



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



## TESE DE DOUTORADO

Tantaloniobatos com estrutura de perovskitas  
lamelares  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  e seus derivados para  
aplicações em fotocatalise

Arnayra Sonayra de Brito Silva Carreiro

João Pessoa-PB  
Agosto/2019



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



## TESE DE DOUTORADO

Tantaloniobatos com estrutura de perovskitas  
lamelares  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  e seus derivados para  
aplicações em fotocatalise

Arnayra Sonayra de Brito Silva Carreiro\*, \*\*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

\*Bolsista Capes (2014-2018)

\*\*Bolsista PDSE Capes (Universidade de Rennes 1, França, 2017-2018)

João Pessoa-PB  
Agosto/2019

S586t Silva Carreiro, Arnayra Sonayra de Brito.

Tantaloniobatos com estrutura de perovskitas lamelares  
 $\text{KCa}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  e seus derivados para aplicações em  
fotocatálise / Arnayra Sonayra de Brito Silva Carreiro.

- João Pessoa, 2019.

128 f. : il.

Orientação: Ary da Silva Maia.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN Química.

1.  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ . 2. Nitretação. 3. Fotocatálise.  
4. Foto-hidroxilação. I. Maia, Ary da Silva. II. Título.

UFPB/BC


# Tantaloniobatos com estrutura de perovskitas lamelares $\text{KCa}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ e seus derivados para aplicações em fotocatalise.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Arnayra Sonayra de Brito Silva Carreiro e aprovada pela banca examinadora em 27 de agosto de 2019.




---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Orientador/Presidente




---

Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves  
Examinadora



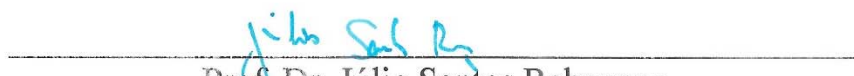
---

Prof. Dr. André Luiz Menezes de Oliveira  
Examinador



---

Prof. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos  
Examinadora



---

Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças  
Examinador

### ***Dedicatória***

*Dedico este trabalho a Deus por ter me fornecido a sabedoria e a paciência para finalizar mais uma etapa de grande aprendizado da minha vida e a minha filha Amelie Carreiro, além da minha família por toda confiança e apoio depositado sobre mim.*

## **Agradecimentos**

*Agradeço a Deus, pela vida.*

*A minha filha amada Amelie Carreiro fonte de inspiração e dedicação diária, meu esposo*

*Sófacles Carreiro pelo grande apoio e paciência durante todo esse processo.*

*Aos meus pais Arnaldo Luiz e Maria do Socorro por todo suporte e incentivo.*

*Aos meus irmãos, Jéssyca Soraya e Arnaldo Arlan pelo carinho e apoio.*

*A minha sobrinha Heloísa que alegria nossos dias.*

*A Capes e ao programa PDSE pelo apoio financeiro.*

*A CBMM que disponibilizou os reagentes de nióbio para as sínteses.*

*A meu orientador, professor Dr Ary Maia por toda ajuda e ensinamento durante o mestrado e doutorado e por abrir as portas para que eu pudesse conhecer um país que mudou a minha forma e me fez amadurecer como pessoa. Muito obrigada!!*

*Aos professores da Universidade Rennes 1, Valerie Bouquet, Valerie Demange, François Cheviré, Stéphanie Deputier, Maryline Guilloux-Viry e Sophie Ollivier, por todo apoio e confiança durante o período de estágio doutorado no exterior.*

*A todos os professores do Departamento de Química-DQ e do Programa de Pós Graduação em Química-PPGQ pelos ensinamentos e conhecimentos adquiridos no decorrer de todos esses anos de graduação, mestrado e doutorado, além do amigo e secretário da coordenação do PPGQ, Marcos Pequeno.*

*Ao Prof.º Júlio Santos Rebouças, Prof.ª Ieda Maria dos Santos, Prof.ª Mary Cristina e PhD. André Menezes, por todas as contribuições na tese.*

*A Prof.º Anderson Reis e Prof.º Julio Sambrano pelo apoio nos resultados da parte teórica da tese.*

*Aos membros do Lanano-IPFB pela realização das análises de TG e BET.*

*A Laís e a Juliana por me ajudaram muito na finalização dessa tese, sem vocês isso não teria sentido e nem acontecido, pois nossa convivência diária durante todo esse tempo deixou a vida científica mais leve e alegre.*

*Aos demais membros do LACOM - NPE, em especial, Alex, Ana Rita, Cleibson (Negão), Deoclécio (Dinho), Denise, Graycy, Gilmário (Nem), Jacqueline, Jefferson Maul, João Jarllys, Kleber, Luzia, Léo, Mariana, Pedro (Pedrinho), Pollyana, Rafael, Rayssa, Suelen, Thiago e Wanderson.*

*A todos que de maneira direta ou indireta fez esse trabalho acontecer.*

***SÓ TENHO A DIZER, MUITO OBRIGADA!!!***

## Sumário

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Siglas e Abreviaturas .....</b>	<b>xiv</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>xv</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>xvi</b>
Introdução .....	17
<b>Capítulo 1: Fundamentação Teórica .....</b>	<b>19</b>
1 Fundamentação Teórica .....	20
1.1 Óxidos Lamelares .....	20
1.2 Perovskitas lamelares .....	21
1.2.1 Métodos de obtenção das perovskitas lamelares .....	24
1.2.2 Sínteses Topoquímicas .....	26
1.2.2.1 Troca iônica .....	26
1.2.2.2 Esfoliação .....	27
1.3 Oxinitretos .....	30
1.4 Corantes têxteis e sua problemática .....	33
1.4.1 Processos oxidativos avançados .....	34
1.4.2 Fotocatálise heterogênea .....	36
1.4.2.1 Atividade fotocatalítica de niobatos lamelares .....	38
1.4.2.2 Atividade fotocatalítica de tantalatos lamelares .....	40
1.5 Investigação da formação de radicais •OH .....	41
1.6 Objetivo Geral da Tese .....	42
<b>Capítulo 2: Síntese e caracterização do sistema <math>\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}</math> (x = 0 a 3).....</b>	<b>43</b>
2 Objetivos .....	44
2.1 Objetivo Geral .....	44
2.2 Objetivos Específicos .....	44
2.3 Metodologia.....	44
2.3.1 Síntese do $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ (x = 0, 1, 2 e 3).....	45
2.4 Técnicas de caracterização .....	47
2.5 Resultados e Discussão .....	51
2.5.1 Difração de raios-X (DRX).....	51
2.5.1.1 Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária.....	52
2.5.1.2 Avaliação da composição química.....	53
2.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	54
2.5.3 Espectroscopia Raman .....	55
2.5.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis).....	56
2.5.5 Avaliação Morfológica e Superficial .....	57



2.6	Conclusão .....	59
<b>Capítulo 3: Modificações topoquímicas do sistema <math>\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}</math> (<math>x = 0</math> a <math>3</math>) .....</b>		<b>60</b>
3	Objetivos .....	61
3.1	Objetivo Geral .....	61
3.2	Objetivos Específicos .....	61
3.3	Metodologia.....	61
3.3.1	Síntese dos oxinitretos lamelares .....	61
3.3.2	Reação de Protonação .....	62
3.3.3	Reação de Esfoliação .....	63
3.4	Técnicas de Caracterização .....	64
3.5	Resultados e Discussões .....	65
3.5.1	Caracterização dos oxinitretos lamelares .....	65
3.5.1.1	Difração de Raios-X (DRX) .....	66
3.5.1.1.1	Avaliação da composição química dos oxinitretos .....	67
3.5.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	68
3.5.1.3	Espectroscopia Raman .....	69
3.5.2	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) .....	70
3.5.2.1	Avaliação morfológica e superficial .....	71
3.5.3	Protonação dos óxidos puros.....	72
3.5.3.1	Difração de Raios-X .....	73
3.5.3.1.1	Avaliação da composição química .....	74
3.5.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	74
3.5.3.3	Espectroscopia Raman .....	75
3.5.3.4	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis).....	76
3.5.3.5	Avaliação morfológica.....	77
3.5.4	Esfoliação dos óxidos puros.....	77
3.5.4.1	Difração de Raios-X .....	78
3.5.4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	80
3.5.4.3	Avaliação morfológica.....	80
3.6	Conclusão .....	84
<b>Capítulo 4: Estudos fotocatalíticos para o sistema <math>\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x</math> .....</b>		<b>85</b>
4	Objetivos .....	86
4.1	Objetivo Geral .....	86
4.2	Objetivos Específicos .....	86
4.3	Metodologia.....	87
4.3.1	Teste fotocatalítico para a degradação do corante.....	87
4.3.1.1	Determinação das espécies reativas nas reações fotocatalíticas .....	88
4.3.2	Foto-hidroxilação do Ácido Tereftálico .....	89
4.4	Resultados e Discussão .....	90
4.4.1	Potencial Zeta .....	90
4.4.2	Testes fotocatalíticos para foto-hidroxilação dos óxidos puros e oxinitretos .....	90
4.4.3	Testes fotocatalíticos com corante aniônico (RNL) .....	92

4.4.3.1 Óxidos Puros .....	92
4.4.3.2 Oxinitretos .....	96
4.5 Conclusão .....	97
<b>Capítulo 5: Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras .....</b>	<b>98</b>
5 Conclusões e Perspectivas futuras.....	99
5.1 Conclusões Gerais .....	99
5.2 Perspectivas Futuras .....	99
<b>Capítulo 6: Referências Bibliográficas .....</b>	<b>100</b>
6 Referências.....	101
<b>Capítulo 7: Anexo.....</b>	<b>112</b>
7 Anexo.....	113
7.1 Artigos.....	128

## Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema de uma estrutura lamelar com os respectivos parâmetros que a define. (Fonte: Adaptado de Shiguihara (2004)).....	20
Figura 1.2. Esquema das diferentes fases das perovskitas lamelares. (Fonte: Adaptado de Schaak & Mallouk (2002)).....	22
Figura 1.3. Representação esquemática da fase Dion-Jacobson. (Fonte: Adaptado de Schaak & Mallouk (2002)).....	22
Figura 1.4. Representação esquemática da fase RP. (Fonte: Adaptado de Schaak & Mallouk (2002)). ....	23
Figura 1.5. Representação esquemática do mecanismo geral de esfoliação. (Fonte: adaptado de (GENG; MA; EBINA; et al., 2014; PETRUCELLI, 2008)).....	28
Figura 1.6. Esquema representativo para o processo de nitretação em perovskitas lamelares. ....	31
Figura 1.7. Esquema representativo da fotoativação do catalisador (Fonte: adaptado de Nosaka & Nosaka (2017)).....	37
Figura 2.1. Síntese do $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ / $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ (b) e $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (c). ....	47
Figura 2.2. Difratoformas de raios-X para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ). ....	52
Figura 2.3. Espectros vibracionais na região do infravermelho do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ). ....	54
Figura 2.4. Espectros Raman do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ). ....	55
Figura 2.5. Espectros de absorvância na região do Ultravioleta-visível e a inserção do cálculo de <i>band gap</i> por Kulbeka-Munk, (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b) $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c) $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ e (d) $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	56
Figura 2.6. Micrografias eletrônicas de varredura para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ), (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b) $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c) $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ e (d) $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	57
Figura 2.7. Isotermas de adsorção referentes ao sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ). ....	58
Figura 3.1. Esquema do reator utilizado para a realização das reações de nitretação.....	62
Figura 3.2. Fluxograma otimizado para a reação de protonação. ....	63
Figura 3.3. Fluxograma otimizado para a reação de esfoliação.....	64
Figura 3.4. Fotografia referente das amostras após as reações de nitretação.....	65
Figura 3.5. Difratoformas em diferentes tempos de nitretação para as amostras $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ (a), $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{-N}$ (b), $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{-N}$ (c) e $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ (d). Em cada figura os principais picos da fase DJ estão marcados através de linha pontilhada, * fase secundária de $\text{KNbO}_3$ e os que não estão marcados são referentes a fase RP.....	66
Figura 3.6. Difratoformas no tempo de 2 horas para o sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ . Na figura é identificado os principais picos da fase RP estando marcado através de linha pontilhada. ....	67
Figura 3.7. Espectros vibracionais na região do infravermelho para o sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ . ....	68
Figura 3.8. Espectros Raman para o sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ .....	69
Figura 3.9. Espectros de absorvância na região do Ultravioleta-visível e a inserção do cálculo de <i>band gap</i> por Kulbeka-Munk, (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ , (b) $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{-N}$ , (c) $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{-N}$ e (d) $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ . ....	70
Figura 3.10. Micrografias eletrônicas de varredura para o sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ , (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ , (b) $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{-N}$ , (c) $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{-N}$ e (d) $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ . ....	71
Figura 3.11. Isotermas de adsorção referentes ao sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ . ....	72
Figura 3.12. Difratoformas de raios-X do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de protonação. ....	73

Figura 3.13. Espectros vibracionais na região do infravermelho do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x=0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de protonação. ....	74
Figura 3.14. Espectros Raman para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x=0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de protonação. ....	75
Figura 3.15. Espectros de absorvância na região do Ultravioleta-visível e a inserção do cálculo de <i>band gap</i> por Kulbeka-Munk, (a) $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b) $\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c) $\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ e (d) $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	76
Figura 3.16. Micrografias eletrônicas de varredura para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x=0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de protonação, (a) $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b) $\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c) $\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ e (d) $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	77
Figura 3.17. Difratoogramas de raios-X do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x=0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de esfoliação. ....	78
Figura 3.18. Valores de deslocamento $2\theta$ (graus) do plano (0 0 1) para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x=0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de esfoliação. ....	79
Figura 3.19. Espectros vibracionais na região do infravermelho do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x=0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de esfoliação. ....	80
Figura 3.20. Fotografias do Efeito <i>Tyndall</i> para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x=0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de esfoliação. ....	81
Figura 3.21. (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o $\text{TBACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . ....	81
Figura 3.22. (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o $\text{TBACa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ . ....	82
Figura 3.23. (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o $\text{TBACa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ . ....	82
Figura 3.24. (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o $\text{TBACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	82
Figura 4.1. Esquema do fotoreator empregado na reação de fotodescoloração. ....	88
Figura 4.2. Potencial zeta referente: óxidos puros (a) e oxinitretos (b). ....	90
Figura 4.3. Valores de intensidade de fluorescência na banda de 426 nm referentes aos óxidos puros e oxinitretos. ....	91
Figura 4.4. Curvas de $C/C_0$ para os óxidos puros: adsorção no escuro (a) e eficiência fotocatalítica (b). ...	92
Figura 4.5. Representação esquemática para evidenciar a interação do $\text{K}^+$ e $\text{Cs}^+$ com o RNL. ....	93
Figura 4.6. Densidade de estados (DOS) calculada através do software CRYSTAL17, para os diferentes materiais estudados. ....	94
Figura 4.7. Testes de fotodegradação com os marcadores para o $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	95
Figura 4.8. Testes de fotodegradação com os marcadores para o $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ . ....	96
Figura 4.9. Curvas de $C/C_0$ para os oxinitretos: adsorção (a) e eficiência fotocatalítica (b). ....	96
Figura 7.1. Espectros de EDS para (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b) $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c) $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ e (d) $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	115
Figura 7.2. Espectros de EDS para (a) $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ , (b) $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{-N}$ , (c) $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{-N}$ e (d) $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ . ....	117
Figura 7.3. Espectros de EDS para (a) $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b) $\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c) $\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ e (d) $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . ....	119
Figura 7.4. Curvas termogravimétricas para o sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ . ....	120
Figura 7.5. Comparação dos IV dos óxidos puros com oxinitretos (a) e protonados (b). ....	123
Figura 7.6. Comparação dos Raman dos óxidos puros com oxinitretos (a) e protonados (b). ....	124

Figura 7.7. Representação estrutural do sistema  $\text{KCa}_2\text{Ta}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$ , com os índices de distorção dos octaedros, o número de coordenação efetiva dos átomos de Nb/Ta e os resultados de DOS (Densidade de estados)..... 126

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Resumo dos métodos de síntese e parâmetros experimentais.....	24
Tabela 2. Potencial de redução padrão de vários agentes oxidantes (LACERDA, 2010).....	34
Tabela 3. Reagentes usados na síntese do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ).....	45
Tabela 4. Condições de síntese para o $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ e $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ .....	45
Tabela 5. Parâmetros de rede para a célula unitária ortorrômbica do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ).....	53
Tabela 6. Composição química do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ).....	53
Tabela 7. Valores de <i>band gap</i> para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ).....	57
Tabela 8. Diferentes tempos das reações de nitretação para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ).....	62
Tabela 9. Composição química calculada para o sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ .....	68
Tabela 10. Valores de <i>band gap</i> para o sistema $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ .....	71
Tabela 11. Valores comparativos da distância interlamelar para o plano (0 0 1) dos óxidos puros e protonados.....	73
Tabela 12. Composição química do sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de protonação.....	74
Tabela 13. Valores de <i>band gap</i> para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ) após reação de protonação.....	76
Tabela 14. Valores comparativos da distância interlamelar para o plano (0 0 1) dos óxidos puros protonados e esfoliados.....	79
Tabela 15. Informações sobre o corante RNL.....	87
Tabela 16. Massa dos óxidos puros e oxinitretos para a reação de foto-hidroxição com ácido tereftálico.....	89
Tabela 17. Otimização das sínteses para o sistema $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ ).....	113
Tabela 18. Comparação dos valores de deslocamento Raman entre os óxidos puros e oxinitretos.....	121
Tabela 19. Comparação dos valores de deslocamento Raman entre os óxidos puros e óxidos puros protonados.....	122
Tabela 20. Composição Experimental e energia de <i>band gap</i> ( $E_g$ ) dos materiais sintetizados comparados aos resultados teóricos.....	126
Tabela 21. Valores dos índices de distorção e número de coordenação efetivo para os resultados de DOS (Densidade de estados).....	127

