densidade (DFT), empregando o funcional híbrido global B3LYP com correção D3. O pacote CRYSTAL utiliza um conjunto de bases do tipo Gaussiano para representar orbitais cristalinos como combinações lineares de funções de Bloch definidas em termos de funções locais. Neste estudo, foram utilizados os seguintes conjuntos de bases do banco de dados CRYSTAL17 8-411(1d)G para O, SC HAYWSC-31(31d)G para Nb, ECP60MDF-31(51df)G para Ta, HAYWSC -311(d11f)G para Sr e SC HAYWSC-31(1d)G para K.

Considerando a anisotropia das estruturas, foram aplicados os fatores de retração Gilat e Pack-Monkhorst, com valor 8 para a primeira direção e 8 8 4 para as demais direções.

A partir das estruturas otimizadas, foram realizados cálculos para o perfil XRD, estrutura de bandas e espectros Raman. As intensidades Raman relativas dos picos foram determinadas com base na solução das equações Coupled-Perturbed-Hartree-Fock/Kohn-Sham (CPHF/KS) de primeira e segunda ordem

CAPÍTULO V

5. Resultados e Discussão

5.1. Síntese e caracterização dos sistemas do tipo $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x = 0, 1$ e 2)

5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 11 serão apresentados os difratogramas referentes aos sistemas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x = 0, 1$, e 2), em fase DJ, sendo sintetizados pelo método da reação no estado sólido (ES). Os sistemas foram indexados a partir de otimizações teóricas a partir do sistema KSNO de ficha ICDD 00-051-1876.

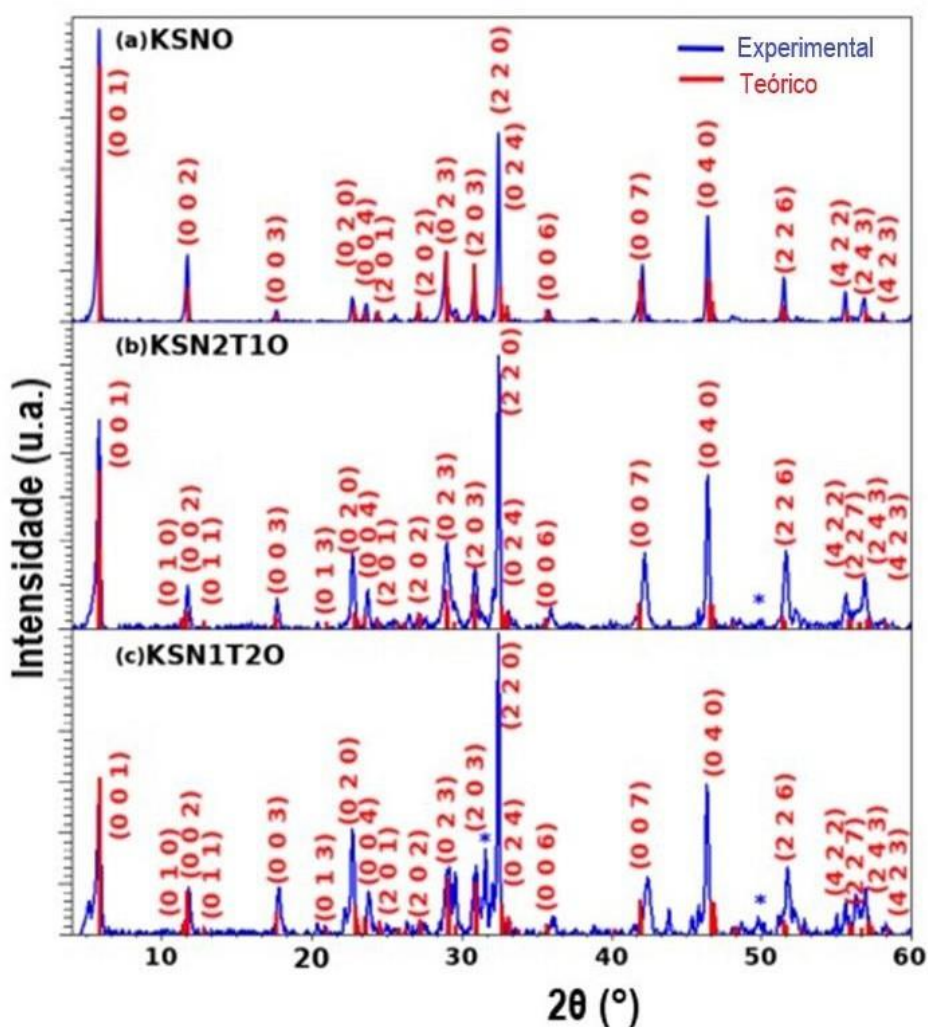


Figura 11 - Difratogramas dos sistemas KSNO, KSN2TO e KSNT2O

Os padrões de difração de raios-x em KSNO que são mostrados na Figura 11 mostram as posições de difração corroboram com os dados teóricos obtidos. Os picos não indexados são referentes as fases secundárias encontradas, para isso se tornou necessário a realização dos refinamentos para uma maior compreensão desses sistemas.

Embora os cálculos de DFT se alinhem de forma promissora com os resultados refinados para as fases esperadas, o refinamento revela fases secundárias em todas as amostras sintetizadas, estas são: $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ICDD 281135) e $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (ICDD 16388), os refinamentos Rietveld são encontrados na Figura 12, 13 e 14.

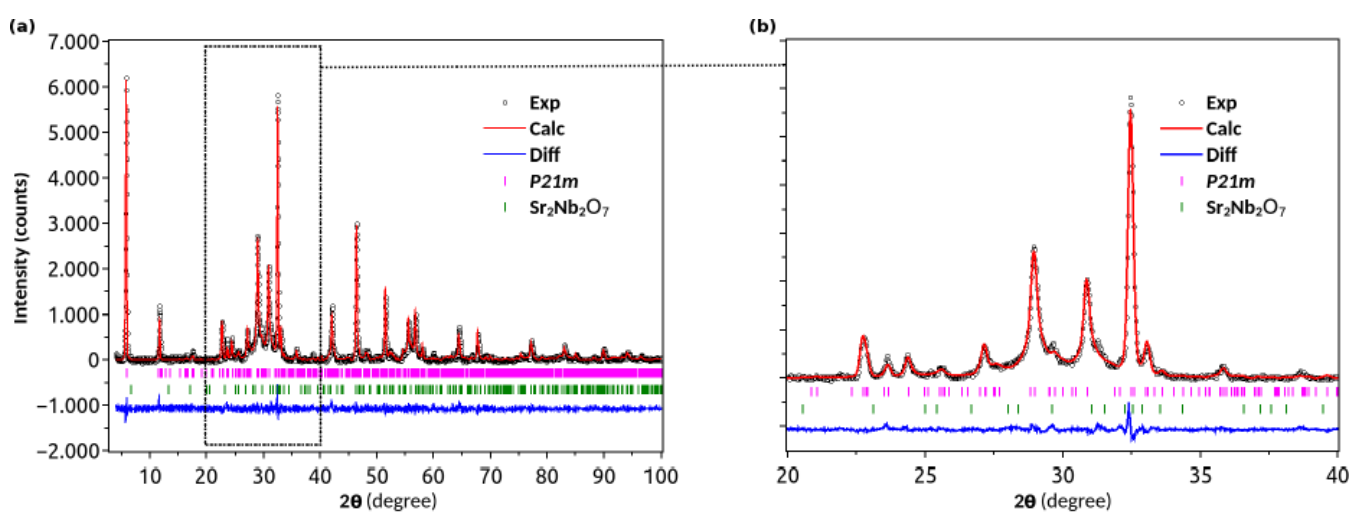


Figura 12 - Refinamento Rietveld para o KSNO

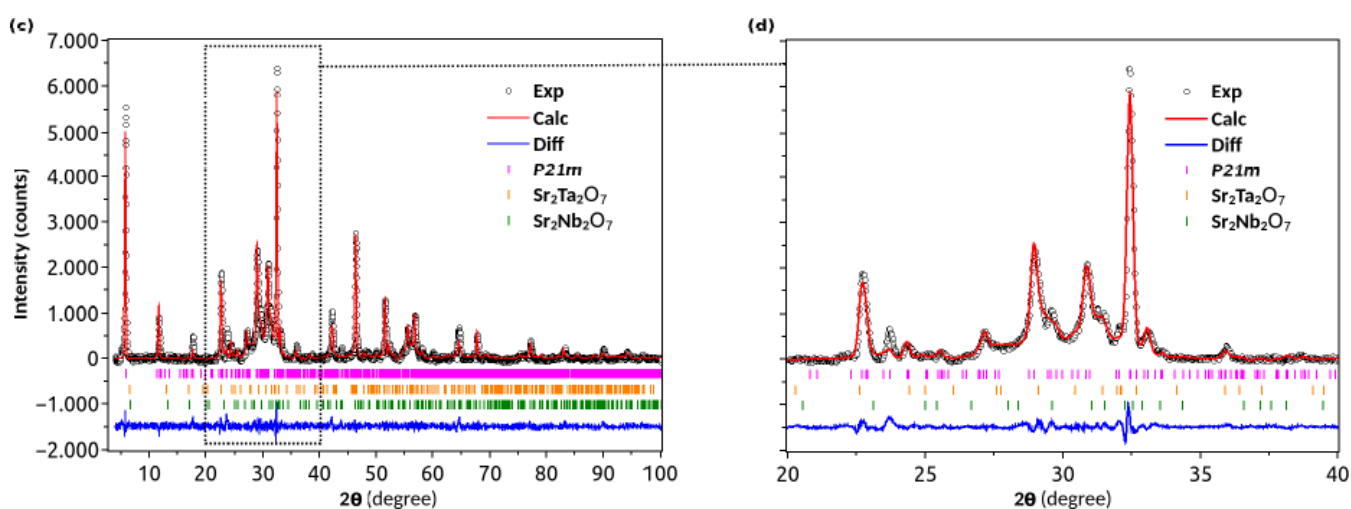


Figura 13 - Refinamento Rietveld para o KSN2TO

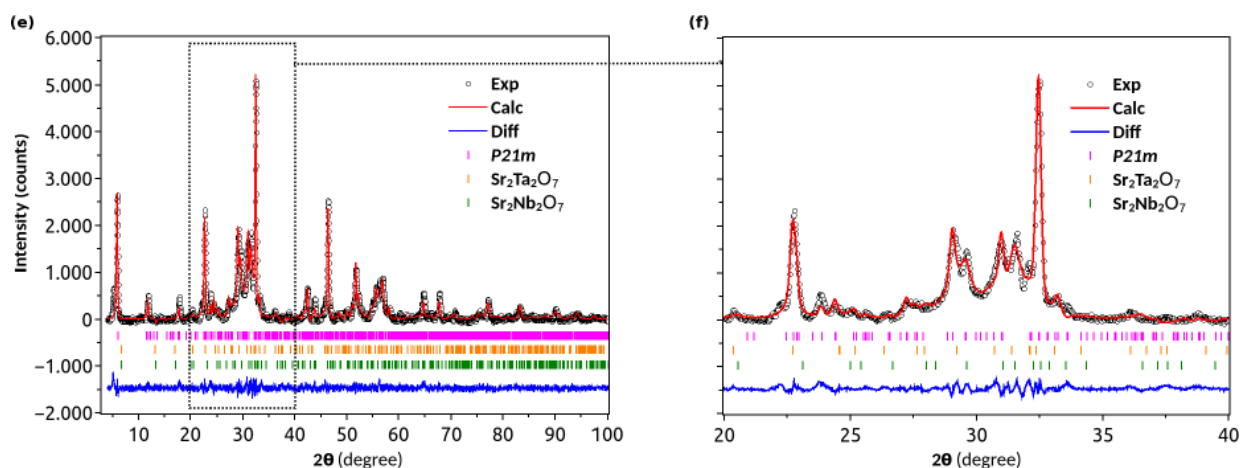


Figura 14 - Refinamento Rietveld para o KSNT20

Na Tabela 7 são encontrados os valores encontrados no refinamento para os parâmetros de rede através dos refinamentos.