## Lista de Siglas e Abreviaturas

<b>Å</b>	Ångström (unidade de comprimento)
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>DJ</b>	Fase Dion-Jacobson
<b>D</b>	Doador
<b>DTG</b>	Termogravimetria diferencial
<b>EDS ou ED</b>	Espectroscopia de raio X por dispersão de energia
<b>EG</b>	Etilenoglicol
<b>E<sub>g</sub></b>	Band gap
<b>e<sup>-</sup></b>	Elétron
<b>eV</b>	Elétron-volts
<b>E<sub>0</sub></b>	Potencial de redução
<b>FWHM</b>	Lagura a meia altura (do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i> )
<b>h<sup>+</sup></b>	Buraco
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Data
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>OAD</b>	Octaedros altamente distorcidos
<b>OLD</b>	Octaedros levemente distorcidos
<b>POAs</b>	Processos oxidativos avançados
<b>PCZ</b>	Potencial de carga zero
<b>R</b>	Receptor
<b>RP</b>	Fase Ruddlesden-Popper
<b>RNL</b>	Remazol amarelo ouro
<b>S<sub>BET</sub></b>	Medidas de adsorção de N <sub>2</sub> para determinação de área superficial
<b><math>\bar{t}</math></b>	Tamanho médio do cristalito
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta Visível

## Resumo

As perovskitas lamelares tem se destacado por apresentarem algumas propriedades. Como a condutividade iônica, intercalação, fotoluminescência, troca iônica e fotocatalise. Dentre desses materiais, os niobatos e tantalatos lamelares são compostos formados por lamelas carregadas negativamente, sendo intercaladas por cátions, destacando a fase Dion-Jacobson, com fórmula  $M[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ . Este trabalho visa sintetizar e caracterizar o sistema  $KCa_2Nb_{(3-x)}Ta_xO_{10}$  e avaliar as melhores condições de síntese, as modificações topoquímicas, além de realizar testes fotocatalíticos para a foto-hidroxilação do ácido tereftálico e a descoloração de um corante aniônico, no caso o Remazol Amarelo Ouro (RNL). Os materiais sintetizados e seus derivados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, análise da área superficial, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplado ao MEV e análise elementar de nitrogênio e oxigênio e análise termogravimétrica (TG/DTA). As análises de DRX apresentaram organização a longo alcance para os óxidos puros e para as modificações topoquímicas. Os espectros de IV e Raman confirmaram as modificações realizadas nos óxidos puros, bem como as diferenças presentes nos processos de nitretação, protonação e esfoliação. Os resultados de análise elementar mostraram a interconversão da fase Dion Jacobson (DJ) para a Ruddlesden Popper (RP). As micrografias mostraram a presença de placas, independentemente do processo sofrido. As análises de MET confirmaram a presença de nanofolhas após o processo de esfoliação. Para as reações de foto-hidroxilação com o ácido tereftálico, o sistema  $KCa_2Nb_2TaO_{10}$  apresentou um melhor resultado. Nos testes com o corante modelo (RNL), o  $KCa_2Ta_3O_{10}$  apresentou melhor eficiência fotocatalítica em 4 h de reação. O mecanismo de fotocatalise para o sistema  $KCa_2Nb_2TaO_{10}$  e  $KCa_2Ta_3O_{10}$  é sensível tanto ao buraco ( $h^+$ ) quanto ao elétron ( $e^-$ ) e a formação dos radicais hidroxilas tem contribuição desses dois portadores de carga, enquanto que os oxinitretos não foram observadas atividades satisfatórias para as reação estudadas.

Palavras-chave:  $KCa_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10}$ , nitretação, fotocatalise, foto-hidroxilação.



## Abstract

Lamellar perovskites have been distinguished due to their properties, such as ionic conductivity, intercalation, photoluminescence, ion exchange and photocatalysis. Lamellar niobates and tantalates are composed by negatively charged lamellae and intercalated cations, especially a Dion-Jacobson phase, with formula  $M[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ . In view of the related properties, this work aimed to synthesize and characterize the  $KCa_2Nb_{(3-x)}Ta_xO_{10}$  system, in order to determine the best synthesis conditions, the topochemical modifications for photocatalytic tests in the photohydroxylation with terephthalic acid and discoloration of an anionic dye in the case of Remazol Ouro Amarelo (RNL). X-ray diffraction (XRD), ultraviolet and visible (UV-Vis) absorption spectroscopy, infrared (IR) vibration spectroscopy, Raman spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM), EDX analysis coupled to SEM and elemental nitrogen analysis and thermogravimetric analysis (TG / DTA). XRD indicated materials presented long range order. The IR and Raman confirm modifications made in pure oxides, as well as the differences present in the of nitriding, protonation and exfoliation. Elemental indicated the interconversion phase of the Dion Jacobson (DJ) to the Ruddlesden Popper (RP). The micrographs showed presence of plates, regardless of the undergone process. MET images confirm the presence of nanosheets after the exfoliation process. For the photohydroxylation reactions with terephthalic acid, the  $KCa_2Nb_2TaO_{10}$  system shows a better result. In the model dye (RNL) tests,  $KCa_2Ta_3O_{10}$  presented better photocatalytic efficiency. The photocatalytic mechanism for the  $KCa_2Nb_2TaO_{10}$  and  $KCa_2Ta_3O_{10}$  system is sensitive to both hole ( $h^+$ ) and electron ( $e^-$ ) and the formation of the hydroxyl radicals have a contribution of these two photogenerated charge carriers. In contrast, no significant results were observed for oxynitrides.

Keywords:  $KCa_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10}$ , nitriding, photocatalysis, photo-hydroxylation

## Introdução

As perovskitas lamelares são compostas de placas intercaladas por cátions ou unidades de estruturas catiônicas, das quais se destacam a fase Dion-Jacobson (NEDJAR; BOREL; RAVEAU), com fórmula  $M[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ , que apresenta um cátion interlamelar (M) por unidade de fórmula. Nos niobatos lamelares com essa estrutura, B corresponde ao titânio, nióbio ou tântalo, M é um metal alcalino (K, Rb ou Cs) e A corresponde a cátions de metais alcalinos terrosos (Ca, Sr, La, etc.). Esses materiais apresentam um valor de  $n$ , de acordo com a quantidade de camadas de octaedros que formam as lamelas a partir do compartilhamento de vértices, caracterizando sua espessura, em que esse valor varia de  $2 \leq n \leq 7$ . (DION; GANNE; TOURNOUX, 1981; DION; GANNE; TOURNOUX, 1984; FUKUOKA; ISAMI; YAMANAKA, 2000). Quando as fases Dion-Jacobson são preparadas em altas temperaturas, os cátions  $A^+$  são geralmente os maiores íons de metais alcalinos ( $K^+$ ,  $Rb^+$  ou  $Cs^+$ ), mas estes podem sofrer troca iônica sob condições brandas de temperatura para obter outras fases com uma ampla diversidade de cátions monovalentes (DION; GANNE; TOURNOUX, 1986; JACOBSON; JOHNSON; LEWANDOWSKI, 1985; JACOBSON; LEWANDOWSKI; JOHNSON, 1986). Com isso, as perovskitas lamelares são capazes de apresentar variações na composição química, podendo apresentar propriedades distintas, como condutividade iônica, intercalação, fotoluminescência, troca iônica e fotocatalise (AGUIAR et al., 2008; ZONG; WANG, 2014).

Há um interesse particular nos semicondutores de niobatos e tantalatos lamelares, devido à sua capacidade de intercalar co-catalisadores entre suas lamelas (COMPTON et al., 2008). A literatura tem reportado uma série de niobatos lamelares do tipo perovskitas que foram sintetizados para estudar sua aplicação na produção de hidrogênio utilizando a luz visível, tais como, o  $Sr_2Nb_2O_7$  (KUDO; KATO; NAKAGAWA, 2000),  $HLaNb_2O_7$  (HUANG et al., 2009),  $PbBi_2Nb_2O_9$  (KIM et al., 2008) entre outros, que mostram alta seletividade nesse tipo de reação de fotocatalise. As perovskitas em camadas utilizam os espaços interlamelares como sítios de reações para auxiliar de maneira positiva no processo fotocatalítico (HUANG et al., 2009).

Kudo et al. (2000) avaliaram a atividade fotocatalítica de  $Sr_2Ta_2O_7$  e  $Sr_2Nb_2O_7$  e observaram que o tantalato lamelar apresentou uma melhor atividade fotocatalítica quando comparado ao niobato, isso ocorre porque o *band gap* do tântalo é maior que o do nióbio, o que leva a uma diminuição do processo de recombinação dos portadores de carga, promovendo um aumento da eficiência fotocatalítica.

Embora as energias de gap das fases Dion-Jacobson de niobato e tantalato estejam na região ultravioleta, a receptividade da perovskita em camadas à substituição química levou a várias estratégias para reduzir a energia de gap para a região visível a fim de torná-la um fotocatalisador mais eficiente. Por exemplo, Schottenfeld et al. (2005) utilizaram a amonólise para converter  $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  e  $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$  em fases de oxinitretos que absorveram na região visível, mas estes fotocatalisadores não foram efetivos devido à sua instabilidade de hidratação. A substituição por chumbo resultou em atividade fotocatalítica induzida pela luz visível em  $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (YOSHIMURA et al., 1993) e tem sido sugerido como uma estratégia geral para deslocar estes tipos de materiais na região visível (KIM et al., 2006). As pesquisas, particularmente na área de fotocatalise, indicam que as perovskitas em camadas de fase Dion-Jacobson continuam a mostrar grande potencial como uma classe de materiais versáteis.

Diante do exposto, nesta tese propõe-se sintetizar e caracterizar o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{(3-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ , em que são avaliadas as melhores condições de síntese, as modificações topoquímicas e a realização de estudos para mensurar a eficiência fotocatalítica utilizando testes da foto-hidroxilação com o ácido tereftálico e a descoloração de um corante aniônico, no caso o Remazol Amarelo Ouro (RNL).

# Capítulo 1:

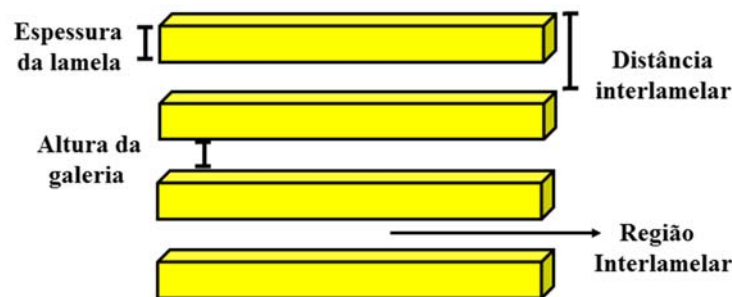
## Fundamentação Teórica

# 1 Fundamentação Teórica

## 1.1 Óxidos Lamelares

Óxidos lamelares representam uma classe especial de materiais que são passíveis de transformações químicas, usando baixa temperatura, sem que haja o rompimento das ligações covalentes dentro das lamelas. Estes compostos podem conter camadas eletricamente neutras, porém a maioria deles apresentam sua estrutura carregada com cátions ou ânions, que mantêm a eletroneutralidade do sistema e os átomos de uma mesma lamela são interligados por ligações iônico-covalente.

Entre as unidades empilhadas dessas camadas define-se uma região interlamelar e a distância entre duas lamelas adjacentes são chamadas de distância interlamelar ou espaçamento basal. Quando a espessura da lamela é subtraída da distância interlamelar, obtém-se altura da galeria. A Figura 1.1 mostra a representação esquemática de um composto lamelar (SCHOONHEYDT et al., 1999; SHIGUIHARA, 2004).



**Figura 1.1.** Esquema de uma estrutura lamelar com os respectivos parâmetros que a define. (Fonte: Adaptado de Shiguihara (2004)).

Exemplos de lamelas aniônicas incluem as estruturas do tipo  $A_xMO_2$  e  $A_2MO_3$  que possuem octaedros  $MO_6$  que compartilham as arestas com os íons de metais alcalinos inseridos entre as camadas (DELMAS; FOUASSIER; HAGENMULLER, 1980), além de niobatos de metal alcalino, como  $KNb_3O_8$  (GASPERIN, 1982) e  $K_4Nb_6O_{17}$  (GASPERIN; LE BIHAN, 1982), bem como os titanatos com as fórmulas gerais  $M_2Ti_nO_{2n+1}$  ( $M = Na, K$ ) (MARCHAND; BROHAN; TOURNOUX, 1980; WADSLEY; MUMME, 1968; WATANABE; BANDO; TSUTSUMI, 1979) e  $Na_4Ti_nO_{2n+2}$  (WERTHMANN; HOPPE, 1984).

O interesse nos óxidos lamelares se deve ao fato desses materiais apresentarem algumas propriedades interessantes, como exemplo, a alta estabilidade térmica e química, promoção de algumas reações catalisadas para emprego industrial, presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, propriedades semicondutoras que podem influenciar nas reações fotocatalíticas (BIZETO, 2003; LOPES et al., 2015; ZHOU; CHEN; WANG, 2011).

Dentro dos óxidos lamelares, destacam-se as perovskitas lamelares, as quais são classificadas como sólidos de estrutura tridimensionais, formadas por camadas  $ABO_3$  intercaladas, na qual os íons no sítio A situam-se nas arestas da célula unitária e os íons do sítio B são referentes ao metal de transição que se localiza no centro da célula unitária cúbica (KALANTAR-ZADEH et al., 2016).

## 1.2 Perovskitas lamelares

As perovskitas lamelares são compostos cristalinos em que as camadas vão se alternando de maneira regular, por apresentarem uma estrutura bidimensional (2D). Esta não é uma mera alternância geométrica, mas sim o intercrescimento das lamelas de diferentes tipos de estruturas.

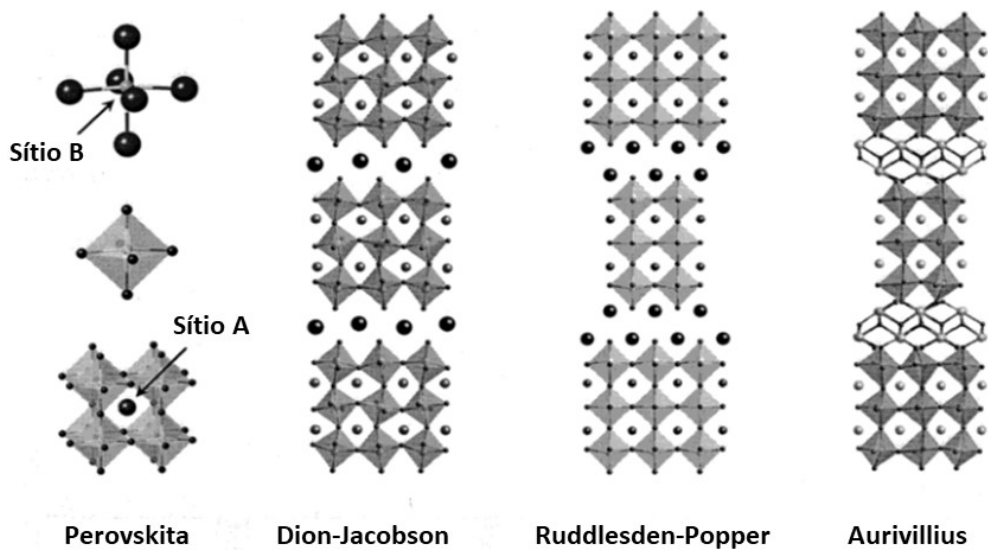
Os óxidos metálicos com estrutura perovskita apresentam fórmula geral  $ABO_3$ , no qual o sítio A é ocupado normalmente por metais alcalinos, metais alcalinos terrosos ou por terras raras. O sítio B encontra-se no interior do octaedro, com ânions de oxigênio em seus vértices, estando conectados através de ligações B-O-B (GALASSO, 2013).

As perovskitas lamelares podem apresentar diferentes valores de espessura ( $n$ ), variando de  $2 \leq n \leq 7$ , sendo determinado pelo número de octaedros entre as lamelas vizinhas, podendo ser divididas em três fases: Dion-Jacobson, Ruddlesden-Popper e a Aurivillius (SCHAACK; MALLOUK, 2002), como mostrado na Figura 1.2.

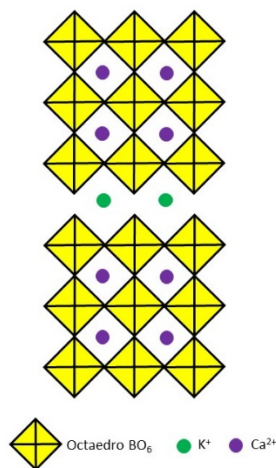
As fases Dion-Jacobson foram primeiro sintetizadas por Dion et al. (1981), e depois estudadas por Jacobson e colaboradores (JACOBSON; JOHNSON; LEWANDOWSKI, 1987; JACOBSON et al., 1986). A fórmula geral é escrita como  $A'[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$  (No qual A' refere-se a um metal alcalino, A um metal alcalino-terroso ou terras raras e B um metal pentavalente, mais frequentemente, tântalo ou nióbio). As camadas de perovskita nestes compostos são intercaladas apenas com cátions de metal alcalino, como mostrado na Figura 1.3.