Tabela 7- Parâmetros de rede após o refinamento Rietveld

	KSNO	KSN2T10	KSN1T20
Grupo Espacial	<i>P21m</i>	<i>P21m</i>	<i>P21m</i>
a (Å)	7,8240(4)	7,8138(7)	7,8337(8)
b (Å)	7,81349(27)	7,8027(3)	7,8164(5)
c (Å)	15,1454(8)	15,0716(21)	15,0261(16)
β (°)	97,4439(22)	97,217(7)	97,465(5)
V (Å ³)	918,43(4)	911,60(6)	912,26(10)
Rw (%)	7,36	8,31	8,63
GOF	1,79	2,13	2,27

Com base nos refinamentos realizados, foi determinado que todas as amostras exibiam uma estrutura perovskita lamelar monoclinica caracterizada pelo grupo espacial *P21m*. Esse dado é consistente e previsto pelos cálculos de DFT e com a literatura (HU; GUO; GUO, 2012b). Os refinamentos produziram valores favoráveis para os parâmetros de confiança que avaliam a qualidade do ajuste (GOF), significando um forte alinhamento entre a curva ajustada e os dados experimentais.

Na Tabela 8 são encontradas as percentagens das fases encontradas a partir dos refinamentos.

Tabela 8 - Percentagens das fases após refinamento Rietveld

KSNO	$\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	86,94(12)	<i>P21m</i>
	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	13,06(12)	<i>Cmc21</i>
KSN2TO	$\text{KSr}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	79,35(26)	<i>P21m</i>
	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	15,36(30)	<i>Cmc21</i>
	$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	5,26(11)	<i>Cmc21</i>
KSNT2O	$\text{KSr}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	57,8(4)	<i>P21m</i>
	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	4,42(10)	<i>Cmc21</i>
	$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	37,8(4)	<i>Cmc21</i>

Além da fase dominante *P21m*, foram detectadas fases secundárias de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ nas amostras (KSNO, KSN2TO e KSNT2O).

Outro resultado interessante decorrente do refinamento de Rietveld diz respeito aos valores de deformação determinados (%) para essas estruturas. A Tabela 8 confirma que as soluções sólidas (KSN2T1O e KSN1T2O) exibem deformação significativamente maior (%) do que KSNO, em forte concordância com o aumento da distorção intraoctaédrica determinada a partir de cálculos de DFT. No entanto, curiosamente, as distorções intraoctaédricas observadas para KSN1T2O podem compensar-se, resultando numa deformação ligeiramente inferior (%) em comparação com KSN2T1O.

Embora o $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ aparente semelhança na estrutura do $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, percebeu-se que o material com cálcio se cristaliza em simetria ortorrômbica (BRITO et al., 2019), enquanto o $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ em simetria monoclínica, isso mostra também a influência de diferentes cátions do sítio A da *perovskita*.

Não foi obtido o sistema $\text{KSr}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x=3$). Ao realizar a síntese deste, seguindo a rota de síntese utilizada para os demais materiais, obtemos a fase do $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, a fase obtida encontra-se na Figura 15.

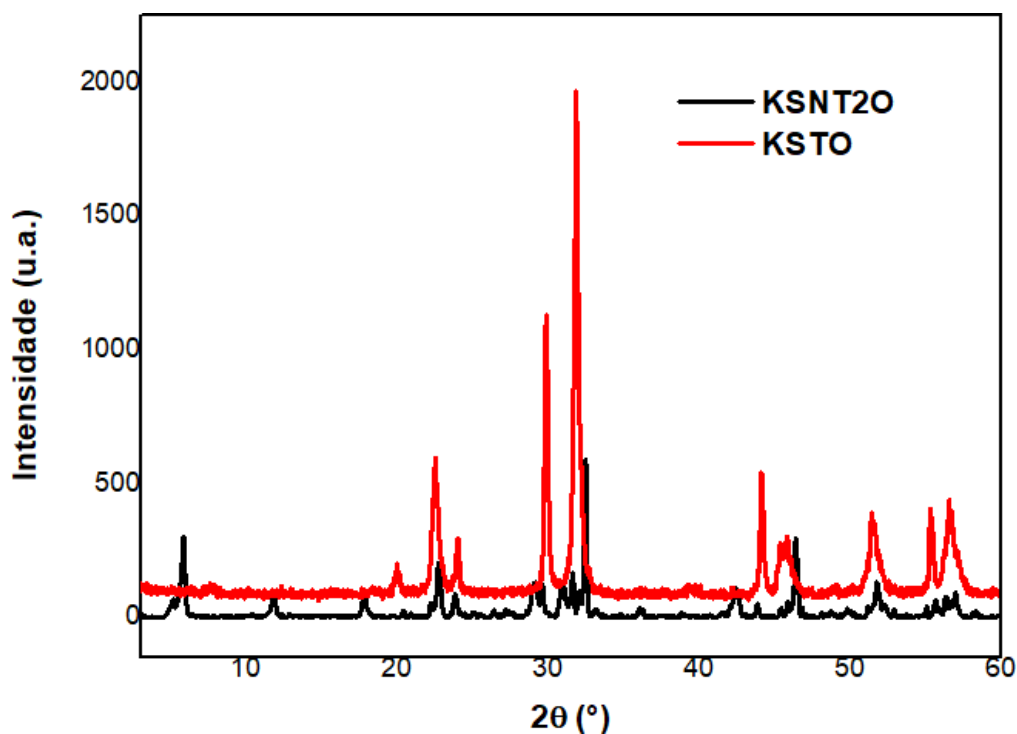


Figura 15 - Comparação dos DRXS do KSNT2O com o KSTO

Observa-se que há a presença da fase do KSTO picos referentes a fase do pirocloro de tântalo (LIU et al., 2013). No entanto, ao compará-lo com o KSNT2O, vemos picos coincidentes, o que nos permite supor que há presença de mistura de fases no KSTO.

5.1.2.1. Avaliação dos parâmetros de rede e volume de célula unitária

Na Tabela 9 são apresentados os valores dos parâmetros de rede, teórico e experimental.

Tabela 9 - Parâmetros de rede teóricos e experimentais das amostras

Parâmetros		KSNO	KSN2TO	KSNT2O
a (Å)	Teórico	7,8092	7,7924	7,7750
	Experimental	7,8270	7,8138	7,8337
b (Å)	Teórico	7,7859	7,7683	7,7537
	Experimental	7,8135	7,8027	7,8164
c (Å)	Teórico	15,1928	15,2371	15,2048
	Experimental	15,1454	15,0716	15,0261
β (°)	Teórico	97,38	37,37	97,34
	Experimental	97,44	97,22	97,46

Através de simulações teóricas foi possível chegar as simetrias das estruturas conforme suas modificações estruturais no *sítio B* da perovskita, como mostra a Figura 16.

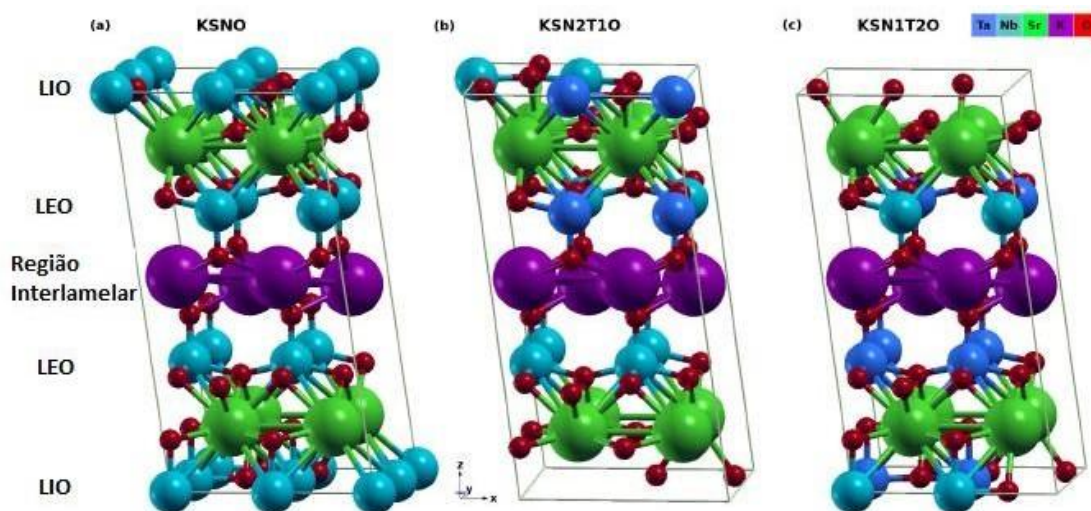


Figura 16 - Simetria dos sistemas (FONTE: Autor próprio)

Na Figura 16 é denotada como (*Lamella Edge Octahedra*) LEO a região referente aos octaedros da borda da lamela e os octaedros de dentro da lamela são denominados como LIO.

Embora já descrito na literatura que nessas estruturas haveriam locais de grandes deformações e regiões de menores deformações (BIZETO et al.,

2006), os chamados Octaedros Levemente distorcidos (OLD) e Octaedros altamente distorcidos (OAD). No entanto, através de otimizações teóricas chegou-se à conclusão que existem regiões de borda de lamela, os quais são altamente distorcidos e a região do interior da lamela, região menos distorcida.

5.1.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Na Figura 17 serão mostrados os espectros vibracionais de infravermelho das amostras de KSNO, KSN2TO e KSNT2O.

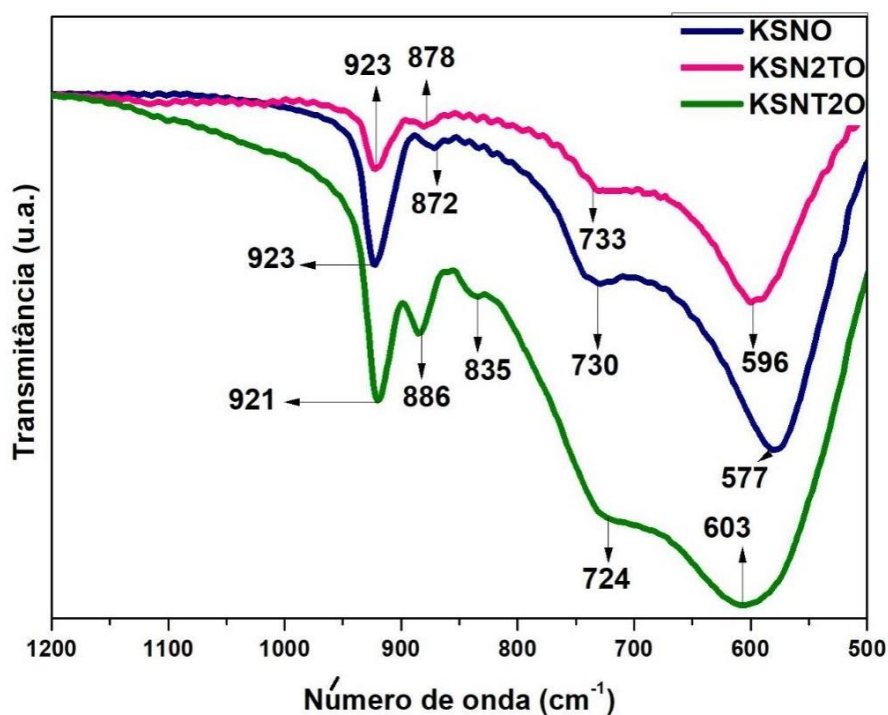


Figura 17 - FTIR dos materiais: KSNO, KSN2TO e KSNT2O

Os picos de 923-921 cm⁻¹, 733-724 cm⁻¹, 886-872 cm⁻¹ e 603-596 cm⁻¹ representam três bandas de vibrações Nb-O ou Ta-O, o pico de 923-921 cm⁻¹ é atribuído ao alongamento vibracional Nb-O terminal (Octaedros Altamente Distorcidos - OAD); Os picos da faixa de 886-872 cm⁻¹ são referentes ao estiramento Nb-O ou Ta-O nos OAD; Os picos de 733-724 cm⁻¹ são atribuídos à vibração de alongamento assimétrico (Nb-O-Nb ou Ta-O-Ta) de

compartilhamento com os octaedros terminais; Os picos da faixa de 603-596 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento assimétrico da ligação M-O (M= Nb ou Ta) nos octaedros levemente distorcidos (OLD) (LANFREDI; NOBRE; LIMA, 2010; MA et al., 2016; OUAGAGUI et al., 2020; SARUWATARI et al., 2005; YIM et al., 2015). Entre 925-820 cm^{-1} as bandas são referentes ao modo de vibração dos octaedros de TaO_6 e NbO_6 (CHENNAKESAVULU; REDDY, 2015)

Observa-se variações distintas dependendo da vibração. As bandas entre 921-923 cm^{-1} quase não variam, no entanto, as bandas em 872-886 cm^{-1} e 577-603 cm^{-1} . Entende-se que a razão das variações é decorrente das fases secundárias, que ficaram comprovadas no refinamento. O teor de pirocloros aumenta consideravelmente do KSNO para o KSN2TO e para o KSNT2O (LIU et al., 2013).

5.1.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman torna possível realizar a análise a curto alcance dos sistemas estudados, bem como, as prováveis modificações que possam vir a ter na estrutura. Neste sentido, a Figura 18, 19 e 20 representa os espectros referentes aos sistemas do KSNO, KSN2TO e KSNT2O.

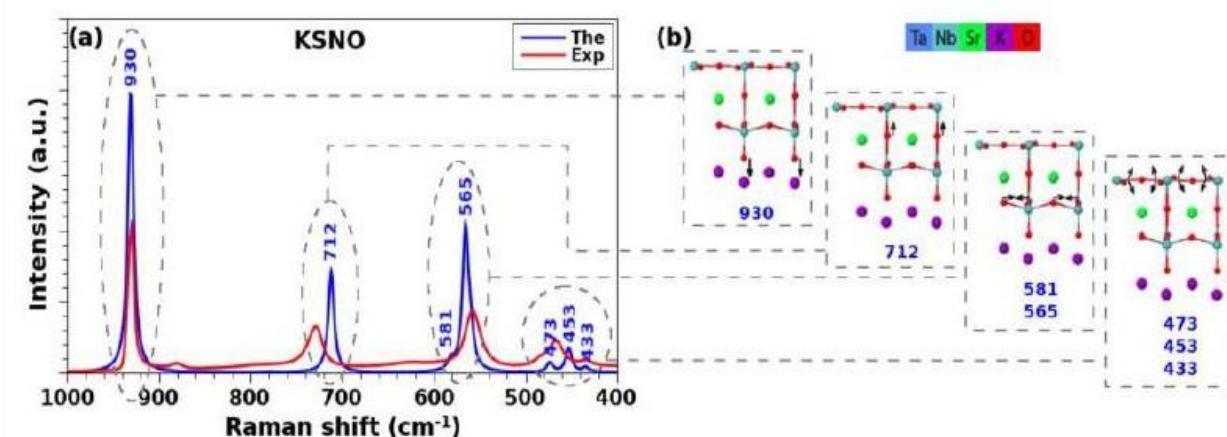


Figura 18 - RAMAN do KSNO

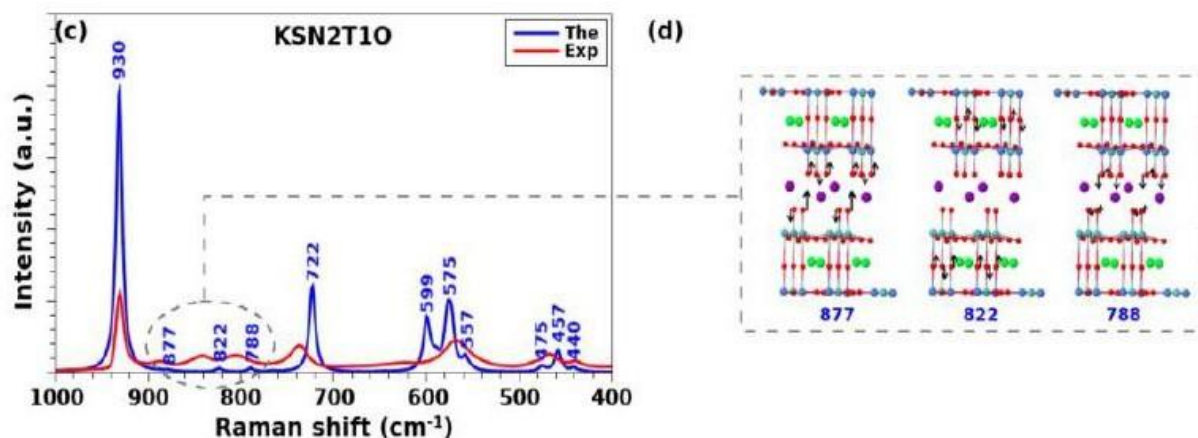


Figura 19 - RAMAN do KSN2TO

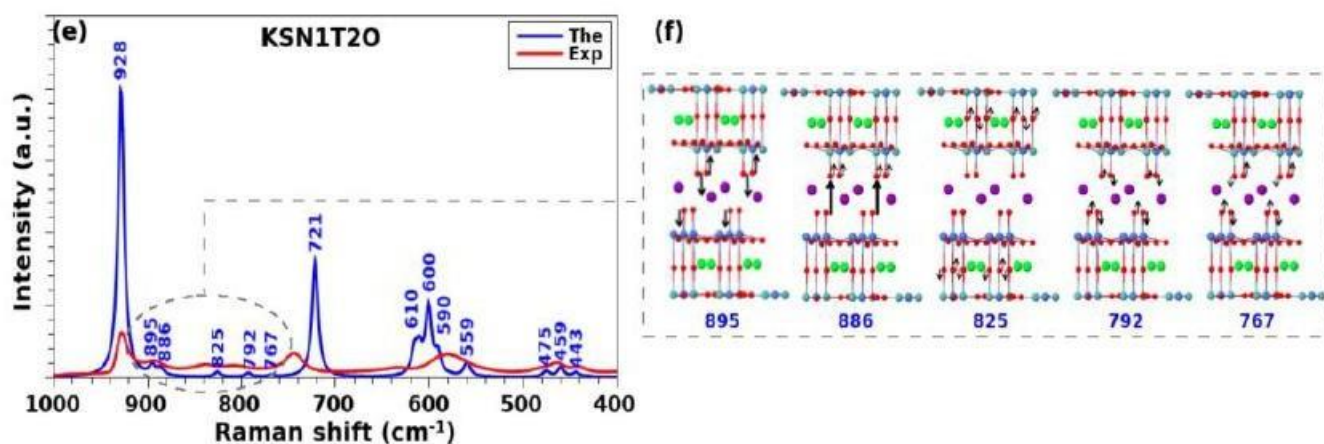


Figura 20 - RAMAN do KSNT2O

De forma generalizada, Shiguihara (2009) em seu trabalho define as regiões como sendo: região de aproximadamente 400-800 cm^{-1} como sendo característico das vibrações simétricas e assimétricas das ligações envolvendo os metais (Nb ou Ta) com o oxigênio dos octaedros levemente distorcidos (OLD); De forma semelhante a região atribuída entre 850 a 1000 cm^{-1} pode ser compreendida pelos octaedros altamente distorcidos (OAD) (SHIGUIHARA, 2010).

No entanto, a literatura só está falando o grau de distorção dos octaedros, mas com os resultados teóricos mostrado nas imagens e nas

descrições abaixo, mostra-se que além deles serem altamente ou levemente distorcidos, eles estão localizados em borda de lamela ou no interior de lamela.

Corroborando com os resultados acima apresentados, observa-se ao comparar o espectro experimental com o teórico que as bandas observadas para o deslocamento Raman acima de 550 nm estão relacionadas com vibrações modos de alongamento nos octaedros das bordas da lamela.

Analisando primeiro o espectro do KSNO, observa-se, em torno de 930 nm, o eixo axial alongamento da ligação Nb-O curta voltada para a região interlamelar, enquanto em 720 nm, observa-se o alongamento axial da ligação

Nb-O, voltada para o interior da lamela. As bandas entre 550 e 600 nm estão relacionadas com o alongamento equatorial das ligações Nb-O dos octaedros das bordas da lamela. Abaixo disso valor, os modos vibracionais referentes aos octaedros dentro da lamela são observados. Os espectros das soluções sólidas KSN2T1O e KSN1T2O mostram uma série de bandas entre 750 e 900 nm referentes a alongamento axial das diferentes ligações Nb-O e Ta-O presentes nesses sistemas.

As distorções encontradas tanto no FTIR quanto no RAMAN demonstram ser da presença dos pirocloros encontrados após refinamento Rietveld.

5.1.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Para representar os resultados quantitativos dos elementos presentes na composição dos sistemas estudados foi utilizada a fluorescência de raios-x (EDX). Na Tabela 10 estão contidas as respectivas fórmulas experimentais obtidas através das análises.

Tabela 10 - Tabela das fórmulas teóricas e experimentais obtidas por EDX

Fórmula Química Teórica	Fórmula Química Experimental
$\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_{0,7}\text{Sr}_2\text{Nb}_{2,9}\text{O}_{10}$
$\text{KSr}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	$\text{K}_{0,7}\text{Sr}_2\text{Nb}_{1,9}\text{Ta}_{0,9}\text{O}_{10}$
$\text{KSr}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	$\text{K}_{0,8}\text{Sr}_2\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_{10}$

A partir dos percentuais obtidos nas análises de EDS, foi possível calcular a fórmula mínima para os sistemas, através disso obtivemos os dados experimentais mostrados na Tabela 10 acima. Comparando os resultados com os propostos nas fórmulas químicas teóricas observa-se que estequiometricamente se obtém os sistemas dentro das proporções desejadas.

5.1.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Na Figura 21 são mostrados os espectros de UV-Vis por reflectância difusa a fim de se calcular os valores das energias de band gap, por Kulbeka-Munk, para os materiais: KSNO, KSN2TO e KSNT2O.