Os compostos que formam as fases Ruddlesden-Popper podem ser representados pela fórmula geral  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , para  $n = 1$  corresponde à estrutura do tipo  $K_2NiF_4$  e  $n = 2$  à estrutura

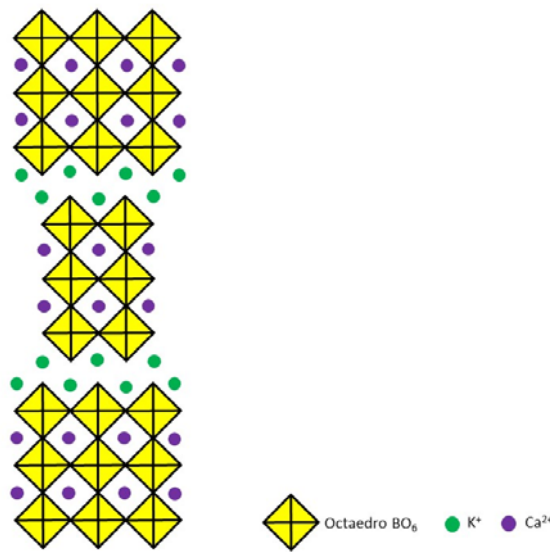
do tipo  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (RUDDLESDEN; POPPER, 1957;1958). Uma característica importante desse tipo de fase, quando  $n = 1$ , é a inexistência da posição de número de coordenação 12 que é típica da estrutura da perovskita, então os cátions A passam a apresentar um número de coordenação 9. Eles normalmente têm uma alternância nas lamelas da perovskita, possuindo duas vezes a densidade de carga entre as camadas, quando comparada com as fases Dion-Jacobson (SCHAAK; MALLOUK, 2002). Uma representação esquemática é mostrada na Figura 1.4.



**Figura 1.2.** Esquema das diferentes fases das perovskitas lamelares. (Fonte: Adaptado de Schaak & Mallouk (2002)).



**Figura 1.3.** Representação esquemática da fase Dion-Jacobson. (Fonte: Adaptado de Schaak & Mallouk (2002)).



**Figura 1.4.** Representação esquemática da fase RP. (Fonte: Adaptado de Schaak & Mallouk (2002)).

As fases Aurivillius, que têm a fórmula geral  $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$ , foram descritas primeiramente por Aurivillius (1949) e suas estruturas cristalinas são formadas por  $n$  camadas alternadas de perovskita e de fluorita, que consistem em átomos de bismuto e oxigênio. Por esta razão, a composição e estrutura de uma fase de Aurivillius descreve-se pela fórmula geral  $(Bi_2O_2) A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ .

Os niobatos e tantalatos lamelares são formados fundamentalmente por lamelas carregadas negativamente e apresentam octaedros  $BO_6$  ( $B = Nb$  ou  $Ta$ ) distorcidos, ligados por vértices ou arestas. Esses materiais possuem cátions de metais alcalinos na sua região interlamelar, que assim, garantem a eletroneutralidade do sistema (BIZETO; SHIGUIHARA; CONSTANTINO, 2009). Eles apresentam fórmula  $KCa_2B_3O_{10}$  ( $B = Nb$  e  $Ta$ ). Na estrutura do  $KCa_2Nb_3O_{10}$ , o cátion  $K^+$  é encontrado intercalado entre as lamelas de  $[Ca_2Nb_3O_{10}]^-$  compostas de octaedros  $NbO_6$  e os cátions  $Ca^{2+}$  entre as estruturas octaédricas (YUAN et al., 2015), sendo isoestrutural para a estrutura contendo tântalo e os íons de potássio são hexacoordenados com os oxigênios (Figura 1.4). Observa-se, no entanto, que estes materiais possuem acidez diferenciadas em função dos diferentes metais presentes no sítio B da perovskita.

O  $KCa_2Nb_3O_{10}$  é cristalizado em uma célula unitária ortorrômbica ( $C_{mcm}$ ), tendo como parâmetros  $a = 3,88 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,51 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,71 \text{ \AA}$  e volume de  $883,2 \text{ \AA}^3$  (FUKUOKA et al., 2000), como mostra na Figura 1.3. O  $KCa_2Ta_3O_{10}$  pertence também ao sistema ortorrômbico ( $C_{222}$ ) e seus parâmetros são  $a = 3,86 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,85 \text{ \AA}$ .



Os íons  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{5+}$  possuem semelhança quanto ao tamanho dos seus raios iônicos, essa característica torna possível a síntese de soluções sólidas envolvendo estes elementos. Geselbracht et al. (2011) investigaram a família de soluções sólidas do  $\text{HCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ , motivadas por estudos de substituição no sítio B do material e sua acidez relativa. Em vez de focar na substituição de íons com cargas diferentes, optou-se por examinar os efeitos das diferentes forças de ligação de B-O para dois íons com a mesma carga, ou seja,  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ta}^{5+}$ . Para entender a questão da acidez relativa foram realizadas reações de intercalação com n-hexilamina e piridina. Como conclusão, os autores observaram que os materiais com alto teor de tântalo, por serem ácidos mais fracos, não foram tão eficientes no processo de intercalação.

As perovskitas lamelares apresentam propriedades interessantes devido a suas especificidades estruturais e algumas propriedades únicas, em particular, à capacidade de intercalar moléculas em seu espaço interlamelar, reações de troca iônica e esfoliação (SCHAACK; MALLOUK, 2002). Essas propriedades não são apenas responsáveis por promover um aumento da atividade fotocatalítica, mas eles também abrem uma maneira de modificá-los, para formar materiais funcionais.

### 1.2.1 Métodos de obtenção das perovskitas lamelares

O principal método de síntese dos niobatos e tantalatos lamelares, de modo geral, é a reação no estado sólido (DA SILVA MAIA et al., 2016; OSHIMA et al., 2019), porém a literatura reporta o método do sal fundido (GESELBRACHT et al., 1996), hidrotermal (SAKAKI et al., 2018), troca iônica (TODA; TERANISHI; et al., 1999) e o método dos precursores poliméricos (MAEDA et al., 2009), descritos de acordo com a Tabela 1.

**Tabela 1.** Resumo dos métodos de síntese e parâmetros experimentais.

Composto	Método de síntese	Precursores	T (°C)	t (h)	Referência
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (20% excesso) $\text{CaCO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5$	1100	10	da Silva Maia et al. (2016)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{SO}_4 / \text{CaSO}_4 / \text{Nb}_2\text{O}_5$ (K:Ca:Nb = 10:2:3)	1300	168	Fukuoka et al. (2000)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{CaCO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5$	800 1200	12 12	Han; Park & Choy (2001)

$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{CaCO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5$ (K:Ca:Nb = 1:3:4)	927	24	Xu et al. (2018)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (20% excesso) $\text{CaCO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5$	1150	10	Oshima et al. (2019)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Sal fundido	$\text{KCl}$ (50% excesso) / $\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{CaCO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5$	900	24	Geselbracht et al. (1996)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Hidrotermal	$\text{KOH} / \text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Nb}_2\text{O}_5$	200	12, 24 e 72	Sakaki et al. (2018)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	Precursores Poliméricos	$\text{KCl}$ (10% excesso) $\text{CaCO}_3 / \text{NbCl}_5 / \text{ácido cítrico} / \text{metanol} / \text{etilenoglicol}$	900	2	Maeda et al. (2009)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (50% excesso) / $\text{CaCO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5$	1200	24	Geselbracht et al. (2011)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (20% excesso) / $\text{CaCO}_3 / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5$	1150	24	Wei, Y. et al. (2014)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$	Precursores Poliméricos	$\text{KCl}$ (10% excesso) / $\text{CaCO}_3 / \text{NbCl}_5 / \text{TaCl}_5$ $\text{ácido cítrico} / \text{metanol} / \text{etilenoglicol}$	1000	2	Maeda, K.; Eguchi, M. & Oshima, T. (2014)
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (10% excesso) / $\text{CaCO}_3 / \text{Ta}_2\text{O}_5$	1200	12	Jiang et al. (2018)
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido + Troca iônica	$\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} : \text{KNO}_3$	350	24	Toda; Takakuwa; et al. (1999)
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido + Troca iônica	$\text{RbCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} : \text{KNO}_3$	350	24	Toda; Teranishi; et al. (1999)
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	Estado sólido + Troca iônica	$\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} : \text{KNO}_3$	430	24	Mitsuyama, T. et al. (2008)

Na síntese desses materiais através de reações no estado sólido, no qual os precursores são misturados e aquecidos a uma temperatura determinada para promover a difusão dos átomos (MAEDA; EGUCHI, 2016). Dentre as vantagens que o método de síntese oferece, destaca-se a facilidade de manipulação, os reagentes utilizados são de baixo custo, além da produção em larga escala comparado a outros métodos. A possibilidade de formação de fases indesejadas, perda da área superficial do material (ocasionada pela sinterização que ocorrem em altas temperaturas) são as maiores desvantagens deste método (ZHU, 2010). Como há formação de

intermediários ao longo da reação, então faz-se necessário variar parâmetros como taxa de aquecimento, temperatura e pressão, afim de maximizar a obtenção de uma fase pura.

## 1.2.2 Sínteses Topoquímicas

As perovskitas lamelares apresentam algumas propriedades que são comumente estudadas na literatura e são conhecidas como sínteses topoquímicas, que é a utilização de condições brandas de temperatura em modificações como a reação de troca iônica, esfoliação e intercalação. No presente estudo serão destacados os dois primeiros.

### 1.2.2.1 Troca iônica

A troca iônica é uma das rotas químicas mais conhecidas em perovskitas lamelares, pois utiliza o princípio geral de densidade de carga química e as relações ácido-base. Os cátions menores que apresentam uma relação carga/raio maior (ou cátions divalentes) podem expulsar cátions maiores, devido a uma diminuição da energia eletrostática do sistema, resultando em isoestruturas com cátions menores na região interlamelar (UPPULURI et al., 2018). Nos últimos anos, observou-se que a troca iônica, tanto em perovskitas lamelares como em óxidos que não são perovskitas, pode modificar a estrutura e as características desses materiais.

A química ácido-base também é uma ferramenta poderosa para a troca reversa de prótons com cátions de metais alcalinos. A troca iônica em materiais lamelares foi demonstrada pela primeira vez no titanato em camadas,  $Tl_2Ti_4O_9$ , reagindo com o fluxo de  $KNO_3$ - $KCl$  fundido para obter a isoestrutura  $K_2Ti_4O_9$  (DION; PIFFARD; TOURNOUX, 1978). A troca iônica também foi demonstrada em óxidos em camadas contendo metais de transição, como o ácido rutênico  $H_{0.22}RuO_{2.11}$  (SUGIMOTO et al., 2003) e o iridato de potássio e sódio trivalente  $K_{0.75}Na_{0.75}IrO_2$ , que pode ser convertido em um oxihidróxido protonado (WEBER et al., 2017).

A reação de protonação também tem sido usada em óxidos lamelares para substituir os cátions de metais alcalinos, na região interlamelar, por cátions metálicos divalentes (HYEON; BYEON, 1999; VICIU et al., 2004) e com complexos de halogenetos metálicos (JOSEPHA et al., 2014; MONTASSERASADI et al., 2015).

Guertin et al. (2015) estudaram a metaestabilidade de compostos lamelares em relação à temperatura de troca iônica. Eles realizaram o estudo na fase Dion-Jacobson para  $RbNdNb_2O_7$ ,

sendo esta utilizada como um precursor da síntese de série  $ANdNb_2O_7$  ( $A = H, Li, Na, K, NH_4, Ag$ ) e  $(MCl)NdNb_2O_7$  ( $M = Mn, Fe, Cu$ ) a uma temperatura  $\leq 400$  °C. Estudos de estabilidade térmica indicaram que a maioria desses compostos são metaestáveis (JOSEPHA et al., 2014). A troca de íons também foi relatada em oxifluoretos e oxinitretos lamelares tais como  $RbLaNb_2O_6F$  (KOBAYASHI et al., 2009) e  $CsCa_2Ta_3O_{10-x}N_y$  (IDA et al., 2012), respectivamente.

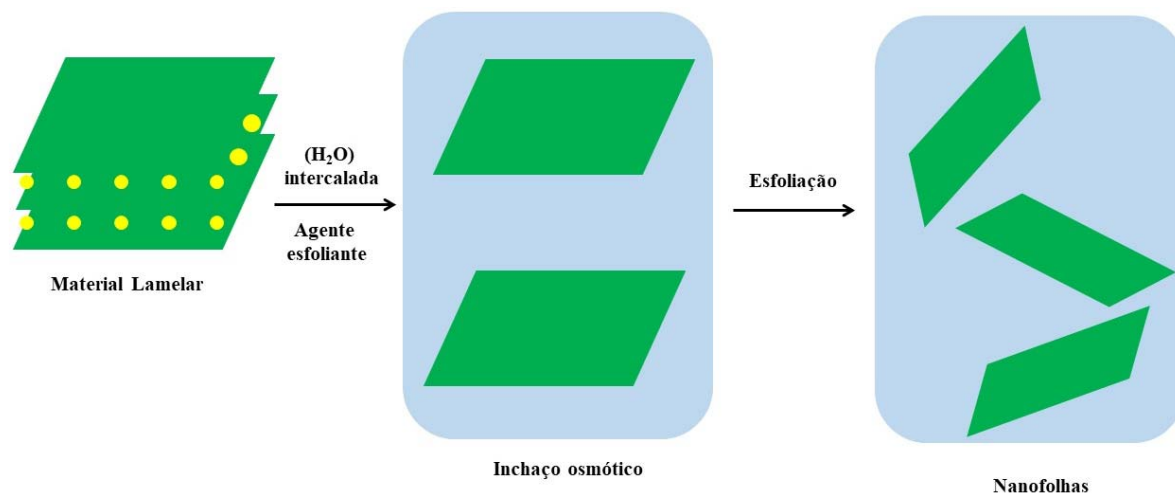
Mitsuyama, Tomohiro et al. (2008) relataram a troca iônica parcial das triplas camadas das perovskita com fase Dion-Jacobson ( $KCa_2Ta_3O_{10}$  e  $LiCa_2Ta_3O_{10}$ ). Nitratos  $A'NO_3$  ( $A' = K, Na$ ) foram utilizados para tentar ajustar a hidratação na região interlamelar e avaliar a atividade fotocatalítica a partir do grau de hidratação desses compostos.

Da mesma forma, Galven et al. (2010) foram capazes de trocar metade dos íons  $Li^+$  no composto  $Li_2SrTa_2O_7$ , partindo de uma reação no estado sólido com  $NH_4Cl$ , para formar o composto  $LiHSrTa_2O_7$ .

### 1.2.2.2 Esfoliação

A esfoliação de perovskitas lamelares foi inicialmente relatada por Treacy et al. (1990), que intercalaram aminas na fase Dion-Jacobson do  $KCa_2Nb_3O_{10}$  e observaram a formação de nanofolhas por microscopia eletrônica de transmissão. Demonstraram que nanofolhas aniônicas produzidas pela reação da fase protonada com hidróxido de tetrabutilamônio ( $TBA^+OH^-$ ) poderiam ter suas suspensões adicionadas em um substrato pela técnica *layer-by-layer* (KELLER; KIM; MALLOUK, 1994).

O mecanismo geral da esfoliação depende do inchaço osmótico das camadas para produzir nanocamadas unilamelares; um esquema do mecanismo é mostrado na Figura 1.5. À medida que o espaçamento basal aumenta, as camadas vão se separando e as forças intermoleculares das regiões vizinhas são enfraquecidas e a estrutura é predisposta à esfoliação.



**Figura 1.5.** Representação esquemática do mecanismo geral de esfoliação. (Fonte: adaptado de (GENG; MA; EBINA; et al., 2014; PETRUCELLI, 2008)).

A diferença na pressão osmótica entre a região interlamelar e a solução circundante determina o grau de inchaço osmótico. A pressão osmótica é independente do agente esfoliante usado, mas depende de sua concentração, que se estiver em torno de 30% a 40%, gera uma efetividade na esfoliação (GENG; MA; EBINA; et al., 2014), pois concentrações mais altas são menos eficazes, já que o excesso de sal reduz a diferença de pressão osmótica entre a região interlamelar e o ambiente em que se encontra a solução.

As características químicas do agente esfoliante afetam a estabilidade do óxido em camadas que passam pelo processo de aumento de distância basal. Por exemplo, titanatos lamelares intercalados com 2-(dimetilamino)etanol (DMAE) produziram uma expansão 100 vezes mais estável e reversível dentro das camadas intermediárias (GENG et al., 2013). A intercalação nos materiais lamelares com íons pequenos e polares tende a produzir estruturas estáveis e mais facilmente intercaladas, enquanto que o uso de íons maiores e menos polares diminui a estabilidade dessas estruturas, que são mais suscetíveis à esfoliação completa (MA; SASAKI, 2010). O cátion mais comumente utilizado é o íon  $TBA^+$ , pois ele é volumoso e apresenta uma baixa polaridade, que produz uma estrutura espaçada relativamente instável e que pode ser esfoliada por agitação mecânica (EBINA; SASAKI; WATANABE, 2002; MALUANGNONT et al., 2013).