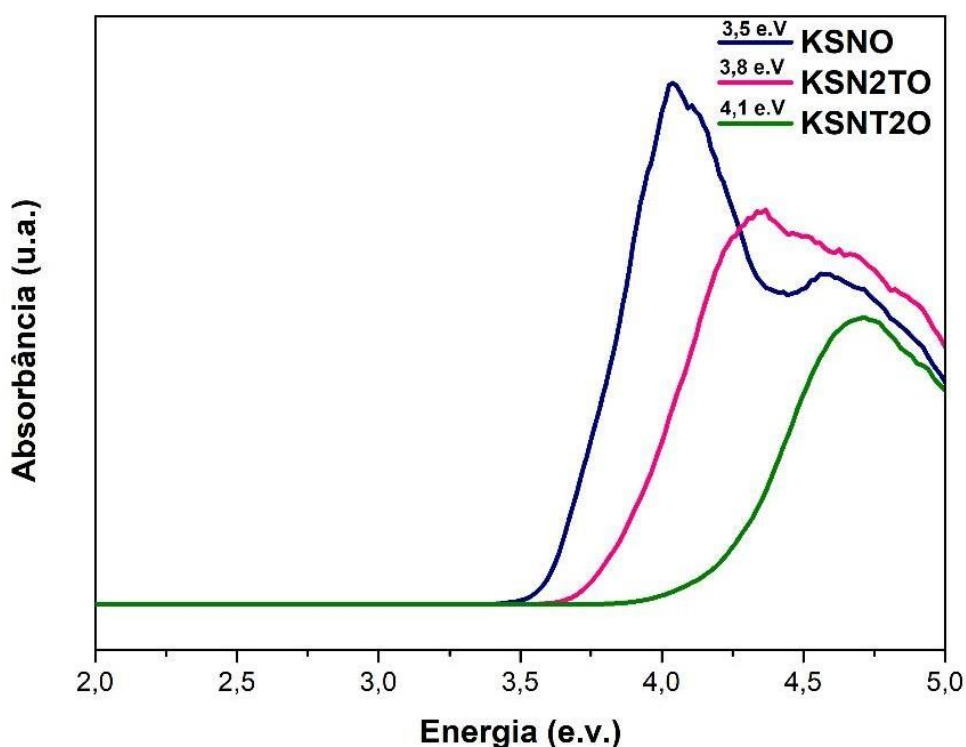


Figura 21 - Espectros e energias de band gap dos sistemas: KSNO, KSN2TO e KSNT2O

Os espectros apresentaram similaridade de perfil, no entanto, em termos de valores de energia de band gap observa-se a grande variação da energia associado com a entrada do tântalo na estrutura. Variando de 3,5 eV (KSNO) a 4,1 eV (KSNT2O). Esses resultados indicam de que houve um aumento em termos energéticos da banda de condução (BC) no KSNT2O, o que justifica esse deslocamento (MAEDA; EGUCHI; OSHIMA, 2014).

Em comparativo, tem-se como resultados de simulações teóricas os dados de energia de band gap, para o KSNO 3,5 eV, para o KSN2T1O 3,8 eV e para o KSN1T2O temos 4,1 eV, que evidencia a similaridade com os valores experimentais encontrados, bem como os valores estimados na literatura (HU; GUO; GUO, 2012b; KAWAGUCHI et al., 2018b).

5.2. Testes fotocatalíticos para a foto-hidroxição do ácido tereftálico

Conforme relatado na literatura as reações de foto-hidroxição do ácido tereftálico, as Figuras 22, 23 e 24 mostram os espectros para o KSNO, KSN2TO e KSNT2O referentes a tais reações.

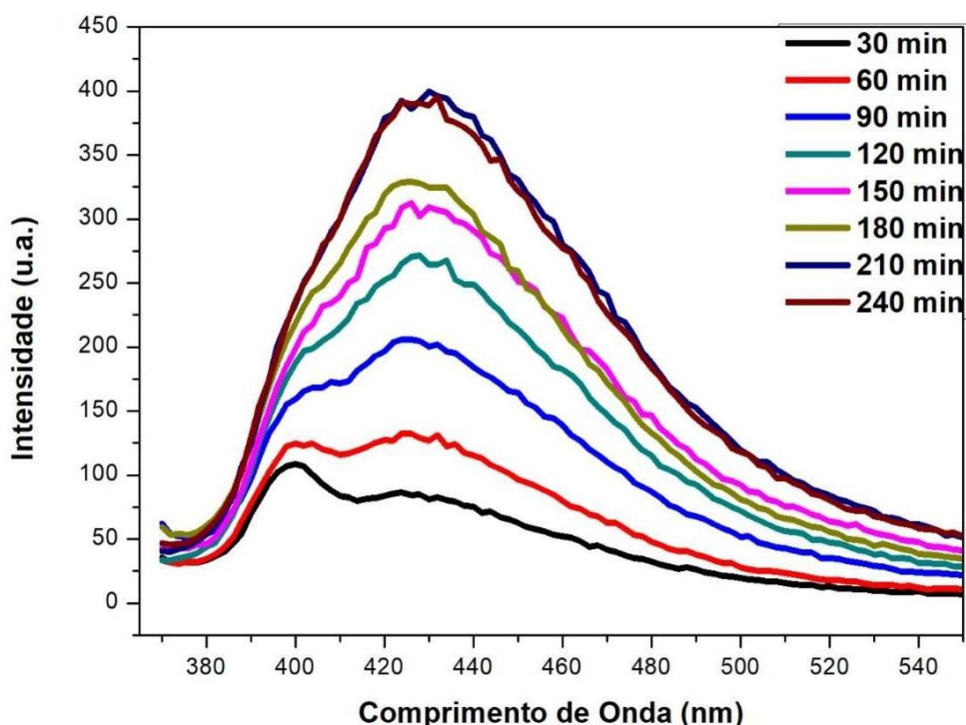


Figura 22 - Intensidade de fluorescência do KSNO

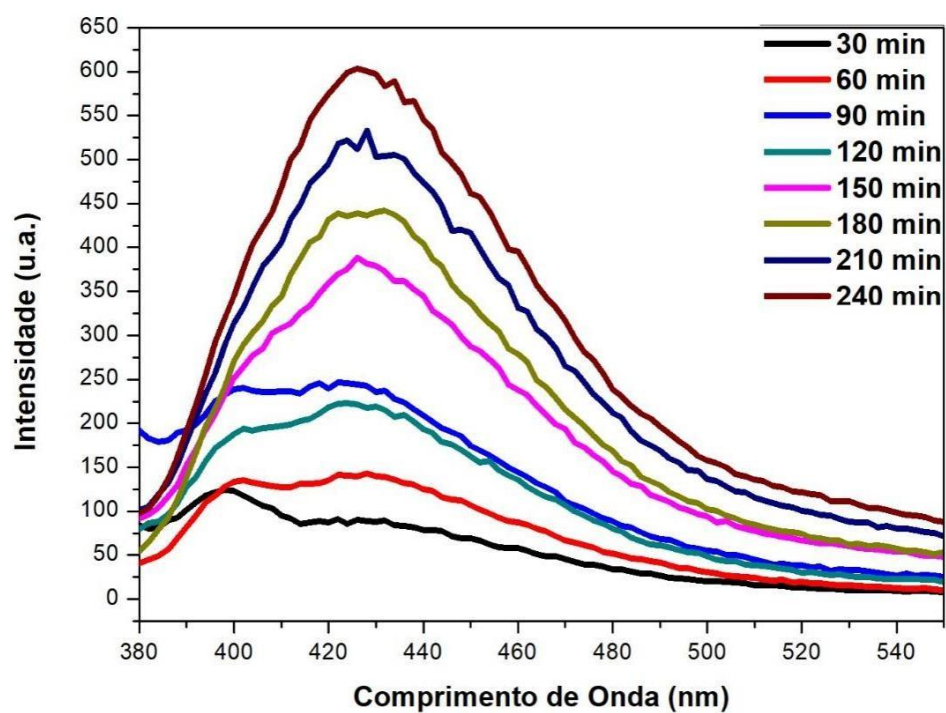


Figura 23 - Intensidade de fluorescência do KSN2TO

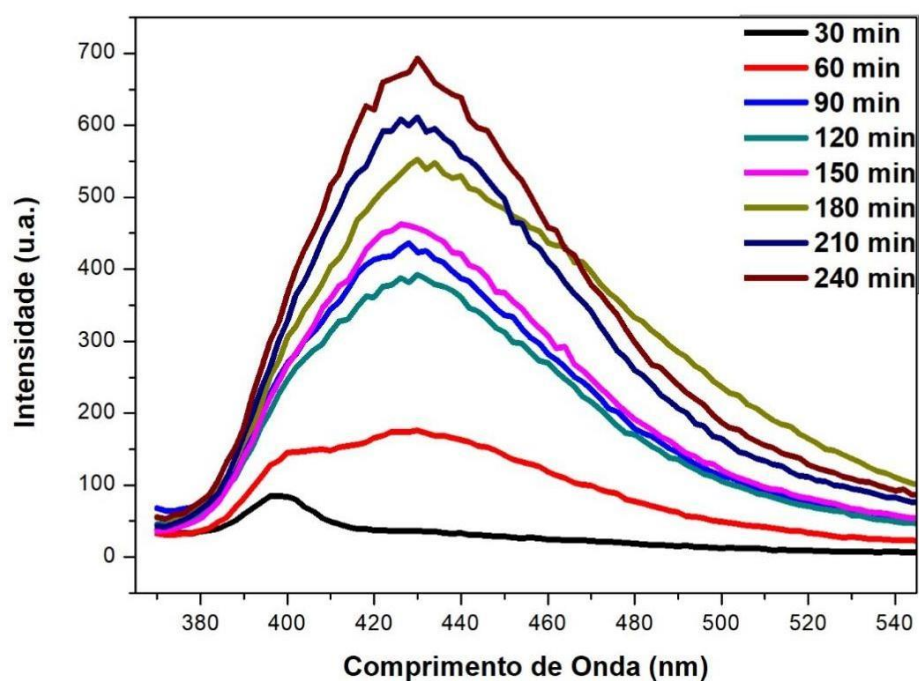


Figura 24 - Intensidade de fluorescência do KSNT2O

Na Tabela 11 apresenta-se os valores de intensidades de cada uma das amostras.

Tabela 11 - Intensidade de formação dos radicais hidroxila

Intensidade		
KSNO	KSN2TO	KSNT2O
696,5	395	601,5

O trabalho teórico desenvolvido por Brito et al (2019) mostra que ao alterar as posições atômicas do material, a medida em que houve a formação das soluções sólidas, observou-se que existiam numa perovskita isoestrutural a presença de octaedros mais distorcidos na borda da lamela do que no interior da lamela. Porém, ao considerar o Nb^{5+} assumindo a posição de borda e o Ta^{5+} assumindo a posição central da perovskita, observou-se uma maior distorção entre os octaedros, provocando assim, um aumento na formação do ácido 2-hidróxi-tereftálico que é responsável pela luminescência, e assim, o aumento na intensidade de fluorescência (BRITO et al., 2019)

A literatura aborda que o grau de distorção dos octaedros da perovskita altera significativamente a atividade fotocatalítica (BRITO et al., 2019; CHANTELE et al., 2020; SATO; KOBAYASHI; INOUE, 2003).

Segundo Lin e colaboradores (2016) o aparecimento das bandas na região de 400 a 420 nm são podem ser provenientes de radicais $\cdot\text{O}_2^-$ ou $\cdot\text{OOH}$

5.3. Testes Fotocatalíticos

A fim de comprovar que a radiação UVc não interfere significativamente na degradação do corante Remazol Amarelo Ouro (RNL), foi realizado o teste de fotólise como apresentado na Figura 25.

Salienta-se que a banda a qual será investigada tanto os fatores de fotólise, quanto adsorção e os ensaios fotocatalíticos é a de 411 nm que corresponde à ligação azo do corante RNL, a qual confere a cor amarela ao corante estudado.

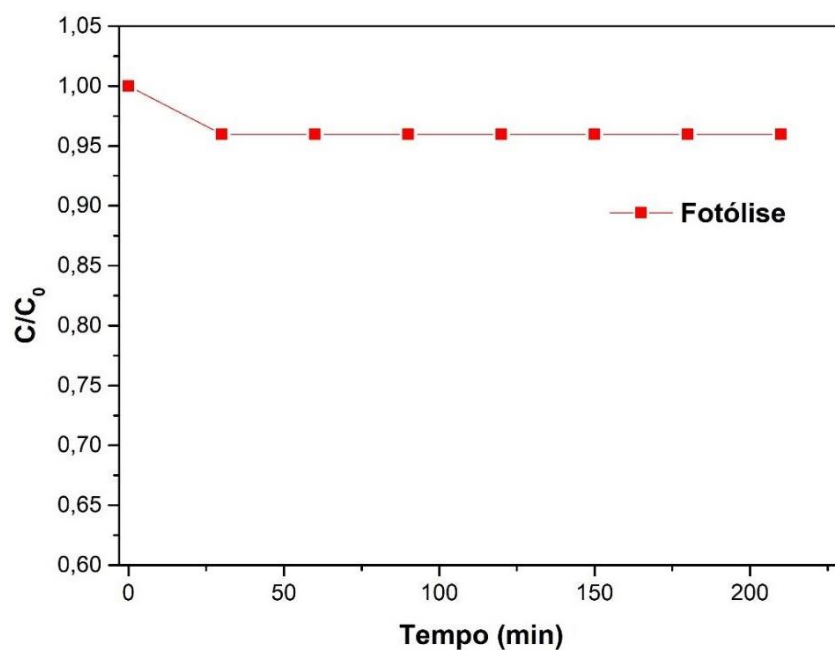


Figura 25 - C/C_0 da Fotólise da solução de RNL sob irradiação UVC

Como observado, o teste de fotólise para o RNL mostra que não há variações significativas, mostrando que há degradação de aproximadamente 4%, permitindo desconsiderá-la. Após realização dos testes de fotólise realizou-se os ensaios dos sistemas catalisadores com o RNL. Para isso, as Figuras 26.

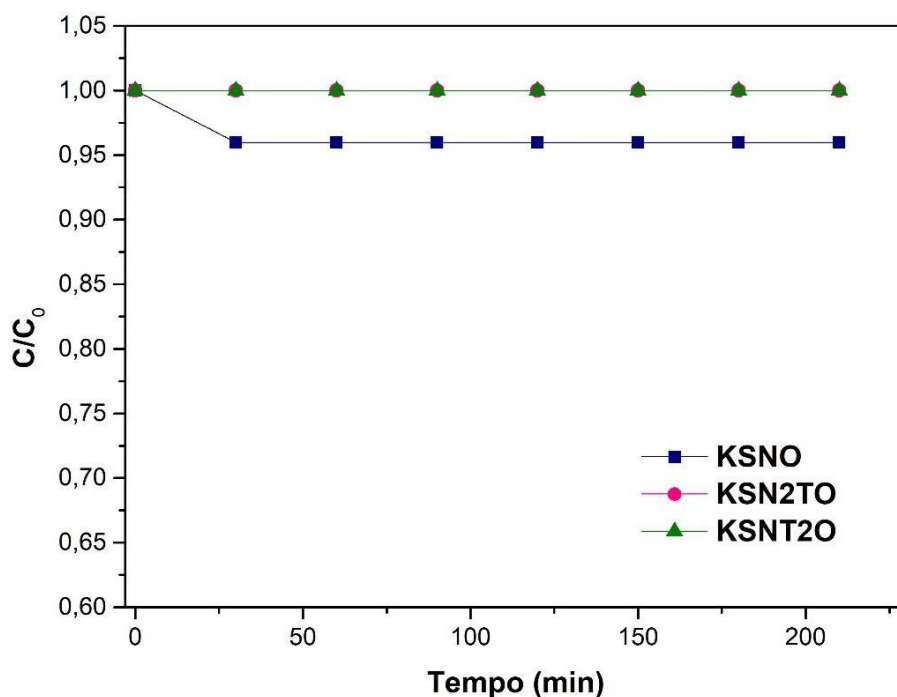


Figura 26 - C/C_0 para adsorção do RNL nos fotocatalisadores, no escuro.

Os resultados apresentados acima mostram que esses catalisadores não apresentam características adsorptivas, no KSNO ainda existe cerca de 4% de adsorção enquanto nos demais é nulo.

Após realização de tais testes, realizou-se os testes fotocatalíticos com os catalisadores, a Figura 27 compila os resultados alcançados e na Figura 28 mostram os resultados do processo com irradiação anteriormente.

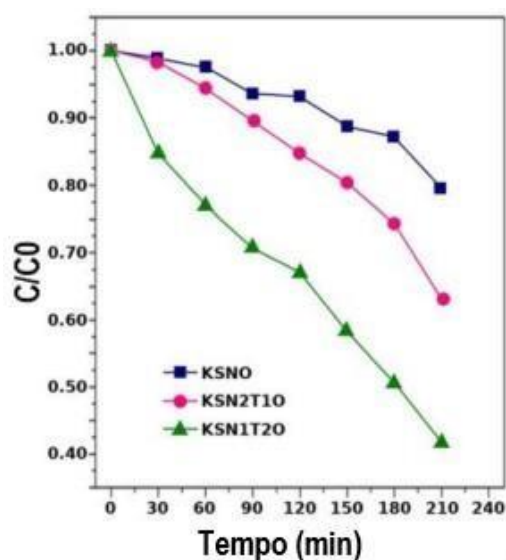


Figura 27 - Resultados fotocatalíticos (C/C_0) do KSNO, KSN2TO e KSNT2O

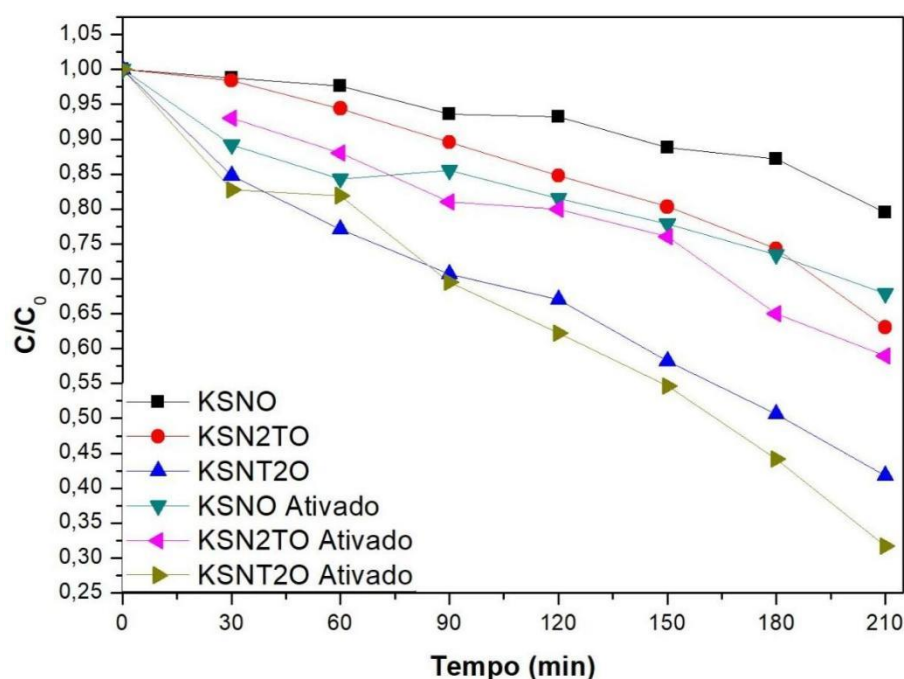


Figura 28 - C/C_0 das reações fotocatalíticas com ou sem ativação UV

Conforme mostrado na Figura 23, observa-se uma tendência em relação aos resultados, à medida que o tântalo é inserido na estrutura a atividade fotocatalítica aumenta, tendo assim, o KSNT2O com maior decaimento de C/C_0 . No KSNO o máximo de degradação obtida foi de 20,5%, no KSN2TO foi de 37% e no KSNT2O foi de 58,2%.

Com a ativação dos fotocatalisadores a atividade fotocatalítica aumentou, pois o processo de irradiação altera e favorece a adsorção. E, essa adsorção é responsável pelo aumento da atividade fotocatalítica.

Após realizado a ativação foi realizado uma análise de RAMAN de uma das amostras ativas, para verificar se houve alguma modificação a curto alcance, a Figura 25 mostra esse espectro.

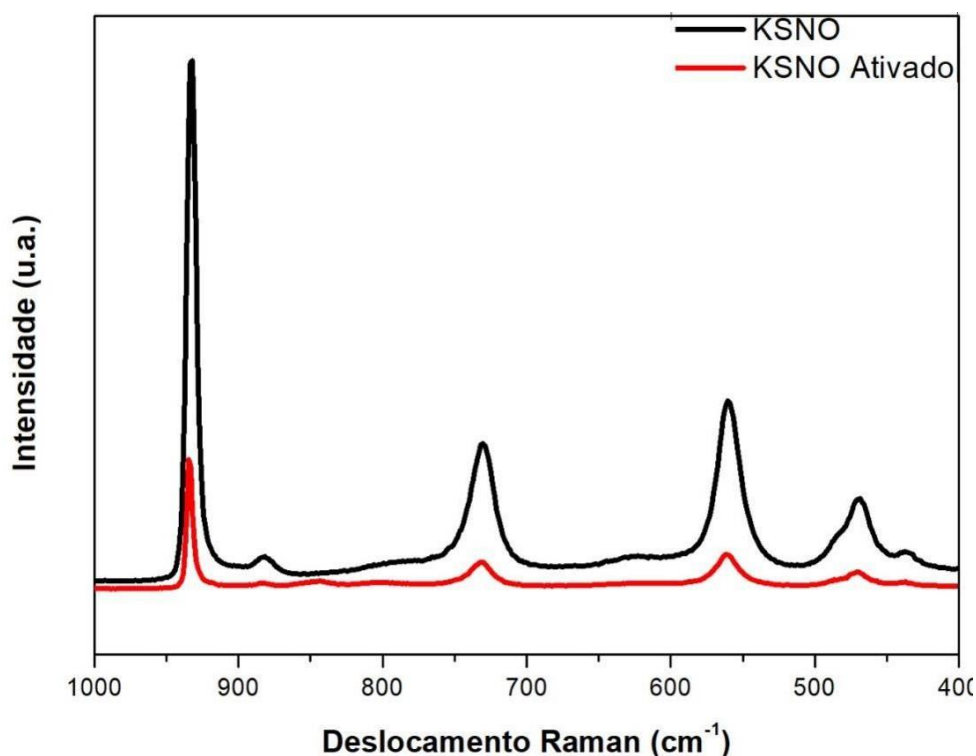


Figura 29 - Espectro Raman do KSNO antes e após ativação UV

Observa-se que o processo adsorptivo influencia, pois a superfície fica mais exposta e limpa após o processo de irradiação. Por este motivo pode-se atrelar ao aumento das atividades fotocatalíticas nos materiais em que tiveram ativação UV antes do processo reacional.

Outro parâmetro a ser avaliado é em função as distorções intra e interoctaédrica. A literatura aborda que o grau de distorção dos octaedros da perovskita altera significamente a atividade fotocatalítica (BRITO et al., 2019; CHANTELE et al., 2020; SATO; KOBAYASHI; INOUE, 2003).

Portanto, com base na otimização estruturas, foi realizada uma avaliação das distorções intraoctaédricas utilizando o ECN (número de coordenação), DI (distorções intraoctaédricas) e valores de QE (alongamento quadrático), apresentados na Figura 30, bem como as distorções interoctaédricas, com base na valores dos ângulos das ligações M-O-M (M= Metal).