Outros agentes esfoliantes têm sido estudados recentemente, incluindo o hidróxido de tetrabutílfosfônio ( $TBP^+OH^-$ ), que acabou sendo mais efetivo para a esfoliação completa do titanato lamelar de fórmula  $H_{0.8} [Ti_{1.2}Fe_{0.8}]O_4 \cdot H_2O$  (GENG; MA; YAMAUCHI; et al., 2014). A estrutura é semelhante a trirrutila do  $HNbWO_6$  que pode ser esfoliada com o uso de

trietanolamina (LIU et al., 2015). Estruturas de hidróxido duplos lamelares bem cristalizadas (LDH) podem ser tratadas com formamida para aumentar do espaço interlamelar e posteriormente realizar a esfoliação (MA et al., 2006).

As nanofolhas de óxidos em camadas são nanomateriais bidimensionais, diferentemente dos seus compostos de origem. Suspensões coloidais de nanopartículas carregadas negativamente podem ser reempilhadas ou floculadas, pela adição de cátions ou policátions de alta força iônica, em que a carga total está em excesso nas nanofolhas. O reempilhamento das nanofolhas resulta em materiais lamelares micro e mesoporosos refeitos aleatoriamente, nos quais a cristalinidade das camadas bidimensionais são preservadas (MA; SASAKI, 2010; OZAWA et al., 2014).

As nanofolhas aniônicas recombina-se rapidamente após a introdução de cátions e podem ser facilmente recolhidas por filtração. Os materiais floculados possuem maior porosidade do que suas estruturas lamelares iniciais, que podem ser usadas para personalizar a funcionalidade, de acordo com a propriedade que se queira. A floculação também pode ser usada como uma ferramenta para introduzir espécies convidadas que podem ser mais difíceis de intercalar através das reações de troca iônica ou outros métodos de impregnação. Como exemplo, o  $\text{Li}^+$  foi incorporado ao  $\text{MnO}_2$  pela floculação das nanofolhas dos óxidos. A análise eletroquímica do floculado- $\text{LiMnO}_2$  mostrou uma melhor propriedade para aplicações com baterias de íons lítio (WANG et al., 2003).

Embora estes materiais re-empilhados sejam tipicamente desordenados, quando o processo de floculação ocorre lentamente e sob condições específicas, pode ser possível repor as folhas com a estrutura do material original. Por exemplo, nanofolhas de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  podem ser reorganizados quando dialisados com KCl; O refinamento de Rietveld dos padrões de difração de raios-X associados a imagens microscópicas sugeriu o restabelecimento do composto original,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , com a presença de água nas camadas interlamelares (CHEN et al., 2008).

Nanofolhas de óxidos lamelares coloidais também podem apresentar uma característica importante de se enrolar em nanotubos. A troca completa de prótons de  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , seguida de esfoliação com  $\text{TBA}^+\text{OH}^-$  e re-acidificação produz nanotubos que contém nanocamadas assimétricas que são empilhadas como pares (SAUPE et al., 2000). Os nanotubos de hexaniobato foram convertidos em nanotubos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por desidratação térmica a 400-450 °C (KOBAYASHI et al., 2007).

Ma; Bando & Sasaki (2004) exploraram o comportamento de enrolamento com outras composições de óxidos em camadas que contêm nanofolhas simétricas, incluindo as perovskitas de  $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  e niobato lamelar. Estes compostos foram preparados a partir do reempilhamento das nanofolhas, usando  $\text{NaOH}$ . A troca de íons  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$  substitui as interações iônicas pela ligação covalente O – H, reduzindo a repulsão eletrostática, de modo que ocorre rolagem das folhas, ao invés do reempilhamento. Uma vantagem fundamental oferecida pela esfoliação é sua reorganização em estruturas hierárquicas que não são acessíveis por síntese térmica direta. Por exemplo, nanofolhas de diferentes composições podem ser montadas em uma sequência específica ou com uma espessura precisa para uso em revestimentos, componentes eletrônicos e outras aplicações.

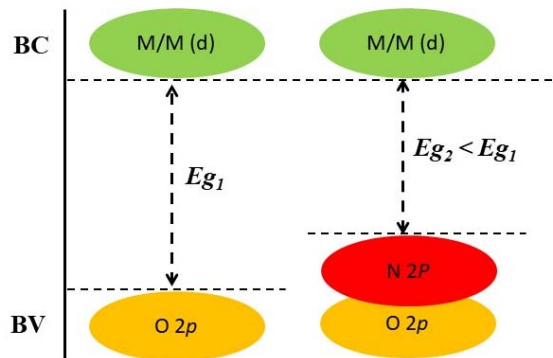
### 1.3 Oxinitretos

A dopagem com elementos não-metálicos, especialmente o nitrogênio (N) tem sido uma estratégia eficaz para sensibilizar materiais semicondutores de *band gap* elevados para radiação da luz visível (ASAHI et al., 2001). Por exemplo, a dopagem com N tem sido amplamente utilizada para modificar a estrutura eletrônica, a qual provoca mudanças na funcionalidade do material, principalmente nas suas propriedades ópticas, com absorção na região do visível.

Uma classe muito explorada de compostos com esta tendência tem sido os compostos lamelares, destacando os titanatos, niobatos e tantalatos com especial ênfase para aqueles que mostram configurações eletrônicas complementares para Cu(II) / Cu(III) ou Cu(II) / Cu(I). Dentro desta abordagem o nióbio e tântalo são bons candidatos, pois são capazes de formar compostos que apresentam valência mista, como  $d^0-d^1$  (Nb(V) / Nb(IV), Ta(V) / Ta(IV)) ou  $d^1-d^2$  (Nb(IV) / Nb(III)).

A maioria das perovskitas lamelares ( $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ;  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ;  $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ;  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , entre outras) apresentam elevados valores de *band gap* ( $>3$  eV) o que faz com que, embora possam apresentar boa fotoatividade sob radiação ultravioleta (UV), sejam fotocatalisadores limitados sob espectro visível. A dopagem com nitrogênio torna-se uma opção viável para estes materiais, uma vez que em função da menor eletronegatividade, a substituição do oxigênio pelo nitrogênio leva à inserção de estados 2p (N) acima dos estados 2p (O) no topo da BV (banda de valência) destes óxidos semicondutores. Como consequência, observa-se que com a dopagem há uma significativa diminuição do *band gap* e uma absorção deslocada para o vermelho (TESSIER et al., 2009; ZONG; WANG, 2014). Como mostrado na Figura 1.6. Além

disso, a dopagem de nitrogênio passa a ser muito promissor porque esse processo cria vacâncias de oxigênio que atuam como armadilhas para os elétrons reduzindo a recombinação de pares elétrons-buracos (FU et al., 2012).



**Figura 1.6.** Esquema representativo para o processo de nitretação em perovskitas lamelares.

Os oxinitretos têm sido estudados para várias aplicações, incluindo a fotocatalise para a produção de hidrogênio, uso como materiais dielétricos e catalisadores de eletrodos para células de combustível. Em particular, há um destaque para os oxinitretos à base de tântalo e os lamelares, que têm sido investigados como potenciais fotocatalisadores de luz visível (IDA et al., 2013).

A dopagem a partir da reação de nitretação sob atmosfera de amônia, altamente redutora, pode causar a redução do cátion formador de rede no caso de perovskitas na fase Dion-Jacobson, como demonstrado na literatura por Ida et al. (2013). Uma outra estratégia foi tentada pelo grupo de pesquisa de Schottenfeld et al. (2005) que reporta a preparação de oxinitretos na fase Ruddlesden-Popper, com *band gap* na região do visível, pela amonólise dos compostos  $RbLaNb_2O_7$  e  $RbCa_2Nb_3O_{10}$ , com fase DJ, na presença de excesso de  $Rb_2CO_3$ .

Li; Kikugawa & Ye (2008) utilizaram a ureia como fonte de nitrogênio para promover a dopagem do ácido nióbico lamelar ( $HNb_3O_8$ ). O uso da ureia como fonte de nitrogênio foi de fundamental importância, pois há a inserção de nitrogênio na rede sem alterar a estrutura do material e também pelo fato de usar temperaturas mais baixas.

Na sequência deste trabalho, Li; Kikugawa & Ye (2009) avaliaram que a intercalação da uréia através de uma interação ácido – base ajudou a estabilizar as estruturas em camadas dos sólidos ácidos durante o processo térmico de dopagem com nitrogênio. Depois de ser aquecido



com ureia, a distância interlamelar da amostra mais ácida ( $\text{HNb}_3\text{O}_8$ ) foi reduzida em 2%, enquanto que a amostra menos ácida ( $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) foi reduzida em 15%.

Kim & Kim (2015) sintetizaram oxinitretos por amonólise, do tipo óxido Dion-Jacobson  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$ . A conversão de óxido a oxinitreto envolveu a substituição de  $3\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{N}^{3-}$ , que ocorreu principalmente na superfície das camadas de  $\text{LaTa}_2\text{O}_7$ . Esse processo de substituição de O por N é importante para avaliar as propriedades de condutividade iônica, em que fase DJ é mais promissora para os cátions alcançarem uma melhor condutividade iônica na região interlamelar do que a fase de RP (Ruddlesden-Popper).

da Silva Maia et al. (2016) conseguiram sintetizar o oxinitreto estável  $\text{K}_{1,6}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{9,4}\text{N}_{0,6} \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ , pelo método estado sólido com a nitretação por amonólise. Os autores conseguiram ainda promover a protonação e subsequente esfoliação obtendo nanofolhas estáveis e altamente cristalinas.

Moon et al. (2016) sintetizaram novas perovskitas complexas de oxinitretos do tipo  $\text{AMg}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_{2,6}\text{N}_{0,4}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) por meio de reação com  $\text{A}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  e  $\text{MgCl}_2$  usando fluxo de  $\text{NH}_3$ . A formação desses materiais foi realizada com sucesso, pois há uma cooperação entre a inserção de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $2\text{N}^{3-}$  com a liberação de  $2\text{O}^{2-}$ . A variação das composições de  $\text{AM}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}(\text{O}, \text{N})_3$  mostraram que há variação nos parâmetros iônicos, no *band gap* e na sua coloração (varia do amarelo ao marrom escuro), que são características relevantes para diversas aplicações desses oxinitretos.

Zong et al. (2011) relataram a dopagem por nitrogênio usando um tantalato lamelar ( $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ). A reação ocorreu com fluxo de amônia preservando a estrutura do material dopado,  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ . A sua cor variou de amarelo claro ao vermelho com o aumento da temperatura de nitretação. Cálculos DFT indicaram que após a dopagem de nitrogênio, a BV foi formada por  $\text{O}_{2p}$  e  $\text{N}_{2p}$ , o que leva a uma redução significativa do *band gap* de 2,07 para 1,55 eV após dopagem. Portanto, espera-se que a contribuição de nitrogênio ao topo da BV desempenhe um papel importante na dopagem, pois esse tipo de reação promove uma absorção na região do visível.

Liu; Wang & Li (2014) sintetizaram o  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  pelo método hidrotermal a  $180^\circ\text{C}$  por 10 h. A nitretação ocorreu usando ureia na proporção de 1:2 a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas e mudança de coloração para o amarelo. O material nitretado foi aplicado na degradação da Rodamina B sob irradiação de luz visível e apresentou um melhor resultado quando comparado ao material puro.

Por outro lado, a dopagem das nanofolhas provenientes dos processos de esfoliação dos materiais lamelares é geralmente conseguida de modo mais suave, sendo que a suspensão coloidal é depositada sob substrato de silício pelo método *layer by layer*. Alguns autores citam métodos para o desenvolvimento desse processo, destacando-se Matsumoto et al. (2009), que descobriram que o nitrogênio pode ser dopado nas nanofolhas na presença de TBAOH dos materiais lamelares. Foi sugerido que os resíduos dos íons de  $TBA^+$  durante a síntese de reempilhamento das nanofolhas atuou como fonte de nitrogênio nesse processo. A dopagem ocorreu para as nanofolhas de Nb-O, Ca-Nb-O e Ti-Nb-O.

#### 1.4 Corantes têxteis e sua problemática

Os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observado através de alterações na qualidade do solo, ar e água. A indústria têxtil apresenta uma diversidade de fibras em que a coloração pode ser realizada por diversos tipos de corantes, os quais apresentam características próprias e bem definidas. A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente ligações iônicas, de hidrogênio, covalentes e interações de Van der Waals (GUARATINI; ZANONI, 2000).

De modo geral, os corantes se dividem em dois grandes grupos: naturais (de origem vegetal ou animal), e os corantes artificiais ou sintéticos. Ambos podem ser classificados em função de dois critérios: pela aplicação ou utilização e pela estrutura química (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996).

Cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis são do tipo azo, que se caracterizam pelo grupo  $-N=N-$  ligado a sistemas aromáticos. Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Devido às grandes quantidades que não são fixadas às fibras e são liberadas no processamento têxtil, é importante que seja estudado um método para a degradação destes compostos (CATANHO; MALPASS; DE JMO THEO, 2006).

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, para remoção da cor e dos compostos orgânicos dissolvidos, este método é deficiente. Os métodos que se destacam na remoção de corantes são: a

biodegradação, tratamento com ozônio, métodos eletroquímicos, processos físicos (adsorção com carvão ativado) e processos oxidativos avançados (POAs) (KUNZ et al., 2002).

#### 1.4.1 Processos oxidativos avançados

Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo amplamente utilizados como uma alternativa no tratamento de efluentes contaminados, em especial processos fotocatalíticos. Apesar de algumas peculiaridades, os mecanismos de ação dos POAs no processo de degradação dos contaminantes já são bem conhecidos. É notável, porém, que a investigação dos processos de síntese dos materiais utilizados nos POAs, assim como estudos sobre os efeitos inerentes às estratégias de síntese nos processos fotocatalíticos, ainda tenha sido pouco conclusiva (MOURÃO et al., 2009).

Os POAs são opções tecnológicas extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações. A oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética bem lenta. Já os POAs são de cinética bem mais rápida, pois formam o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que apresenta um elevado potencial de oxidação, como mostrado na Tabela 2 (LACERDA, 2010).

**Tabela 2.** Potencial de redução padrão de vários agentes oxidantes (LACERDA, 2010).

<b>Espécie</b>	<b>Potencial (V)</b>
F <sub>2</sub>	3,0
$\bullet\text{OH}$	2,8
O <sub>3</sub>	2,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,8
KMnO <sub>4</sub>	1,7
HClO	1,5
ClO <sub>2</sub>	1,5
Cl <sub>2</sub>	1,4
O <sub>2</sub>	1,2

Os POAs podem ser divididos em dois grupos: os que envolvem as reações homogêneas usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz ultravioleta (UV); e os que promovem reações heterogêneas pela

recombinação de óxidos fotoativos como TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e ZnS com luz UV (GARCIA et al., 2007; NEELAVANNAN; REVATHI; BASHA, 2007).

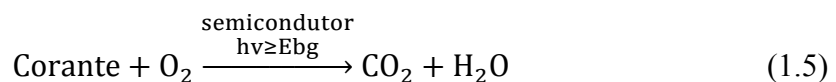
Os mecanismos mais conhecidos para os POAs são o da fotólise direta e o dos semicondutores fotoexcitados. De acordo com Mourão et al. (2009), na fotólise direta as reações de foto-oxidação ocorrem na excitação eletrônica do substrato orgânico (molécula que se pretende degradar) havendo uma transferência eletrônica do substrato no estado excitado (C\*) (Equação 1.1) para uma molécula receptora, geralmente o oxigênio molecular em solução (Equação 1.2). Esta transferência eletrônica forma radicais catiônicos e aniônicos que podem sofrer subsequente recombinação inibindo futuras reações, ou ainda pode ocorrer hidrólise do radical catiônico, responsável por posteriores reações de oxidação. O substrato pode também ser quebrado pela incidência da radiação (Equação 1.3) e formar radicais que reagem com o oxigênio molecular dissolvido (Equação 1.4) formando radical orgânico peroxil (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Estes radicais (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>) são considerados os verdadeiros propagadores da reação, podendo levar à completa mineralização do substrato.



ou



Dentre as maneiras de se gerar o radical responsável pelas reações de fotodegradação está o uso de semicondutores fotoativados. O processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela Equação 1.5.



Porém, em muitos processos de fotodegradação utilizando semicondutores ou outros fotocatalisadores, não se consegue chegar à oxidação completa do composto, observando-se somente a formação de subprodutos.

### 1.4.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Um dos primeiros trabalhos foi desenvolvido por Fujishima & Honda (1972) que descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO<sub>2</sub> irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir de então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A fotocatalise é baseada na utilização de um fotocatalisador (geralmente um semicondutor – SC) e ao receber uma energia superior ou igual ao seu *band gap* (E<sub>g</sub>), ocorre a excitação eletrônica que é a passagem de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares de cargas positivas (buracos ou h<sup>+</sup>) e negativas (elétrons ou e<sup>-</sup>). Os pares elétron-buraco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) podem se recombinar diretamente acarretando na inatividade do SC, ou migrar para superfície induzindo reações de oxidação-redução. A reação de oxidação das espécies adsorvidas ocorre na BV, enquanto que a reação de redução ocorre a partir da BC (RAUF; ASHRAF, 2009; RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011).

Segundo Rauf & Ashraf (2009) existem dois prováveis mecanismos na reação fotocatalítica: o mecanismo direto que pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador, a molécula do corante adsorve diretamente sobre a superfície do catalisador, para formar um estado reativo em que ocorrerá a oxidação direta do corante (Equações 1.6 -1.8), porém esse mecanismo não é muito observado.