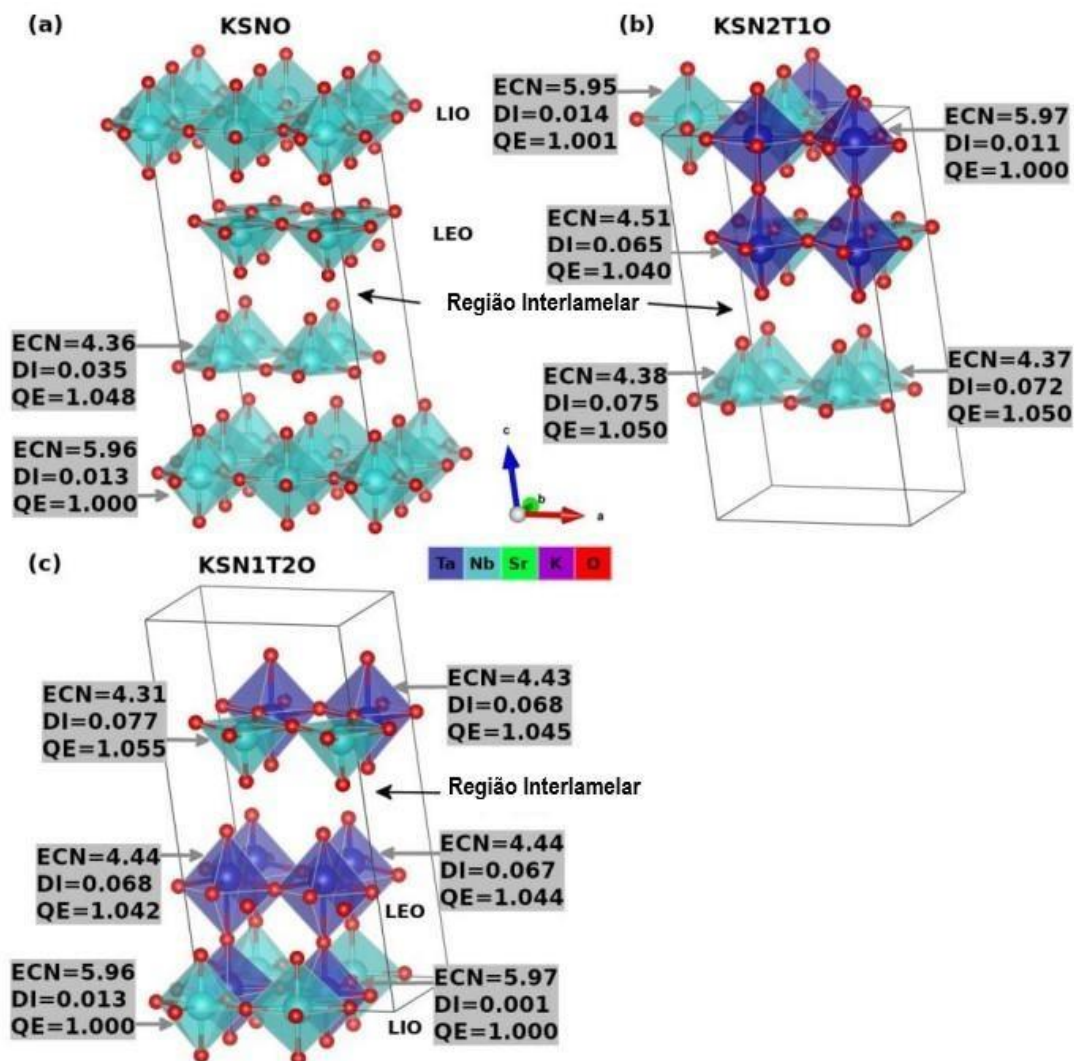


Figura 30 - Distorções nos octaedros dos sistemas abordados

Observa-se com os resultados acima apresentados que a avaliação depende de dois fatores distintos: a localização do octaedro na estrutura, ou seja, se o octaedro se encontra na borda ou no interior da lamela, e, o elemento que se encontra presente no centro do octaedro.

Na Figura 19 observa-se que o LIO (octaedros de interior de lamela) não apresenta variações significativas com valores médios de ECN= 5,96, DI= 0,014 e QE= 1,000. Por outro lado, o LEO demonstra aspectos mais acentuados de distorções intraoctaédricas.

Percebe-se que o aumento do teor de tântalo na estrutura levou uma maior deformação tanto nos octaedros NbO_6 , quanto os octaedros TaO_6 , posicionados no LEO.

A avaliação das distorções interoctaédricas revela uma forte dependência posicional.

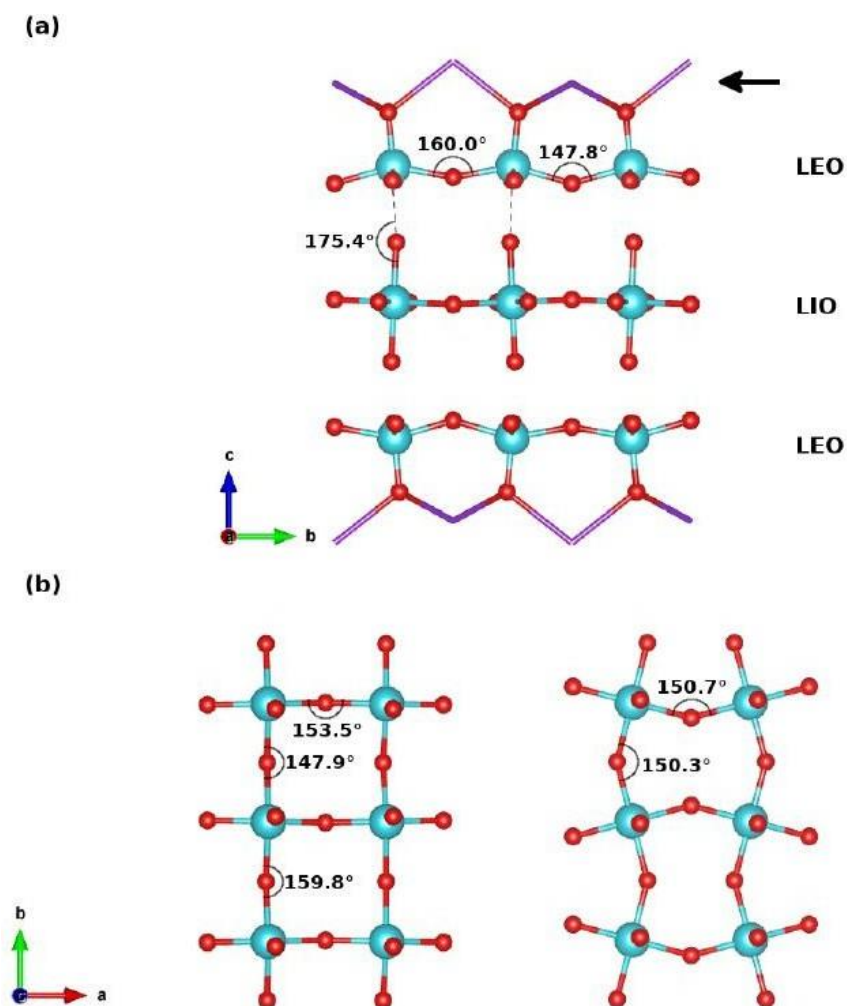
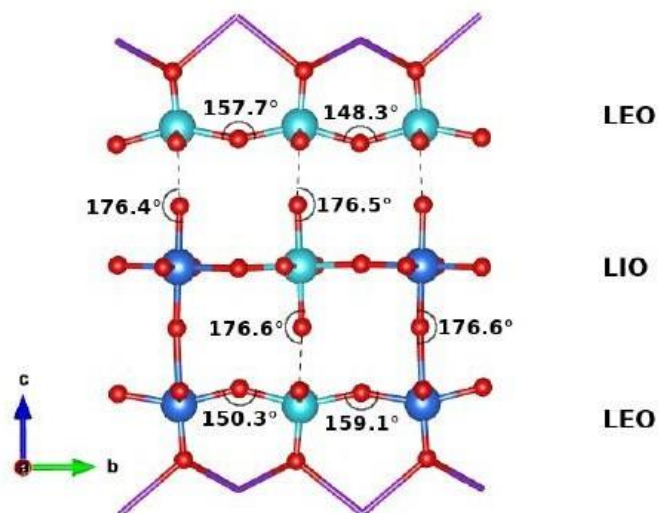


Figura 31 - Distorções interoctaédricas do KSNO a) Vista Frontal b) Vistas laterais

(a)



(b)

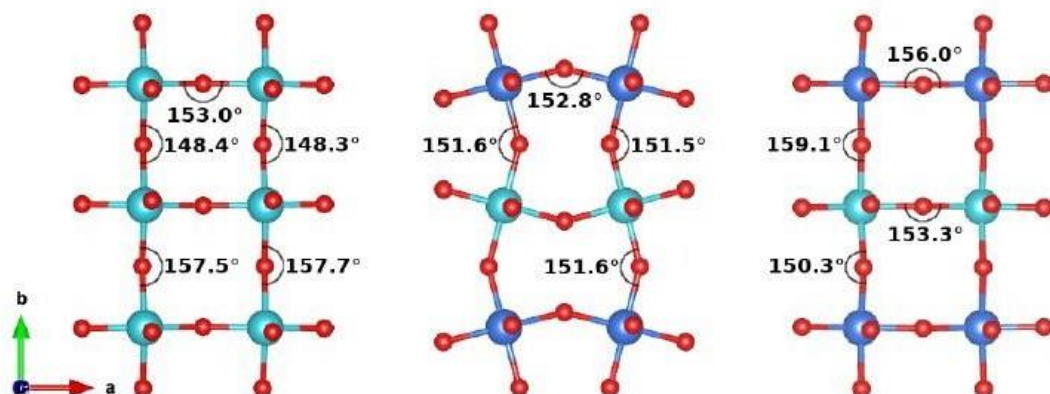


Figura 32 - Distorções interoctaédricas do KSN2T1O a) Vista Frontal b) Vistas laterais

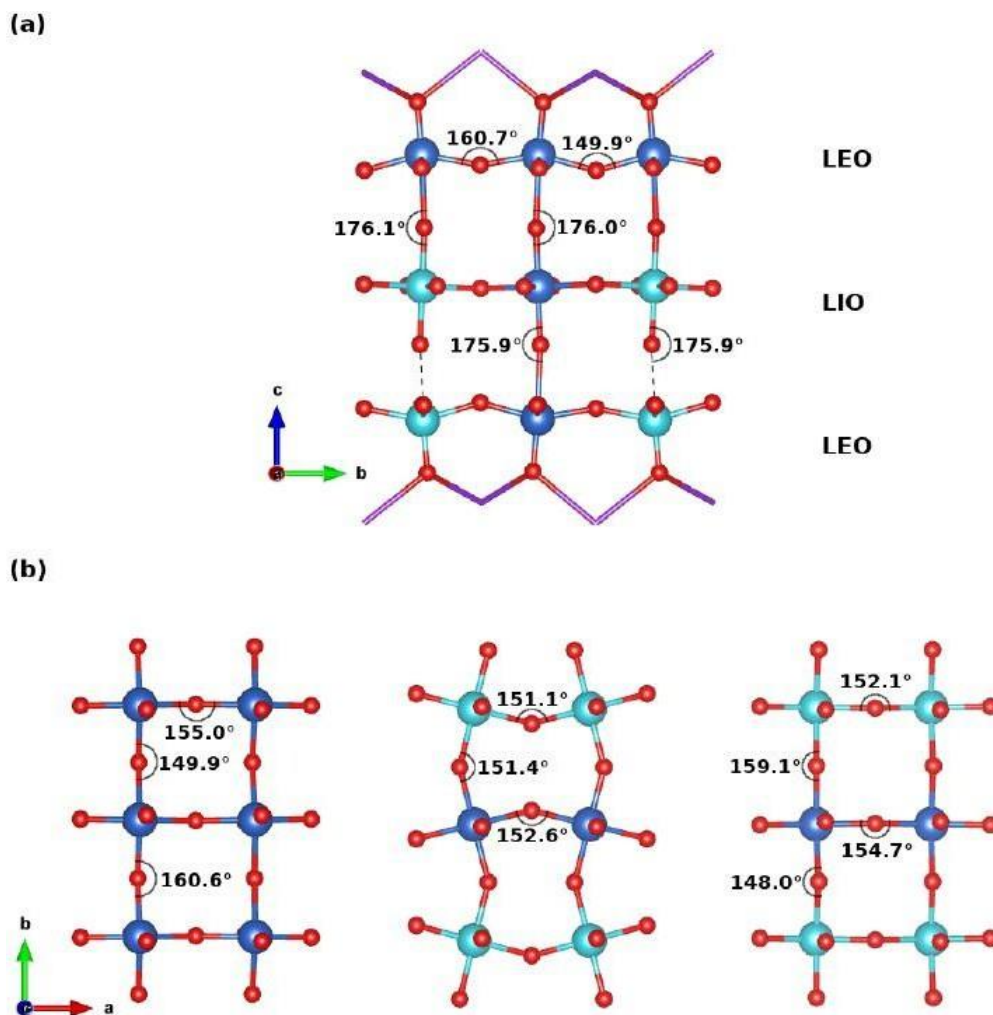


Figura 33 - Distorções interoctaédricas do KSN1T2O a) Vista Frontal b) Vistas laterais

As inclinações do LEO são melhor visualizados a partir da vista lateral das estruturas otimizadas, enquanto a angulação do M-O-M para o LIO são mais evidentes na vista superior (Figuras 31, 32 e 2). Apesar dessa observação, não há tendência que as distorções interoctaédricas justifiquem ou altere os resultados fotocatalíticos.

Tem-se como conclusão dos resultados das otimizações teóricas das distorções, que a forte influência na atividade fotocatalítica é decorrente das distorções intraoctaédricas.

É importante entender que se torna necessário futuramente para maior consistência dos resultados, a realização dos testes fotocatalíticos para as

espécies $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, para observar-se a eficiência fotocatalíticas destas, e até que ponto elas influenciam na reação atual das soluções sólidas.

CAPÍTULO VI

6. Considerações Finais

A síntese dos niobatos e tantaloniobatos se mostraram eficientes pela reação do estado sólido, com a presença de fases secundárias de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

Através dos espectros Raman e de FTIR foi possível avaliar a curto alcance as vibrações presentes nos materiais, que corroboram com os dados encontrados na literatura e os dados teóricos. As variações podem ser decorrentes da grande de pirocloros formados

As análises quantitativas de EDX mostram que a síntese realizada alcançou as proporções estequiométricas esperadas.

Os resultados de UV-Vis por reflectância difusa mostram o aumento da energia de band gap à medida que o tântalo é inserido na rede.

Os resultados fotocatalíticos revelam que a inserção do tântalo na rede da perovskita têm mostrado um aumento de atividade, o que pode estar atrelada as distorções intraoctaédricas e a presença de outro metal no centro dos octaedros.

Em suma o trabalho permitiu um melhor entendimento acerca das propriedades das perovskitas lamelares do tipo: niobatos, tantalatos e tantaloniobatos. O trabalho evidencia e mostra a influência dos metais dentro de um sistema, o quanto isso afeta a estrutura, as propriedades fotocatalíticas e para isso contou-se com as análises teóricas para melhor compreensão dos dados experimentais.

Entende-se que é necessário fazer um aprofundamento e melhor elucidação dos pirocloros, visto que, estes, após refinamento Rietveld, se apresentam em grandes percentuais.

Conclui-se que o trabalho alcançou os objetivos aqui destacados, tendo percepção que há continuidade deste para melhor entendimento.

CAPÍTULO VII

7. Perspectivas futuras

- Realização da síntese do $\text{KSr}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$
- Realização das reações com ácido tereftálico
- Realizar a degradação do RNL dos óxidos na região do visível
- Fazer análises de XPS nos óxidos.

CAPÍTULO VIII

8. Referências

ABID, M. F.; ZABLOUK, M. A.; ABID-ALAMEER, A. M. ENVIRONMENTAL HEALTH Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. v. 9, n. 1, p. 1, 2012.

AHMAD, A. et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30801–30818, 2015.

AHMAD, A. L. et al. CROSSFLOW ULTRAFILTRATION FOR REMOVING DIRECT-15 DYE FROM WASTEWATER OF TEXTILE INDUSTRY. v. 23, n. 3, p. 207–216, 2006.

ALAMMAR, T. et al. Ionic-Liquid-Assisted Microwave Synthesis of Solid Solutions of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ Perovskite for Photocatalytic Applications. **ChemSusChem**, v. 10, n. 17, p. 3387–3401, 11 set. 2017.

AL-SENANI, G. M.; AL-KADHI, N. S. Studies on Adsorption of Fluorescein Dye from Aqueous Solutions Using Wild Herbs. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2020, 2020.

BAI, L. et al. High-performance nanofiltration membranes with a sandwiched layer and a surface layer for desalination and environmental pollutant removal. **Science of the Total Environment**, p. 140766, 2020.

BIZETO, M. A. et al. Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica no niobato lamelar $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. v. 29, n. 6, p. 1215–1220, 2006.

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.

BRADDER, P. et al. Dye adsorption on layered graphite oxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 1, p. 138–141, 2011.

BRITO, A. S. et al. Theoretical-experimental evaluation of the photocatalytic activity of $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{-xNb}_x\text{O}_{10}$. **Materials Letters**, v. 253, p. 392–395, 2019.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494–506, 2019.

CHANTELLE, L. et al. Probing the Site-Selective Doping in SrSnO₃:Eu Oxides and Its Impact on the Crystal and Electronic Structures Using Synchrotron Radiation and DFT Simulations. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 11, p. 7666–7680, 1 jun. 2020.

CHATTERJEE, S. et al. Selective and Recyclable Congo Red Dye Adsorption by Spherical Fe₃O₄ Nanoparticles Functionalized with 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020.

CHENNAKESAVULU, K.; REDDY, G. R. Synthesis and characterization of carbon microtube/tantalum oxide composites and their photocatalytic activity under visible irradiation. **RSC Advances**, v. 5, n. 69, p. 56391–56400, 2015.

CHUNG, K. Azo Dyes and Human Health: A Review. p. 1–60, 2016.

DŽIMBEG-MALČIĆ, V.; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Ž.; ITRIĆ, K. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (II). **Tehnički vjesnik**, v. 19, n. 1, p. 191–196, 2012.

FANG, L.; ZHANG, H.; WU, B. State Key Lab. of Advanced Technology for Materials Synthesis & Processing: ICDD Grant-in-Aid. p. 2–3, 2000.

FANG, L.; ZHANG, H.; WU, B. State Key Lab. of Advanced Technology for Mater. Synthesis and Processing Wuhan Univ. of Technology P. R. China. ICDD Grand-in-Aid. 2001.

FANG, L.; ZHANG, H.; YUAN, R. Synthesis and Characterization of a New Triple-layered Perovskite KSr₂Nb₃O₁₀ and Its Protonated Compounds * FANG Liang ZHANG Hui YUAN Run-zhang Wuhan University of Technology 1 Introduction. v. 17, n. 2, p. 3–6, 2002.

FRADJ, A. BEN et al. Removal of azoic dyes from aqueous solutions by chitosan enhanced ultrafiltration. **Results in Chemistry**, p. 100017, 2019.

GURZĘDA, B. et al. Two-step synthesis of well-ordered layered graphite oxide with high oxidation degree. **Applied Surface Science**, v. 507, p. 145049, 2020.

GUSTIN, L. et al. Synthesis and thermal stability studies of mixed A-site Dion-Jacobson triple-layered perovskites, A'LaNaNb₃O₁₀ (A' = H, Li, Na, K, Rb, CuCl). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 285, n. January, 2020.

HAGEN, A. P. et al. Lamellar Oxides. v. I, p. 1–6, 1990.

HOSSEN, Z. et al. Heliyon Biodegradation of reactive textile dye Novacron Super Black G by free cells of newly isolated *Alcaligenes faecalis* AZ26 and *Bacillus* spp obtained from textile effluents. **Heliyon**, v. 5, n. May, p. e02068, 2019.

HU, Y.; GUO, P.; GUO, L. Synthesis and photocatalytic properties of Cr-doped $\text{K}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{10}$ for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 1007–1013, 2012a.

HU, Y.; GUO, P.; GUO, L. Synthesis and photocatalytic properties of Cr-doped $\text{K}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{10}$ for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 1007–1013, jan. 2012b.

IDA, S. et al. Photoluminescence of perovskite nanosheets prepared by exfoliation of layered oxides, $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KLnNb_2O_7 , and $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ (Ln: lanthanide ion). **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 22, p. 7052–7059, 2008.

ISHIBASHI, K. I. et al. Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 3, p. 207–210, 2000.

JAMAL, R. et al. The study on the application of solid-state method for synthesizing the polyaniline/noble metal (Au or Pt) hybrid materials. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2013.

JUNIOR, E. B. et al. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. n. 2005, p. 185–193, 2009.

KAWAGUCHI, T. et al. Crystal structure and superconducting properties of $\text{K}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{10}$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 536, n. September, p. 830–832, 2018a.

KAWAGUCHI, T. et al. Crystal structure and superconducting properties of $\text{K}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{10}$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 536, p. 830–832, 1 maio 2018b.

KAWASHIMA, K. et al. Understanding the effect of partial Nb^{3+} -to- O^{2-} substitution and H^{+} -to- K^{+} exchange on photocatalytic water reduction activity of Ruddlesden–Popper layered perovskite KLaTiO_4 . **Molecular Catalysis**, v. 432, p. 250–258, 2017.

KHAN, I. et al. Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.

KIWAAN, H. A. et al. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide. **Journal of Molecular Structure**, v. 1200, p. 127115, 2020.

KONG, G. et al. membrane via combination with a covalent organic framework by hot pressing. p. 24301–24310, 2019.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009.

KULISCHOW, N.; LADASIU, C.; MARSCHALL, R. Layered Dion-Jacobson type niobium oxides for photocatalytic hydrogen production prepared via molten salt synthesis. **Catalysis Today**, v. 287, p. 65–69, 2017.

KURNOSENKO, S. A.; SILYUKOV, O. I.; ZVEREVA, I. A. Preparation of Porous Particles of Layered Perovskite-Like Titanate HLaTiO₄. **Glass Physics and Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 272–276, 2020.

LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; LIMA, A. R. F. Análise cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo Tungstênio Bronze de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1071–1076, 2010.

LIU, P. et al. Layered perovskite Sr₂Ta₂O₇ for visible light photocatalysis: A first principles study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 10, p. 5043–5050, 14 mar. 2013.

LONGO, V. M. et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 9, 2007.

LUO, D. et al. Visible-light-driven HSr₂Nb₃O₁₀/CdS heterojunctions for high hydrogen evolution activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 4, p. 2896–2908, 2020.

MA, J. et al. Intercalated methylene blue between calcium niobate nanosheets by ESD technique for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 221, p. 123–127, 2016.

MAEDA, K. et al. Calcium niobate nanosheets prepared by the polymerized complex method as catalytic materials for photochemical hydrogen evolution. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, p. 3611–3617, 2009.