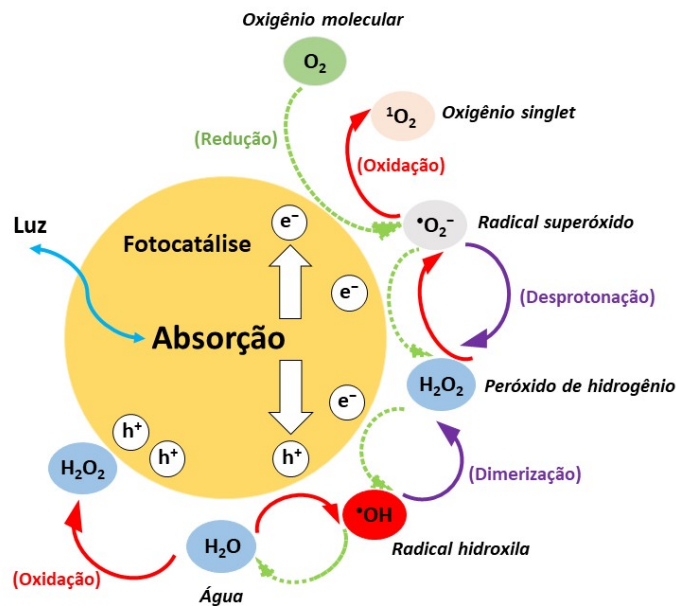


Já o mecanismo indireto está relacionado com a produção de pares elétron-buraco que são fotogerados na superfície do catalisador. O buraco reage com moléculas de água que conduzem à formação de radicais  $\cdot OH$  e H<sup>+</sup>. Além dos radicais hidroxilas ( $\cdot OH$ ), outros compostos intermediários reativos também são formados, tais como  $\cdot O_2^-$  e  $\cdot O_2H$  a partir da reação de elétrons com o oxigênio. O O<sub>2</sub> é então reduzido a um radical aniônico superóxido

(pH < 4,8)  $\bullet\text{O}_2^-$  (Equação 1.9) ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidroperóxido  $\bullet\text{O}_2\text{H}$  (Equação 1.10). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou ainda o radical hidroxila,  $\bullet\text{OH}$ , extremamente reativo (HOFFMANN et al., 1995; NOSAKA; NOSAKA, 2017). Finalmente, os radicais formados por este mecanismo são responsáveis pela oxidação da molécula orgânica.



A representação esquemática deste processo envolvendo um semicondutor é apresentada na Figura 1.7.



**Figura 1.7.** Esquema representativo da fotoativação do catalisador (Fonte: adaptado de Nosaka & Nosaka (2017)).

Observa-se que o processo de fotodegradação de substratos orgânicos partindo de mecanismo indireto baseia-se, principalmente, na reação deste com radicais  $\bullet\text{OH}$  fotogerados. O radical  $\bullet\text{OH}$  caracteriza-se por ser um agente oxidante forte, que possui potencial padrão de redução ( $E_0$ ) de +2,8 V (pH 0), superior a diversas outras espécies oxidantes. Esse radical

apresenta tempo de meia vida curto e são produzidos *in situ*, também podendo ser obtidos através de processos fotocatalíticos, homogêneos, Fenton, ozonização dentre outros (DENG; ZHAO, 2015; DEWIL et al., 2017).

#### 1.4.2.1 Atividade fotocatalítica de niobatos lamelares

A atividade fotocatalítica para os niobatos com fase Dion-Jacobson foi estudada primeiramente por Domen et al. (1990) para niobatos de  $ALaNb_2O_7$  e  $ACa_2Nb_3O_{10}$  ( $A = Cs, Rb, K$  ou  $H$ ) na produção de hidrogênio e oxigênio, a partir de soluções aquosas de metanol e nitrato de prata. Os autores fizeram uma troca iônica e após a incorporação da platina, foi observado um aumento da taxa de produção de hidrogênio.

Uma tendência similar pode ser traçada para uma amostra de  $HCa_2Nb_3O_{10} / SiO_2$ . A incorporação de  $SiO_2$  aumenta a área superficial específica da amostra, já que há uma formação de uma estrutura microporosa entre as camadas de perovskita, sendo esperado um aumento da atividade fotocatalítica. A taxa de produção de hidrogênio para o  $HCa_2Nb_3O_{10}$  diminuiu quase por um fator de 100 do metanol para o propanol, enquanto que a amostra em que o espaço interlamelar foi expandido por sílica teve uma queda de oito vezes na atividade. Esta observação fornece uma evidência de que a seletividade observada na degradação do metanol do precursor  $HCa_2Nb_3O_{10}$  deve-se a impedimentos cinéticos da intercalação de moléculas maiores de álcool no espaço interlamelar. Assim, quando o espaço interlamelar é acessível às moléculas reagentes, pode ser considerado como a superfície de trabalho do catalisador (DOMEN et al., 1990).

A substituição de átomos de cálcio por chumbo no composto  $RbCa_2Nb_3O_{10}$  induz uma diminuição do *band gap* do material ( $E_g = 2,6$  eV) e, assim, surge uma atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível (YOSHIMURA et al., 1993). Uma vez que o  $RbPb_2Nb_3O_{10}$  é protonado a eficiência fotocatalítica na produção de hidrogênio, a partir de metanol aquoso, aumenta devido à capacidade de intercalação. A incorporação de íons de Pt, utilizando  $Pt(NH_3)_4^{2+}$  e  $PtCl_6^{2-}$ , no  $HPb_2Nb_3O_{10}$  foram realizadas a partir de dois métodos de síntese. O complexo de platina carregado positivamente entrou no espaço interlamelar devido a uma reação de troca iônica e o complexo de platina carregado negativamente foi depositado apenas na superfície do óxido em camadas. Por essa razão, quando o  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  foi usado para

modificar o  $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , a atividade fotocatalítica foi quatro vezes maior do que o  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (HU; SHI; GUO, 2013).

Huang et al. (2008) mostraram que os cátions de cálcio na estrutura  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  podem ser parcialmente substituídos por lantânio para melhorar a atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio a partir de metanol aquoso (10% em volume). Esse fator foi atribuído a uma redução na densidade de carga no espaço interlamelar que faz a intercalação de reagentes na estrutura do  $\text{H}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ser mais fácil do que na estrutura  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .

Hu; Guo & Guo (2012) doparam o  $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  com cromo e observaram um aumento na atividade fotocatalítica e determinaram que a dopagem de  $x = 0,0125$  foi a melhor na estrutura  $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_{2-x}\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . No entanto, observou-se que maiores valores causaram uma diminuição progressiva na atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio.

A técnica de esfoliação e reempacotamento pode ser usada para compostos lamelares que utilizam cocatalisadores; isto pode ser útil para alcançar melhores resultados na produção de hidrogênio e oxigênio a partir do *splitting* da água sob exposição à luz UV. Por exemplo, o reempacotamento de nanofolhas  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  em solução de KOH na presença de Rutênio Vermelho (um complexo trinuclear de rutênio) envolve a captura de moléculas do complexo para o espaço interlamelar. O aquecimento ou iluminação com luz UV dá origem à formação de espécies de  $\text{RuO}_x$ , que funcionam como catalisadores na produção de oxigênio (EBINA; SAKAI; SASAKI, 2005).

Hata et al. (2008) usaram uma abordagem semelhante para incorporar nanopartículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  na região interlamelar do  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , que resultou em um aumento de duas vezes na eficiência fotocatalítica para produção de hidrogênio.

Li et al. (2008) utilizaram a ureia como fonte de nitrogênio para promover a dopagem do triníobato lamelar na forma ácida ( $\text{HNb}_3\text{O}_8$ ). O  $\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-N}$  apresentou bons resultados fotocatalíticos sob irradiação de luz visível na degradação da Rodamina B quando comparado com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-N}$  e o  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . Isso ocorre devido às propriedades favoráveis da estrutura em camadas, em que a característica de absorção de luz no visível e a acidez protônica são razões para a alta atividade observada.

Li et al. (2009) compararam a dopagem de nitrogênio com a forma ácida do titanato ( $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{-N}$ ) e do níobato ( $\text{HNb}_3\text{O}_8\text{-N}$ ), em que avaliaram a atividade fotocatalítica na luz visível para a fotodegradação da Rodamina B. O níobato dopado na forma ácida tem maior atividade do que o titanato ácido, devido à maior acidez protônica para o níobato.



Reddy et al. (2015) sintetizaram o  $\text{CsM}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Ba}$  ou  $\text{Sr}$ ) e avaliaram sua eficiência fotocatalítica para a degradação do azul de metileno, em que a amostra contendo Ba apresentou um melhor resultado quando comparado com a amostra de Sr, sendo que quanto menores os valores de *band gap* mais eficiente é a atividade fotocatalítica.

#### 1.4.2.2 Atividade fotocatalítica de tantalatos lamelares

Tantalatos de camada tripla com composição  $\text{M}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Cs}$ ,  $\text{Na}$  ou  $\text{H}$ ) são fotocatalisadores ativos na reação de quebra de água conduzida utilizando luz UV (MACHIDA et al., 2005). Os valores do *band gap* dos tantalatos são relativamente maiores quando comparados com os dos niobatos, e variam no intervalo de 4,1 a 4,3 eV, dependendo do cátion interlamelar. Quando o  $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  é exposto à hidratação, moléculas de água são intercaladas em sua região interlamelar (1,86 moléculas por unidade de fórmula), enquanto  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  é completamente estável à hidratação. É provável que, por esse motivo, o  $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  apresente uma fotoatividade catalítica maior quando comparado ao  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , que é especialmente proeminente após utilizar o cocatalisador  $\text{NiO}_x$  (0,5% em massa). A eficiência quântica para o *splitting da água* usando o  $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} / \text{NiO}_x$  é de 5%. Para o  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  que é a fase protonada é provável que haja uma desidratação irreversível, pois, a temperatura para incorporação de  $\text{NiO}_x$  é de 500 °C. Logo, os valores de fotocatalise para  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} / \text{NiO}_x$  passam a ser bem menores quando comparado ao Na e Cs (MACHIDA et al., 2005).

Huang et al. (2011) estudaram a atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio nas soluções sólidas do  $\text{KSr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_{10}$  e  $\text{HSr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 1,5, 2$  ou  $3$ ) utilizando uma solução de metanol (10 vol.%). O  $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  apresentou a maior atividade na ausência de cocatalisadores e depois que as espécies de platina foram intercaladas na região interlamelar, a solução sólida  $\text{HSr}_2\text{Ta}\text{Nb}_2\text{O}_{10}$  proporcionou um melhor resultado.

Wei, Y. et al. (2014) relataram que a incorporação de espécies de ZnS e PbS na região interlamelar promoveu um aumento nas atividades fotocatalíticas de  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  e  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Ta}\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ . A incorporação foi realizada por intercalação com n-hexilamina e tratamento com sulfeto de hidrogênio para a formação do  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Ta}\text{Nb}_2\text{O}_{10} / (\text{ZnS}, \text{PbS})$ .

Os tantalatos lamelares de tripla camada estão sujeitos à esfoliação, como os niobatos, e isso pode ser usado para criar sistemas fotocatalíticos eficientes. Ida et al. (2012) avaliaram as nanocamadas modificadas com ródio produzidas pela esfoliação de  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_{9,7}\text{Nb}_{0,2}$  dopada

com nitrogênio. Estes compostos, mostraram atividade fotocatalítica para o *splitting* da água quando comparada com a amostra não esfoliada.

### 1.5 Investigação da formação de radicais •OH

O radical hidroxila (•OH) é uma espécie oxidante altamente reativa, que é produzida pela autooxidação em sistemas biológicos, processos de oxidação avançados (POAs) e processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs). Sua capacidade de reagir com compostos orgânicos, muitas vezes com constantes de velocidade limitada por difusão e sua rápida decaída para um produto final, aumenta o interesse em usar tecnologias que geram •OH para a degradação de poluentes tóxicos. Portanto, quantificar a produção de •OH e compreender os mecanismos de formação são objetivos em vários campos científicos (JING; CHAPLIN, 2017).

A avaliação dos radicais •OH formados pode ser realizada usando a técnica de fluorescência, que consiste no uso de moléculas orgânicas, como o ácido tereftálico ou a cumarina, para capturar os radicais •OH, gerando um produto altamente fluorescente que pode ser facilmente detectado no espectrômetro de fluorescência (BUBACZ et al., 2013).

Ishibashi et al. (2000) relataram com o uso de medições espectrofluorimétricas é possível obter uma quantidade proporcional de ácido 2-hidroxitereftálico para radicais •OH formados na superfície do TiO<sub>2</sub>, usando ácido tereftálico e condições estabelecidas de tempo, intensidade de irradiação, concentrações de substrato e medidas de agitação. A intensidade de fluorescência atribuída a determinados compostos fluorescentes é proporcional à quantidade de radicais hidroxila gerados.

Recentemente, Xiang; Yu & Wong (2011) propuseram a análise quantitativa de radicais hidroxila produzidos em vários semicondutores fotocatalisadores baseados na técnica de fotoluminescência usando cumarina. Entretanto, a eficiência de aprisionamento de •OH formada em TiO<sub>2</sub> foi assumida no nível de cerca de 4,7%. Eles introduziram o novo “índice OH” para comparar convenientemente a taxa de formação de •OH em diferentes fotocatalisadores. O novo parâmetro refere-se a taxas de formação de •OH no semicondutor (r) irradiado, comparado ao TiO<sub>2</sub> (P25) comercial (r<sub>0</sub>). O P25 comercial é um material com a maior formação de radicais hidroxila entre os semicondutores estudados pelos autores, então foi pressuposto que esse material tem o índice OH 100 (em que o parâmetro foi expresso da seguinte forma: índice OH = (r / r<sub>0</sub>) × 100). Em geral, quanto maior o índice de OH, maior atividade fotocatalítica. Levando em consideração que a técnica de fluorescência é comumente

utilizada para estimar a taxa de formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  na superfície do fotocatalisador, decidiram encontrar as melhores condições experimentais para esta técnica utilizando diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2/\text{N}$  em solução aquosa bem como diferentes tempos de irradiação UV.

É importante salientar que a literatura não retrata estudos de foto-hidroxição envolvendo as perovskitas lamelares em estudo ( $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ), usando o ácido tereftálico ou cumarina como molécula orgânica de investigação, para determinar a formação de radicais hidroxilas.

## **1.6 Objetivo Geral da Tese**

Diante dos diversos tópicos apresentados anteriormente, o presente trabalho visou estudar o sistema  $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ , em que são avaliadas as melhores condições de síntese e caracterização (Capítulo 2), as modificações topoquímicas: nitretação, protonação e esfoliação (Capítulo 3) e a aplicação fotocatalítica utilizando testes da foto-hidroxição com o ácido tereftálico e descoloração de um corante aniônico, no caso o Remazol Amarelo Ouro (Capítulo 4).

## Capítulo 2:

Síntese e caracterização do sistema



## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar os tântaloniobatos lamelares e suas soluções sólidas pelo método do estado sólido e troca iônica.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a identificação das fases cristalinas e da organização do material a longo alcance por difração de Raios-X (DRX);
- Avaliar a composição química das amostras, a partir da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado a MEV;
- Avaliar a organização a curto alcance por espectroscopia Raman e no infravermelho (IV);
- Realizar a avaliação eletrônica para os materiais sintetizados, como também calcular o valor do *band gap*, de acordo com o método de Kulbeka-Munk por espectroscopia de UV-vis;
- Avaliar a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 2.3 Metodologia

No presente trabalho foram sintetizados óxidos mistos, do tipo perovskita lamelar, com fórmula  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ). O  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $x = 0$ ) e as soluções sólidas ( $x = 1$  e  $2$ ) foram sintetizados pelo método do estado sólido e o  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  ( $x = 3$ ) foi feito por troca iônica, usando o  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  como precursor da obtenção desse material. Os reagentes utilizados nas sínteses estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Reagentes usados na síntese do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

Reagentes	Fórmula Química	Massa molar ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Pureza (%)	Fabricante
Óxido de nióbio	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	265,81	99,9	Alfa Aesar
Óxido de tântalo	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	441,89	99,9	Alfa Aesar
Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$	100,08	99,9	Alfa Aesar
Carbonato de potássio	$\text{K}_2\text{CO}_3$	138,21	99,9	Acros Orgânico
Carbonato de céσιο	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	325,82	99,9	Sigma
Nitrato de potássio	$\text{KNO}_3$	101,10	99,9	Alfa Aesar

### 2.3.1 Síntese do $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$ ( $x = 0, 1, 2$ e $3$ )

As perovskitas lamelares com fase Dion Jacobson para o  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  foram preparados pelo método do estado sólido partindo de quantidades estequiométricas dos seus precursores, além de utilizar excesso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , como mostrado na Tabela 4. A mistura para dos materiais foi homogeneizada com o auxílio de um almofariz, em que foi adicionado uma pequena quantidade de água destilada para formar uma pasta, essa pasta foi posta em uma estufa a  $80^\circ\text{C}$  para evaporação da água, em seguida foi desaglomerado, esse procedimento foi repetido três vezes para promover uma melhor homogeneização dos precursores. Os materiais foram calcinados em temperaturas diferentes, a taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e o tempo de 10 horas. Todas as amostras, após a síntese, foram lavadas com água destilada para retirar o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  remanescente e secas em estufa a  $80^\circ\text{C}$ .

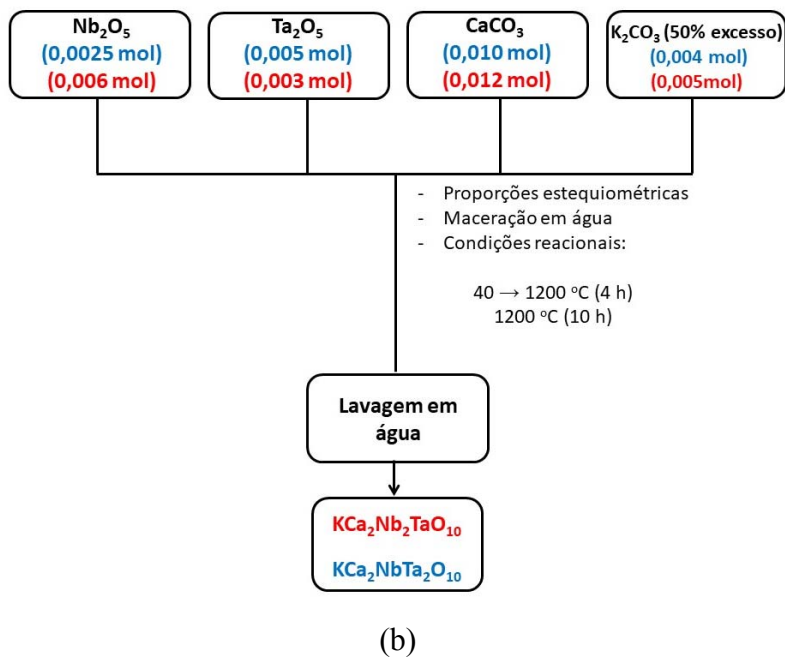
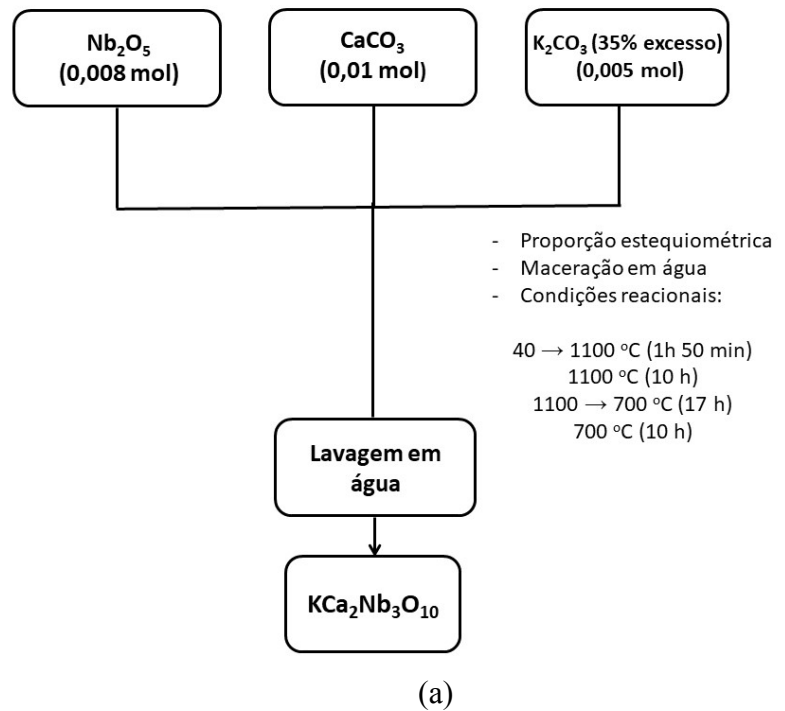
**Tabela 4.** Condições de síntese para o  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ .

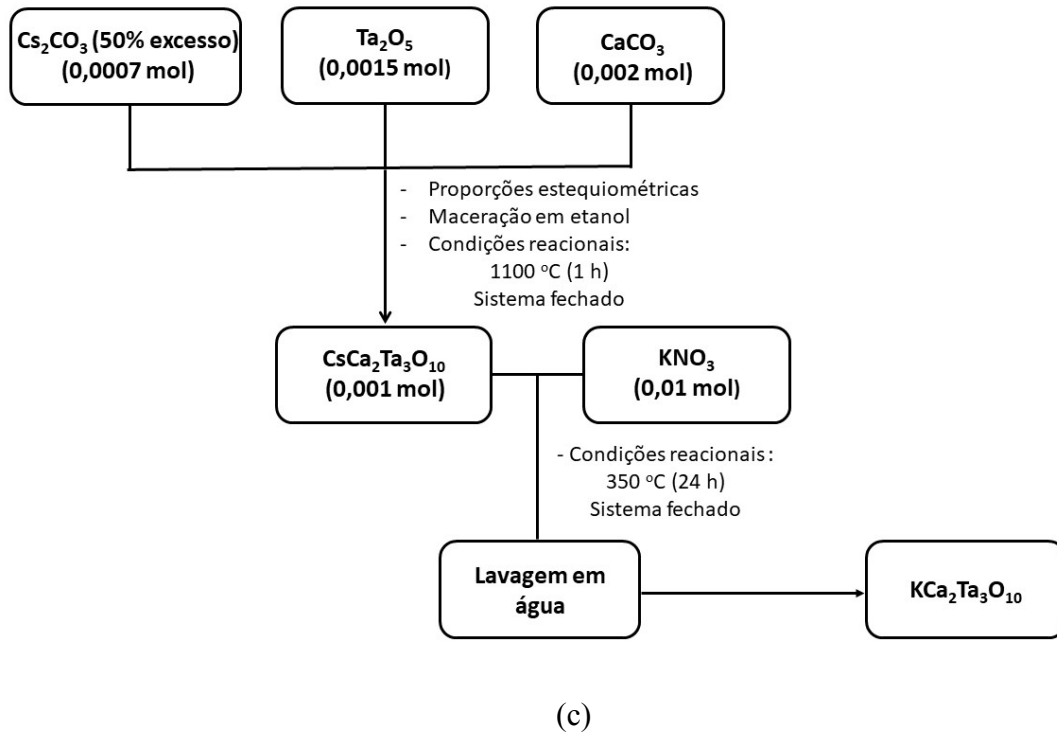
Materiais	Massa do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (g)	Massa do $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (g)	Massa do $\text{CaCO}_3$ (g)	Massa do excesso de $\text{K}_2\text{CO}_3$ (g)	Temperatura de calcinação ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	2,14	-	1,08	0,51 (35%)	1100
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	1,65	1,37	1,24	0,64 (50%)	1200
$\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	0,72	2,41	1,09	0,62 (50%)	1200

O  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  foi preparado por reação de troca iônica, utilizando o  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . A princípio foi feita a reação por estado sólido utilizando o  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , partindo de 0,72 g de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 0,22 g de  $\text{CaCO}_3$  e acrescido de excesso de 50% (0,27 g) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . A homogeneização dos reagentes foi feita em etanol, usando um almofariz de ágata, seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$ . Em seguida, o material foi calcinado a  $1100^\circ\text{C}$  por 1 hora. Após a reação, a amostra foi lavada com água destilada, centrifugada a 10000 rpm e seca a  $80^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após a preparação desse

produto foi realizado a troca iônica, usando 0,5 g de  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  e 0,55 g de  $\text{KNO}_3$ , sendo o material homogeneizado em etanol, seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$  e calcinado de acordo com a metodologia proposta por (TODA; TERANISHI; et al., 1999). Após a reação, o material foi lavado com água destilada para eliminar o nitrato de potássio remanescente e seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$ .

O resumo para a síntese dos tântaloniobatos lamelares são ilustrados nos esquemas mostrado na Figura 2.1.





**Figura 2.1.** Síntese do  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (a)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  /  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ (b) e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (c).

## 2.4 Técnicas de caracterização

A maioria das caracterizações foi realizada no laboratório do grupo de “*Chimie du Solide et Matériaux*” e “*Verres et Cerámiques*” do “*Institut des Sciences Chimiques de Rennes*”, *Universidade de Rennes I*, Rennes - França durante o período de estágio de doutorado sanduíche, além de outras terem sido realizadas no Núcleo de Extensão e Pesquisa -Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) da UFPB. Aquelas desenvolvidas em outros laboratórios terão sua origem citada na descrição da técnica. As condições de análise estão dispostas a seguir.

Os materiais foram analisados por difração de raios-X (DRX) no modo  $\theta$ - $2\theta$ , utilizando um difratômetro *Bruker D8* de dois-círculos com radiação monocromática de  $\text{CuK}\alpha$ , no intervalo de  $2\theta = 3$  a  $60^\circ$ , com um passo de  $0,08^\circ$  e tempo de passo de 1 s com radiação de  $\text{K}\alpha\text{Cu}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) como fonte de radiação monocromática a temperatura ambiente.

Para realizar os cálculos de parâmetro de rede foi utilizado o programa *Rede93* para os quatro planos mais intensos de cada amostra, sendo indexados de acordo com as fichas cristalográficas ICDD 01-070-5809 e 01-089-8542. Os valores da largura a meia altura



(FWHM) foram definidos a partir dos planos (0 2 0); (0 4 0); (0 6 0); (0 0 1) e (1 1 1), utilizando o software *Peak Fit*. Para determinação do tamanho dos cristalitos foi empregada a equação de Scherrer (Equação 2.1 e 2.2) e o volume da célula unitária ortorrômbica foi determinada a partir da Equação 2.3.

$$\bar{t} = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.1)$$

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad (2.2)$$

Em que:

$\bar{t}$  = tamanho de cristalito

$\lambda$  = comprimento de onda

$\theta$  = ângulo de difração

B = largura a meia altura corrigida do pico (h k l)

$B_a$  = é a largura a meia altura do pico (h k l)

$B_p$  = é a largura a meia altura do pico (h k l) (Padrão de silício)

$$V = a \cdot b \cdot c \quad (2.3)$$

Em que:

V = volume da célula ( $\text{\AA}^3$ )

a, b e c são os parâmetros de rede em ( $\text{\AA}$ )

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais foram obtidos na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr, a uma proporção de 1% (amostra) / 99% (KBr). Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de marca *SHIMADZU modelo IR PRESTIGE-21*. As análises foram realizadas no NPE- LACOM.

Os espectros Raman foram obtidos em um MicroRaman da marca *inVia Raman Microscope/ Renishaw*, como o laser de 514,5 nm e a potência de 10 %, com 5 acumulações e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  na faixa de 200 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de absorção na região do UV-vis dos tântaloniobatos foram obtidos em um espectrofotômetro *UV-vis Varian Cary 100* varrendo na região de 250 a 800 nm em

Reflectância Difusa. Partindo dos dados obtidos utilizou-se o modelo de *Tauc, Davis e Mott* (Equação 2.4 e 2.5), corrigido pela função de *Kubelka-Munk*, que correlaciona o coeficiente de absorção (A), com o coeficiente de espalhamento (s), ocorrido pelo processo de reflectância difusa, para interpretar o espectro UV/Visível e obter o valor do *band gap* expresso em eV. As análises foram realizadas no ISCR, na *Université de Rennes 1*, França.

$$(h\nu F(R_{\infty}))^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.4)$$

$$(F(R_{\infty}) = k/s) \quad (2.5)$$

Onde:

h = Constante de Plank;

v = Frequência Vibracional;

F(R<sub>∞</sub>) = Função de Kubelka-Munk;

E<sub>g</sub> = “*Band gap*” (eV);

k = Coeficiente de Absorção;

s = Coeficiente de Dispersão;

A = Coeficiente de Absorção;

n = 1/2 admitindo uma transição (*band gap*) direta permitida.

As análises termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança *SDT2960 Simultaneous DSC-TGA* da *TA Instruments*, em atmosfera de 100 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético. Nesta análise, foi utilizado cadinho de alumina, razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, massa da amostra de 10,0 ± 0,5 mg, em intervalo de 25 a 1000 °C. As amostras foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (Lanano), IFPB.

As medidas de EDS foram realizadas em um espectrofotômetro acoplado ao MEV de modelo *JEOL JSM 7100 F EDS EBSD Oxford*. A quantificação dos elementos foi realizada utilizando padrão interno do equipamento. As amostras foram prensadas a 5 kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>. As análises foram realizadas no *Institut des Sciences Chimiques - CMEBA – Rennes - França*.

Para a determinação da área superficial, inicialmente, as amostras foram tratadas a 523 K, por 2 horas, com fluxo de N<sub>2</sub> gasoso, em um sistema *BelprepII*, para eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. As isotermas de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 77 K foram determinadas em um analisador *BELSORPII*, ambos da *MicrotacBEL Corp*. A área superficial foi determinada

utilizando o modelo de BET. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (Lanano), IFPB.

As caracterizações microestruturais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (*FE-SEM, Jeol 6301-F*), operado a baixa voltagem (tipicamente 7-9 kV) a fim de limitar os efeitos de carga e para atingir alta resolução sem a necessidade de metalização das amostras. As imagens de MEV foram realizadas no *Institut des Sciences Chimiques- CMEBA – Rennes - França*.

## 2.5 Resultados e Discussão

O  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  e o  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  foram inicialmente sintetizados no NPE-LACOM, utilizando a metodologia proposta por da Silva Maia et al. (2016) e Geselbracht et al. (2011). Em um segundo momento, durante o doutorado-sanduiche na Universidade de Rennes 1, as sínteses foram repetidas para obtenção de uma maior quantidade de massa, garantindo sua reprodutibilidade. O sistema  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  só foi obtido no período de estágio no exterior, por reação de troca iônica utilizando o  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  como precursor. Foi testada a síntese dessa composição de forma direta, por reação no estado sólido, porém não se obteve sucesso. Foram testados diversos parâmetros na obtenção desses tantaloniobatos lamelares destacando-se a quantidade de excesso de carbonato de potássio, a lavagem do material após a reação e a temperatura de calcinação, como mostrado no (Anexo – Tabela 17). A avaliação preliminar da metodologia utilizada foi feita por difração de raios-X.

### 2.5.1 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 2.2, são mostrados os difratogramas do  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) obtidos por reação de estado sólido e troca iônica, todos eles com fase DJ.

Os planos de difração foram indexados pelas cartas ICDD 01-070-5809 ( $C_{mcm}$  -  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ) e 01-089-8542 ( $C_{222}$  -  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ), ambas pertencendo ao sistema ortorrômbico, uma vez que não há cartas para as soluções sólidas. Todas as posições de pico de difração e intensidades relativas estão em concordância com as cartas, indicando que os pós obtidos estão organizados a longo alcance e que há presença de fase secundária de  $\text{KNbO}_3$  (ICDD 32-822). Pode-se observar que os difratogramas não sofreram uma mudança significativa com a substituição do Nb pelo Ta, indicando que eles apresentam elevada semelhança cristalográfica, uma vez que são isoestruturais.

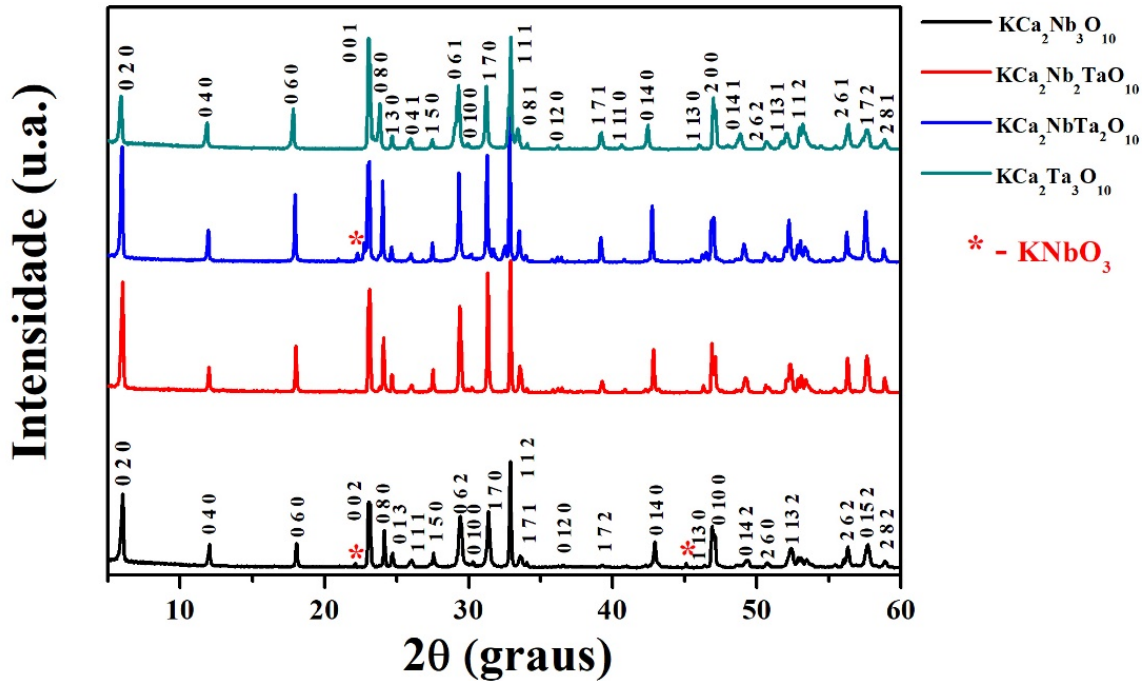


Figura 2.2. Difratogramas de raios-X para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

### 2.5.1.1 Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária

Os parâmetros teóricos e experimentais para a célula unitária ortorrômbica do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) em função do tântalo incorporado na rede estão listados na Tabela 5. Para uma melhor interpretação dos resultados foi usado uma “pseudo célula unitária” para normalizar os valores, em que multiplicou-se o valor do parâmetro  $c$  por 2 para as amostras com maior teor de tântalo e assim poder realizar uma comparação desse sistema. Com isso notou-se que os parâmetros de rede não apresentam mudanças significativas, já que os materiais são isoestruturais. É observada uma leve expansão do volume da célula unitária com a entrada do tântalo na rede ( $\sim 1,7\%$ ). Esta observação é compatível com o fato de ambos os cátions apresentarem raios iônicos semelhantes  $\text{Nb}^{5+}$  ( $0,64 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Ta}^{5+}$  ( $0,69 \text{ \AA}$ ) (SHANNON, 1976) em um sítio hexacoordenado. Para os valores de FWHM e tamanho de cristalito não se pode fazer uma comparação, pois as condições de síntese foram diferentes para cada composição.