MAEDA, K.; EGUCHI, M.; OSHIMA, T. Perovskite oxide nanosheets with tunable band-edge potentials and high photocatalytic hydrogen-evolution activity. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 48, p. 13164–13168, 2014.

MAGALHÃES, L.; GOUVEIA, A.; FERNANDES, R. Synthesis of new compounds involving layered titanates and niobates with copper(II). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 319, n. 1–2, p. 94–99, 2001.

MAIA, A. et al. Preparation of niobium based oxynitride nanosheets by exfoliation of Ruddlesden-Popper phase precursor. **Solid State Sciences**, v. 54, p. 17–21, 2016.

MARCELO, J. et al. **UFRJ Rio de Janeiro 2010**. [s.l: s.n.].

MCTI. **Portaria MCTI nº 6.022, de 21 de junho de 2022. Brasília. Disponível em:**

<https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/legislacao/portarias/Portaria_MCTI_n_576_de_22062021.html> Visualizado em 22 de Dez de 2023. [s.l: s.n.].

MONTASSERASADI, D. et al. Synthesis and characterization of the rare-earth Dion-Jacobson layered perovskites, APrNb_2O_7 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ and CuCl). **Dalton Transactions**, v. 44, n. 23, p. 10654–10660, 21 jun. 2015.

MORRISON, S. R.; FREUND, T. Chemical role of holes and electrons in ZnO photocatalysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 4, p. 1543–1551, 1967.

MOZUMDER, M. S. I.; ISLAM, M. A. Development of Treatment Technology for Dye Containing Industrial Wastewater. 2010.

NISHIYAMA, H.; KOBAYASHI, H.; INOUE, Y. Effects of distortion of metal-oxygen octahedra on photocatalytic water-splitting performance of RuO_2 -loaded niobium and tantalum phosphate bronzes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 2, p. 208–215, 18 fev. 2011.

OUAGAGUI, O. et al. Soft-chemical synthesis and characterization of new niobate $\text{Ca}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: Application to the degradation of Rhodamine B under solar light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 398, n. May, p. 112610, 2020.

PAN, B. et al. Electrostatic self-assembly behaviour of exfoliated $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ -nanosheets and cobalt porphyrins: exploration of non-noble electro-catalysts towards hydrazine hydrate oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 9, p. 6494–6504, 2018.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes : a general review. v. 47, p. 219–256, 2004.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction : status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. v. 61, p. 121–139, 2004.

REHMAN, R. et al. Rapid photocatalytic degradation of methylene blue, tartrazine and brilliant green dyes by high-flux UV irradiation photolysis reactor. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 51, n. 3, p. 337–341, 2019.

SAEED, K.; KHAN, I.; PARK, S. Y. TiO_2 /amidoxime-modified polyacrylonitrile nanofibers and its application for the photodegradation of methyl blue in aqueous medium. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 11, p. 3146–3151, 2015.

SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; SASIDHARAN PILLAI, I. M. Photocatalytic degradation of methylene blue dye from aqueous solution using silver ion-doped TiO_2 and its application to the degradation of real textile wastewater. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 47, n. 10, p. 1428–1438, 2012.

SARUWATARI, K. et al. Photoconductive Properties of Organic-Inorganic Hybrid Films of Layered. **Langmuir**, v. 10, p. 12410–12416, 2005.

SATO, J.; KOBAYASHI, H.; INOUE, Y. Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d10 configuration. II. Roles of geometric and electronic structures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 31, p. 7970–7975, 7 ago. 2003.

SCHAAK, R. E.; MALLOUK, T. E. Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 4, p. 1455–1471, 2002.

SCHUMANN, T. et al. Structure and optical band gaps of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SnO}_3$ films grown by molecular beam epitaxy. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 34, n. 5, 1 set. 2016.

SHARMA, S. et al. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using immobilized *Agrobacterium fabrum* biomass along with iron oxide nanoparticles as biosorbent. 2018.

SHEIKH, T. et al. Molecular Intercalation and Electronic Two Dimensionality in Layered Hybrid Perovskites. **Angewandte Chemie**, 2020.

SHI, J. et al. One-pot fabrication of 2D/2D HCa₂Nb₃O₁₀/g-C₃N₄ type II heterojunction towards enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible-light irradiation. **Catalysis Science and Technology**, 2020.

SHIGUIHARA, A. L. Investigação dos Processos de Intercalação e Esfoliação de Hexaniobato Lamelar e Preparação de Materiais Híbridos com Biopolímeros. **Tese de Doutorado**, p. 134, 2010.

SHIMIZU, K. I. et al. Photocatalytic water splitting on ni-intercalated ruddlesden-popper tantalate H₂La₂/3Ta₂O₇. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 20, p. 5161–5166, 2005.

SHOUKAT, R.; KHAN, S. J.; JAMAL, Y. Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, n. March, p. 100804, 2019.

SILVA, R. R. **Estudo e análise dos parâmetros de síntese de NbN e TaN via reação gás-sólido**. [s.l: s.n.].

SRIPIBOON, S.; SUWANNAHONG, K. Color removal by ozonation process in biological wastewater treatment from the breweries Color removal by ozonation process in biological wastewater treatment from the breweries. 2018.

STETER, J. R. et al. Chemosphere Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to amaranth dye degradation. **CHEMOSPHERE**, v. 117, p. 200–207, 2014.

SWE, K. Z. et al. Layered perovskite with compact morphology and reduced grain size via vacuum assisted crystallization for luminescence applications. **Optical Materials Express**, v. 10, n. 5, p. 1182, 2020.

TA, A. S. et al. Photocatalytic property of partially substituted Pt-intercalated layered. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 3, p. 1019–1027, 2011.

TAKEZAWA, S. et al. Possibility of Superconductivity in a Layered Niobate, KCa₂Nb₃O₁₀ synthesized by an Exchange Reaction. v. 865, p. 861–865, 2006.

TAMBOSI, J. REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E COAGULAÇÃO FÉRRICA. 2005.

TOLIA, J.; CHAKRABORTY, M.; MURTHY, Z. Photocatalytic degradation of malachite green dye using doped and undoped ZnS nanoparticles. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 14, n. 2, p. 16–21, 2012.

UMA, S.; RAJU, A. R.; GOPALAKRISHNAN, J. Bridging the ruddiesdenpopper and the dion-jacobson series of layered perovskites: Synthesis of layered oxides, $A_{2-x}La_2Ti_3-xNb_xO_{10}$ ($A = K, Rb$), exhibiting ion exchange. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 709–713, 1993.

VOYTOVICH, V. V. et al. Study of n-alkylamine Intercalated Layered Perovskite-Like Niobates $HCa_2Nb_3O_{10}$ as Photocatalysts for Hydrogen Production From an Aqueous Solution of Methanol. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. April, p. 1–12, 2020.

WANG, Z. et al. Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins. **Materials Science and Engineering C**, v. 108, p. 110196, 2020.

WIJANNARONG, S.; AROONSRIMORAKOT, S.; THAVIPOKE, P. Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. v. 5, p. 279–282, 2013.

YIM, H. et al. Synthesis and dielectric properties of strontium substituted calcium niobate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 373–378, 2015.

YIP, T. W. S.; CUSSEN, E. J. Ion Exchange and Structural Aging in the Layered Perovskite Phases, Yip, Cussen, Unknown, 2013.pdf. 2013.

YU, T. et al. Intercalation and electrochemical behaviors of layered $FeOCl$ cathode material in chloride ion battery. **Materials Research Bulletin**, v. 96, p. 485–490, 2017.

ZAHRIM, A. Y.; HILAL, N. Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation-sand filtration and nanofiltration. **Water Resources and Industry**, 2013.

ZHOU, C.; CHEN, G.; WANG, Q. High photocatalytic activity of porous K₄Nb₆O₁₇ microsphere with large surface area prepared by homogeneous precipitation using urea. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 339, n. 1–2, p. 37–42, 2011.

ANEXOS



A theoretical–experimental study of $\text{KSr}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x = 0, 1, 2$) systems as photocatalysts

Rayssa B. Medeiros^a, Jeronimo F. Silva^a, Andre L. Menezes de Oliveira^a, Julio R. Sambrano^b, Anderson R. Albuquerque^c, Ary S. Maia^{a,*}

^a NPS-LACOM, Federal University of Paraíba, Cidade Universitária, João Pessoa 58051-900, PB, Brazil

^b Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University, Baurão 13127-140, SP, Brazil

^c Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal 59078-970, RN, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Layered perovskites
Photocatalysis
Octahedra distortion
DFT
Effective mass of charge carriers

ABSTRACT

Understanding the influence of structural changes arising from electronic characteristics is a significant challenge in novel material development. The Nb(V) and Ta(V) cations are pertinent due to their similar ionic radii across various coordinations. Layered perovskites ($\text{KSr}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$, where $x = 0, 1$, and 2) were synthesized using the solid-state method. These compounds were characterized employing experimental techniques and subjected to photocatalytic testing in a model reaction. Density Functional Theory simulations were conducted, confirming experimental data accuracy and prediction reliability. Evaluation of intra and inter-octahedral distortion and charge carrier effective masses were correlated with experimental outcomes. Remarkably, substituting Nb with Ta increased photocatalytic activity, suggesting a promising avenue for tailoring material properties.

1. Introduction

Crystalline systems exhibiting the Dion-Jacobson structure [1] comprise two-dimensional perovskite layers, represented by the general formula $\text{M}_n[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$. The notation $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ signifies layer composition, with M cations occupying the interlayer region. These layers possess thickness defined by n corner-shared $[\text{BO}_6]$ octahedra and M cations can undergo exchanges, enhancing exfoliation potential through topochemical processes [2,3].

Their emergence as photoactive materials has surged recently, positioning them as promising photocatalyst candidates [2–5]. Understanding properties that influence charge carrier formation and mobility can guide conditions for achieving enhanced photocatalytic efficiency. Consequently, researchers link catalytic activity to distortions in $[\text{BO}_6]$ octahedra within these structures [3,4,6,7].

In this study, novel materials with formula $\text{KSr}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ($x = 0, 1$, and 2) were assessed. The aim was to discern differences resulting from substituting cations with similar structural characteristics yet significant electronic disparities. This substitution is expected to impact both material properties and efficacy as photocatalysts.

2. Experimental data

Synthesis involved solid-state reaction using oxides as precursors, followed by 1200 °C calcination for 10 h. Characterization included various techniques: X-Ray Diffraction (D8, Bruker), Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDX-7000, Shimadzu), Raman Spectroscopy (inVia Raman Microscope, Renishaw, 514.5 nm excitation), and UV–VIS analysis (UV-2550, Shimadzu, 190–900 nm range, diffuse reflectance). Experimental band gap energies (E_g) were determined using Kubelka-Munk formalism [8]. Structural refinements employed Rietveld method [9]. Photocatalytic performance assessed using Remazol Yellow Gold dye (RNL) as model reaction. More details in [Supporting Information](#) (SI) regarding synthesis, Rietveld refinement, and photocatalytic experiments.

3. Model and computational details

All computations were performed using CRYSTAL17 software [10] at the Density Functional Theory (DFT) level with B3LYP-D3 functional. Optimization assumed monoclinic $P2_1/m$ space group [11]. For efficient positional randomness analysis, two solid-state solutions were proposed. These solutions entailed partial Ta substitution for Nb in three unit cell

* Corresponding author.

E-mail address: arysmaia@quimica.ufpb.br (A.S. Maia).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135254>

Received 30 June 2023; Received in revised form 15 September 2023; Accepted 17 September 2023

Available online 28 September 2023

0167-577X/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