**Tabela 5.** Parâmetros de rede para a célula unitária ortorrômbica do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

Parâmetros		$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ <sup>(a)</sup>	$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ <sup>(a)</sup>	$\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ <sup>(b)</sup>	$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ <sup>(b)</sup>
a (Å)	ICDD	3,88	3,88	3,86	3,86
	Experimental	3,86	3,85	3,88	3,86
b (Å)	ICDD	29,5	29,5	29,8	29,8
	Experimental	29,5	29,6	29,5	29,8
c (Å)	ICDD	7,71	7,71	3,85	3,85
	Experimental	7,67	7,68	7,70 (2 x 3,85)	7,72 (2 x 3,86)
Volume (Å <sup>3</sup> )	ICDD	883,2	883,2	886,8	886,8
	Experimental	873	875	881	888
FWHM (°)	Experimental	0,14	0,16	0,15	0,13
$\bar{t}$ (nm)	Experimental	109,5	77,6	92,6	168,9

<sup>(a)</sup> Indexado pela ICDD 01-070-5809, <sup>(b)</sup> Indexado pela ICDD 01-089-8542

### 2.5.1.2 Avaliação da composição química

Para avaliar a composição química do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ), que apresenta fase DJ, foi realizada a análise de EDS (Anexo - Figura 7.1), a qual permite quantificar os elementos presentes na composição dos materiais.

A Tabela 6 apresenta as composições químicas das amostras sintetizadas e, a partir desses resultados, pode-se observar que as fórmulas químicas estão de acordo com as fórmulas esperadas, respeitando a fase DJ. Observou-se que, para o sistema de  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , ainda há céσιο na sua composição, indicando que a substituição do  $\text{Cs}^+$  pelo  $\text{K}^+$  na síntese de troca iônica não foi completa.

**Tabela 6.** Composição química do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

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

### 2.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Na Figura 2.3 são apresentados os espectros vibracionais de infravermelho do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ). Para as composições que têm  $x = 0$  e  $x = 1$ , observa-se que os espectros são bem semelhantes e as bandas na região de  $923$  e  $770\text{ cm}^{-1}$  correspondem às ligações curtas Nb-O presente nos OAD, com isso observou-se que uma maior quantidade de nióbio gerou uma menor definição nas bandas dos espectros. A banda em  $602\text{ cm}^{-1}$  é referente aos octaedros que compartilham as arestas e são os OLD (YIM et al., 2015). Para as composições  $x = 2$  e  $x = 3$ , que são as amostras com maior teor de tântalo, é possível perceber uma certa modificação nos espectros, bem como o surgimento de outras bandas. Entre  $925$ - $820\text{ cm}^{-1}$  as bandas são referentes ao modo de vibração dos octaedros de  $\text{TaO}_6$  e entre  $793$  a  $574\text{ cm}^{-1}$  são em relação às ligações Ta-O-Ta e Ta-O que surgem com a entrada de tântalo na rede (BOYD; ZHANG, 2001; CHENNAKESAVULU; REDDY, 2015; RAO et al., 2018).

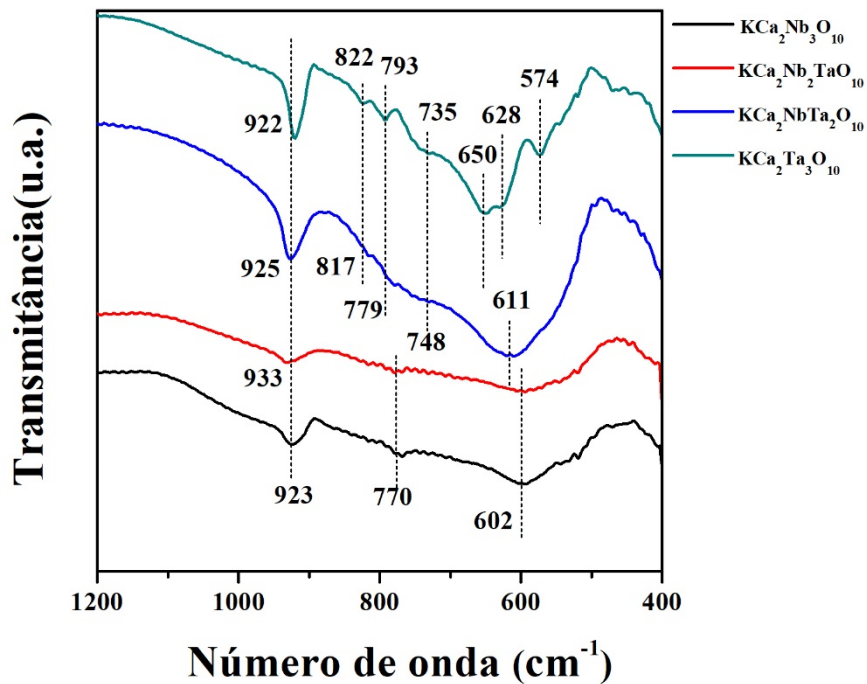


Figura 2.3. Espectros vibracionais na região do infravermelho do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

### 2.5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite avaliar a estrutura local a curto alcance dos materiais conforme as possíveis modificações na estrutura. A Figura 2.4 mostra os espectros Raman do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

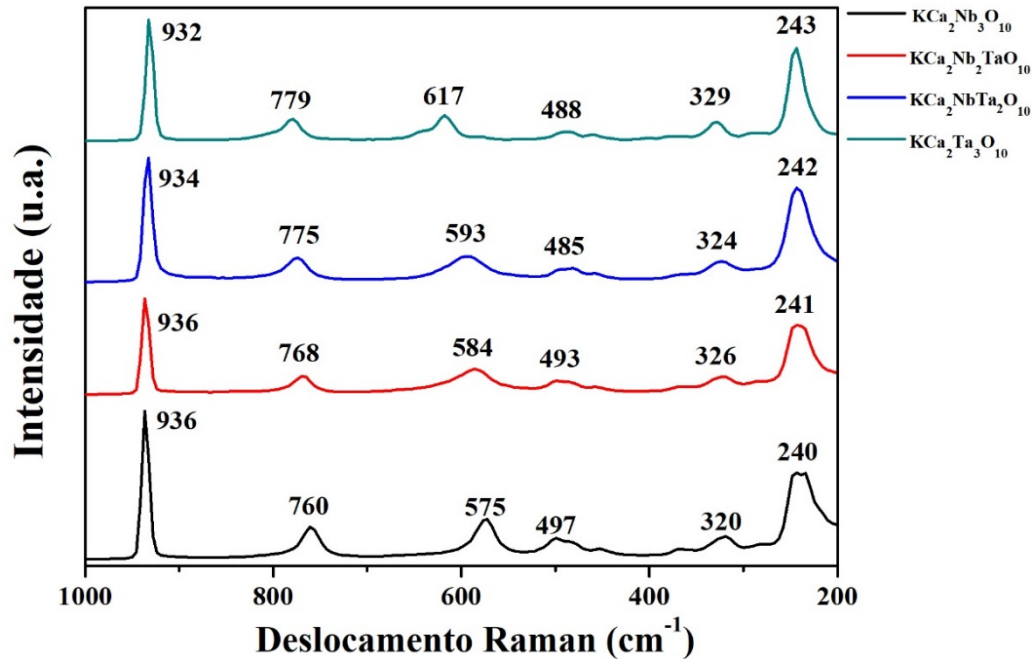


Figura 2.4. Espectros Raman do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

Shiguihara (2010) observou a ocorrência de bandas entre  $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  que são correspondentes às vibrações simétricas e antissimétricas das ligações M-O ( $M = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ ), atribuídas aos octaedros levemente distorcidos (OLD). Na região entre  $1000\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ , as bandas são características dos octaedros altamente distorcidos (OAD), apresentando estiramento simétrico das ligações M-O mais curtas. Já na região abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ , as bandas são modos de estiramento e flexão referentes aos octaedros externos da estrutura.

Os materiais sintetizados, de fase DJ, apresentaram espectros bem semelhantes. A banda em torno de  $930\text{ cm}^{-1}$  está associada à alta distorção dos octaedros ( $\text{MO}_6$ ,  $M = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ ) e é originada de estiramento simétrico da ligação terminal M-O. Já as bandas em torno de  $750$  e  $570\text{ cm}^{-1}$  são, respectivamente, atribuídas aos octaedros ( $\text{MO}_6$ ) centrais fracamente distorcidos e externo altamente distorcido na estrutura da perovskita lamelar. Observou-se para essas bandas um alto deslocamento foi provocado pela inserção do tântalo na estrutura.

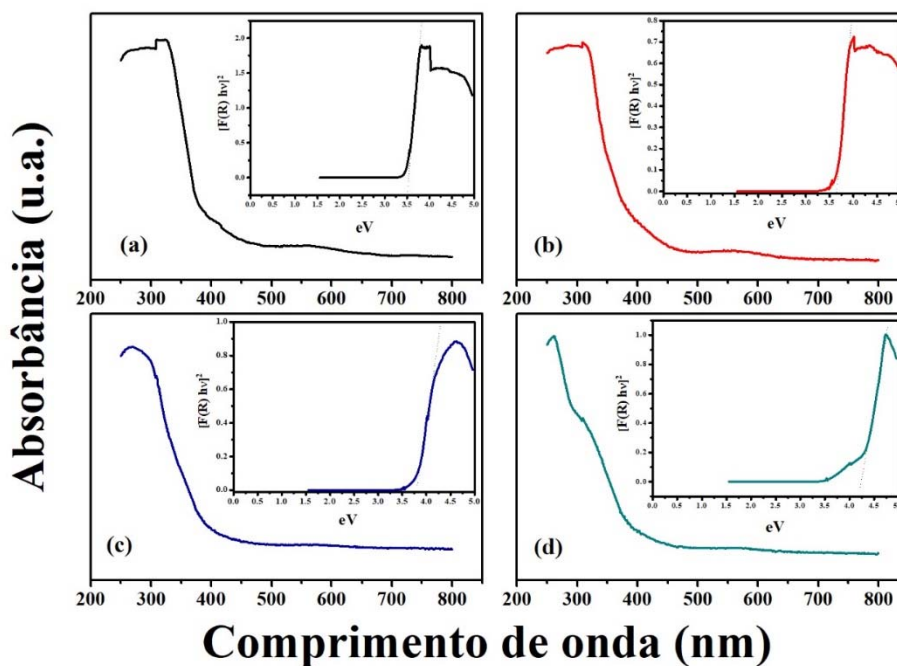
A banda em torno de  $495\text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos octaedros externos; em  $320\text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo de estiramento (M-O) e em  $240\text{ cm}^{-1}$  é indicativa do modo de flexão M-O-



M. Observou-se que essas vibrações quase não sofreram variações significativas com a entrada de tântalo na rede (BYEON; NAM, 2000; JEHNG; WACHS, 1991; MAEDA, K. et al., 2014).

### 2.5.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de UV-vis por reflectância difusa são mostrados na Figura 2.5 e, a partir das curvas de absorção, foram calculados os valores do *band gap* para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ), utilizando o método descrito por Nobbs (1985). Os valores de *band gap* direto para os materiais sintetizados estão descritos na Tabela 7.



**Figura 2.5.** Espectros de absorbância na região do Ultravioleta-visível e a inserção do cálculo de *band gap* por Kubelka-Munk, (a)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c)  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e (d)  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .

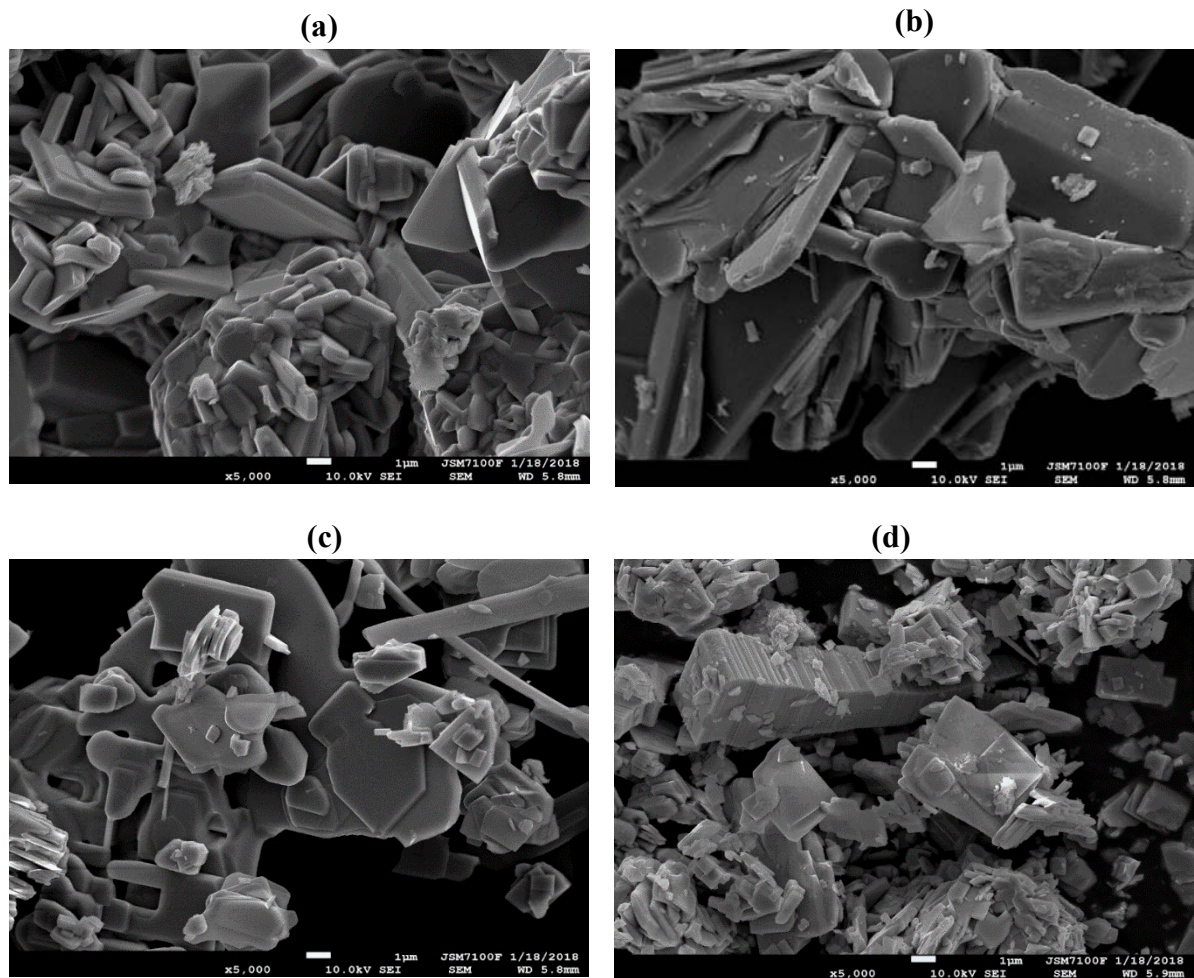
Os espectros de reflectância difusa dos materiais exibiram uma absorção em torno de 300 nm e não apresentaram diferenças significativas entre si, conforme mostrado na Figura 2.5. Já os valores *band gap* variaram de 3,5 eV a 4,2 eV com a entrada do tântalo na estrutura, que pode provocar um aumento do nível energético da banda de condução levando a uma deslocalização de energia de excitação. (MAEDA, KAZUHIKO; EGUCHI, MIHARU; OSHIMA, TAKAYOSHI, 2014; WEI, YUELIN et al., 2014).

**Tabela 7.** Valores de *band gap* para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

Amostra	Band Gap (eV)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	3,5
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	3,6
$\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	3,8
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	4,2

### 2.5.5 Avaliação Morfológica e Superficial

A avaliação morfológica do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) é apresentada na Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Micrografias eletrônicas de varredura para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ), (a)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c)  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e (d)  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .

É observado que a morfologia das perovskitas lamelares é preservada e as grandes superfícies são atribuídas ao plano (0 1 0), conforme observado por da Silva Maia et al. (2016).

A reação por estado sólido pode ter originado um agregado de placas lamelares irregulares para o  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ . Já o  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  apresentou placas menores, por vezes aglomeradas.

As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, para os materiais são mostradas na Figura 2.7. O perfil das isotermas é considerado como do tipo 3, sendo característico de sólido não-poroso. Observou-se que as quantidades adsorvidas foram muito baixas para todas as amostras, levando a valores de área superficial de BET menores que  $10 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ , esses valores podem ser esperados, já que o método de síntese por estado sólido provoca baixos resultados de área superficial.

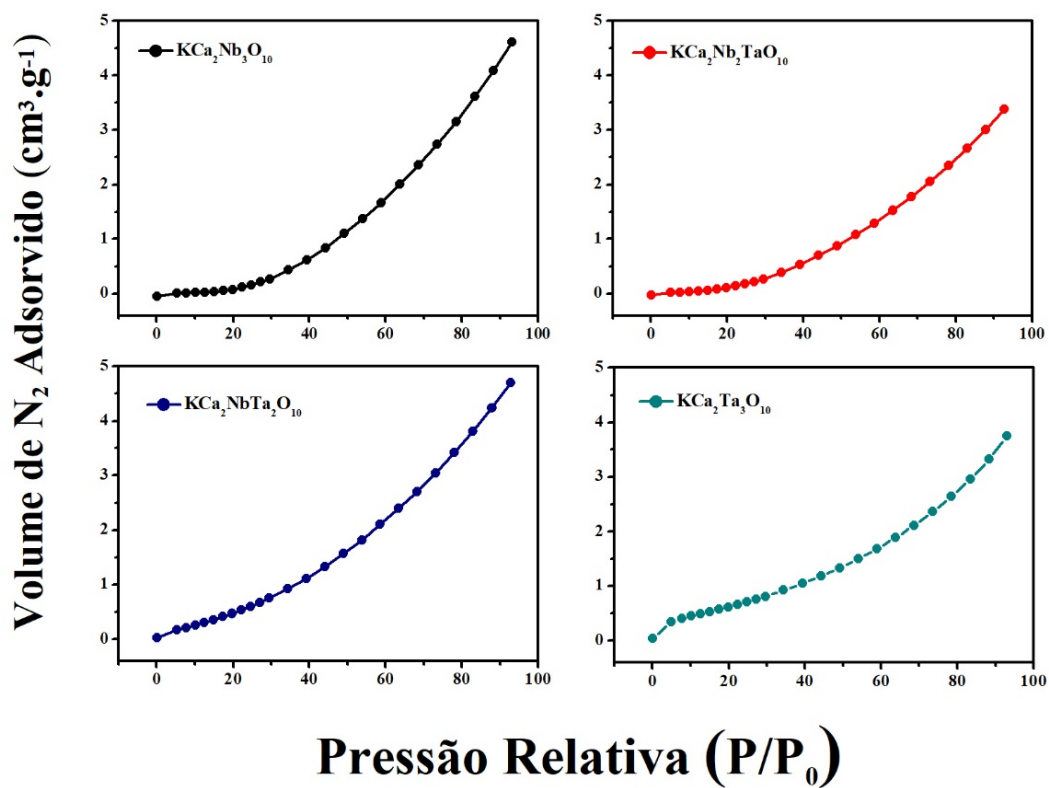


Figura 2.7. Isotermas de adsorção referentes ao sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

## 2.6 Conclusão

No presente trabalho o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) foi obtido com sucesso por reação do estado sólido e troca iônica. A entrada do tântalo na estrutura não modificou o perfil dos difratogramas, porém há um leve deslocamento dos picos para o plano de maior intensidade, já que os materiais são isoestruturais, estando cristalino e organizado a longo alcance. Os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e volume de célula unitária não apresentaram grandes desvios em comparação com os parâmetros encontrados nas fichas ICDD.

As análises de EDS confirmam de maneira quantitativa a composição química para a fase DJ em cada material, além de observar 20% de Cs para a amostra de  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , mostrando que a troca iônica não foi totalmente efetiva. As análises de IV e Raman confirmaram organização a curto alcance, evidenciando a região dos OAD e dos OLD. Nos espectros de UV-Vis foram observados aumento dos valores de *band gap*, com a entrada do tântalo na estrutura, variando de 3,2 a 4,2 eV.

A morfologia em camada é preservada para os tantalonibatos, com placas atribuídas ao plano (0 1 0). A reação por estado sólido pode ter originado um agregado de placas lamelares irregulares para o  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ . Já o  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  apresentou placas menores, por vezes aglomeradas. Os valores de área superficial não foram significativos ( $S_{BET} < 10$ ), os quais estão em acordo com o método de síntese por estado sólido que provoca esses resultados baixos.

## Capítulo 3:

Modificações topoquímicas do sistema



### 3 Objetivos

#### 3.1 Objetivo Geral

- Avaliar a interconversão dos tantalonibatos lamelares, com fase Dion-Jacobson, em oxinitretos, com fase Ruddlesden-Popper, através da reação de nitretação por amonólise. Além disso, estudar as condições de protonação e esfoliação dos óxidos puros.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Obter os oxinitretos, a partir dos óxidos puros, através da reação de nitretação por amonólise;
- Obter as formas protonadas para os óxidos puros, através de troca iônica;
- Realizar as reações de esfoliação para os óxidos puros protonados, utilizando TBAOH como agente de expansão e avaliar a formação de nanofolhas;
- Avaliar se a substituição do Nb pelo Ta altera o processo de protonação e esfoliação.

#### 3.3 Metodologia

Os tantalonibatos lamelares,  $KCa_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ), sintetizados e otimizados no Capítulo 2, foram submetidos à reação de nitretação por amonólise, reação de troca iônica para gerar suas fases protonadas e reação de esfoliação para possível obtenção de nanofolhas.

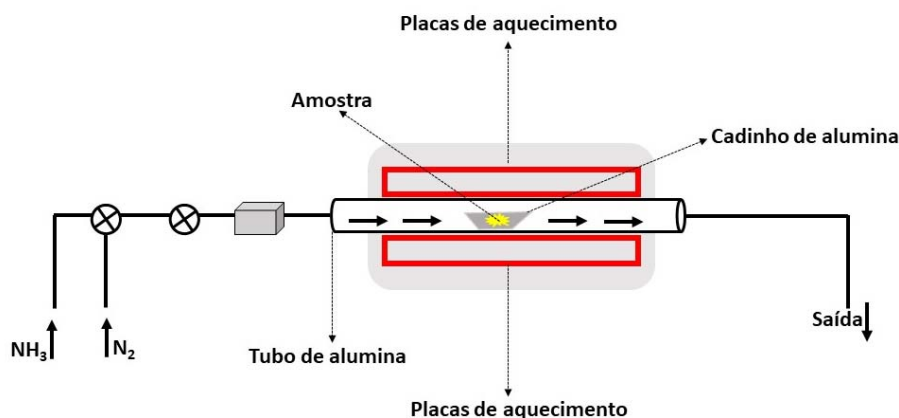
##### 3.3.1 Síntese dos oxinitretos lamelares

A nitretação dos óxidos puros por amonólise foi realizada a partir das seguintes condições: 500 mg dos óxidos puros e excesso estequiométrico de 20 mol% de  $K_2CO_3$  sob fluxo de  $NH_3$  e  $N_2$ , em aproximadamente  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  e  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ , respectivamente foram aquecidos a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , até a temperatura final de  $700^\circ\text{C}$  (DA SILVA MAIA et al., 2016). Os materiais foram macerados em almofariz de ágata, com isopropanol, por três vezes e secos em estufa a  $80^\circ\text{C}$ . O tempo de nitretação foi avaliado para cada óxido puro sintetizado, conforme apresentado na Tabela 8.

**Tabela 8.** Diferentes tempos das reações de nitretação para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ )

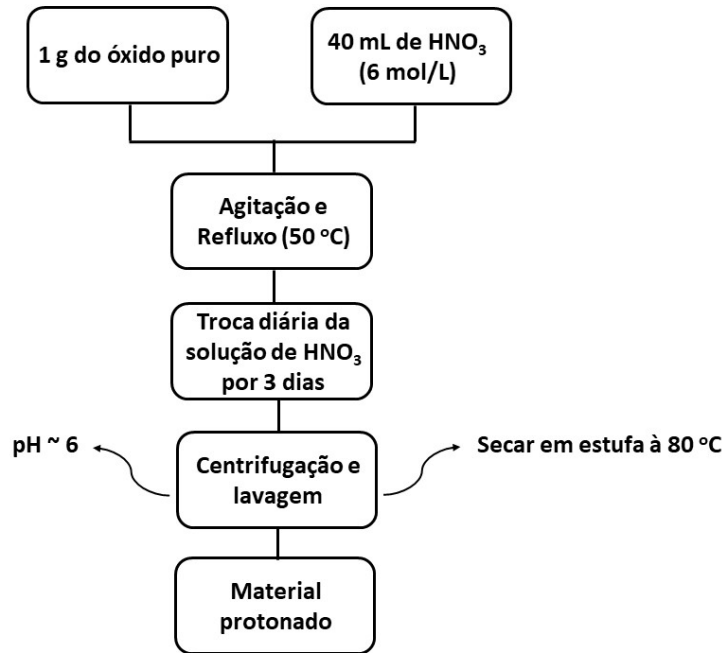
Óxido Puro	Oxinitretos	Tempo de reação de nitretação
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_9\text{N}$	0.5, 1, 2, 5 e 10 horas
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_9\text{N}$	1, 2 e 3 horas
$\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{NbTa}_2\text{O}_9\text{N}$	1, 2 e 3 horas
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_9\text{N}$	2 horas

A nitretação do  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  foi realizada de forma diferente, pois como mencionado no Capítulo 2, a obtenção desse óxido puro foi através de reação de troca iônica. A nitretação foi feita utilizando o  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  e a quantidade estequiométrica de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para a substituição completa do césio, acrescida de excesso de 20%, na temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . As reações de nitretação foram realizadas em parceria com os laboratórios do ISCR (*Institute de Sciences Chimiques de Rennes – Université de Rennes I*, França), em período de doutorado sanduíche. A Figura 3.1 apresenta o sistema utilizado para obtenção dos oxinitretos.


**Figura 3.1.** Esquema do reator utilizado para a realização das reações de nitretação.

### 3.3.2 Reação de Protonação

Para obtenção da fase protonada dos óxidos puros foi usada massa de 1 g para cada material e suspensos em 40 mL de uma solução  $6\text{ mol.L}^{-1}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), mantida sob agitação e aquecimento em  $50^\circ\text{C}$  no sistema de refluxo. O procedimento exigiu a troca diária da solução de ácido por três dias. A suspensão foi centrifugada, de modo a isolar o sólido, que em seguida foi lavado com água destilada até atingir o pH neutro. O material foi seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$  e posteriormente caracterizado. A Figura 3.2 apresenta de forma esquemática o procedimento de protonação dos tantaloniobatos lamelares.



**Figura 3.2.** Fluxograma otimizado para a reação de protonação.

### 3.3.3 Reação de Esfoliação

Para obtenção da fase esfoliada dos óxidos puros, partiu-se de uma amostra de 0,2 g do material protonado puro de fase DJ, 0,25 mL de solução aquosa de 40% em massa de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) e 50 mL de água destilada. O volume utilizado foi determinado através da razão 1(material protonado):1(TBAOH). A esfoliação foi realizada conforme condições mencionadas na literatura (EBINA et al., 2002).

A reação foi realizada em temperatura ambiente, sob agitação magnética em balão de polipropileno (Uma vez que testes preliminares indicaram ataque da solução ao vidro e contaminação de sódio e silício), durante 7 dias. Após o fim da reação o sistema ficou em repouso por 24 horas, para a decantação do material sólido que não reagiu. Observou-se o aparecimento de duas fases: uma sólida que ficou decantada no fundo do balão e uma solução coloidal (Figura 3.3). A suspensão coloidal foi colocada em frascos de vidro transparente e submetidos ao teste do efeito Tyndall. Os sólidos decantados foram secos em estufa a 80°C e submetido a caracterizações (DRX e IV).



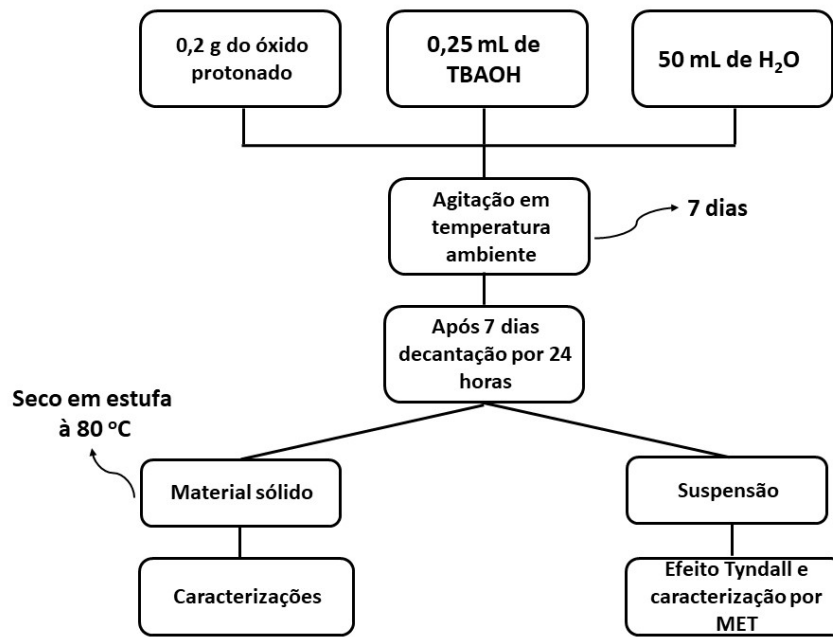


Figura 3.3. Fluxograma otimizado para a reação de esfoliação.

### 3.4 Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização empregadas nesse Capítulo são as mesmas descritas no Capítulo 2, além da análise elementar de Nitrogênio e Oxigênio e a microscopia Eletrônica de Transmissão.

As análises elementares de nitrogênio foram fundamentais para quantificar a inserção deste nas estruturas RP dos oxinitretos. Para isso, usou-se analisador *LECO TC-600*, com método de fusão com gás inerte e padrão interno da *LECO*, de  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . As análises foram realizadas no *ISCR*, na *Université de Rennes 1*, França.

As caracterizações por MET foram realizadas após o procedimento de esfoliação, na suspensão coloidal, a fim de verificar a presença de nanofolhas. As imagens de MET bem como a difração de elétrons foram obtidas em um microscópio *Philips CM200 de 200 kV* e um *Jeol 2019* também de *200 kV*. As análises foram realizadas no *ISCR*, na *Université de Rennes 1*, França.

### 3.5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das modificações químicas que foram realizadas nos óxidos puros. Toda a otimização para a nitretação, protonação e esfoliação foi realizada durante o estágio de doutorado sanduíche, na Universidade de Rennes 1. De acordo com o procedimento proposto por da Silva Maia et al. (2016), os oxinitretos com fase RP foram obtidos, variando o tempo de reação. Já as reações de protonação e esfoliação foram realizadas utilizando o metodologia descrita por Ebina et al. (2002). A avaliação preliminar da metodologia utilizada foi feita por difração de raios-X.

#### 3.5.1 Caracterização dos oxinitretos lamelares

Após a reação de nitretação por amonólise, os óxidos puros de coloração branca para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) produziram um pó com tonalidade de amarelo que variou com o teor de tântalo na amostra (Figura 3.4). A diferença de coloração, entre os oxinitretos, está relacionada com a quantidade de tântalo na estrutura: quanto maior é o teor, mais claro foi o composto produzido. A estabilidade destes materiais ficou evidenciada uma vez que os mesmos foram expostos ao ambiente e após algum tempo mantiveram suas cores inalteradas.

Os materiais nitretados foram denominados  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{N}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{N}$ ,  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{N}$  e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{N}$ . A Figura 3.4 apresenta os três primeiros oxinitretos.

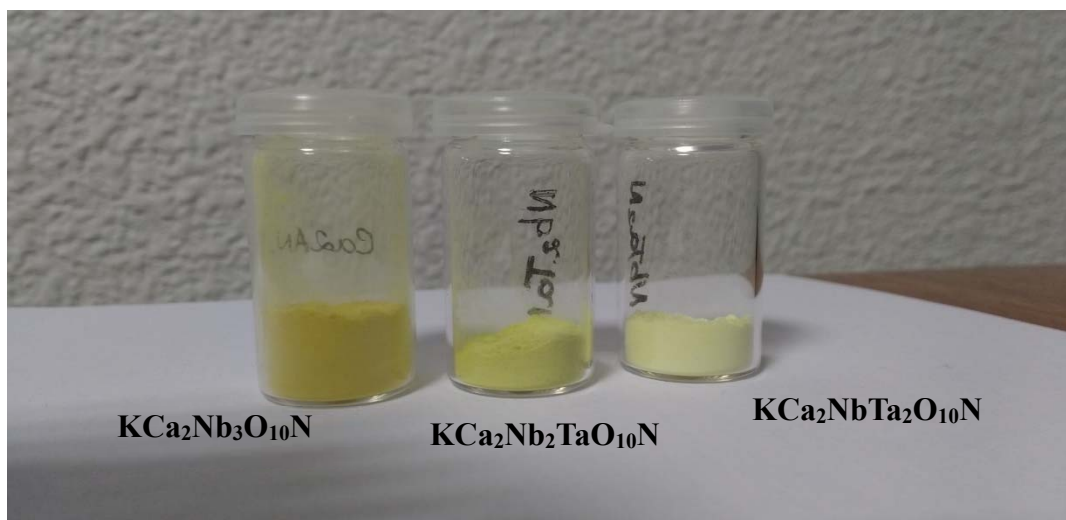
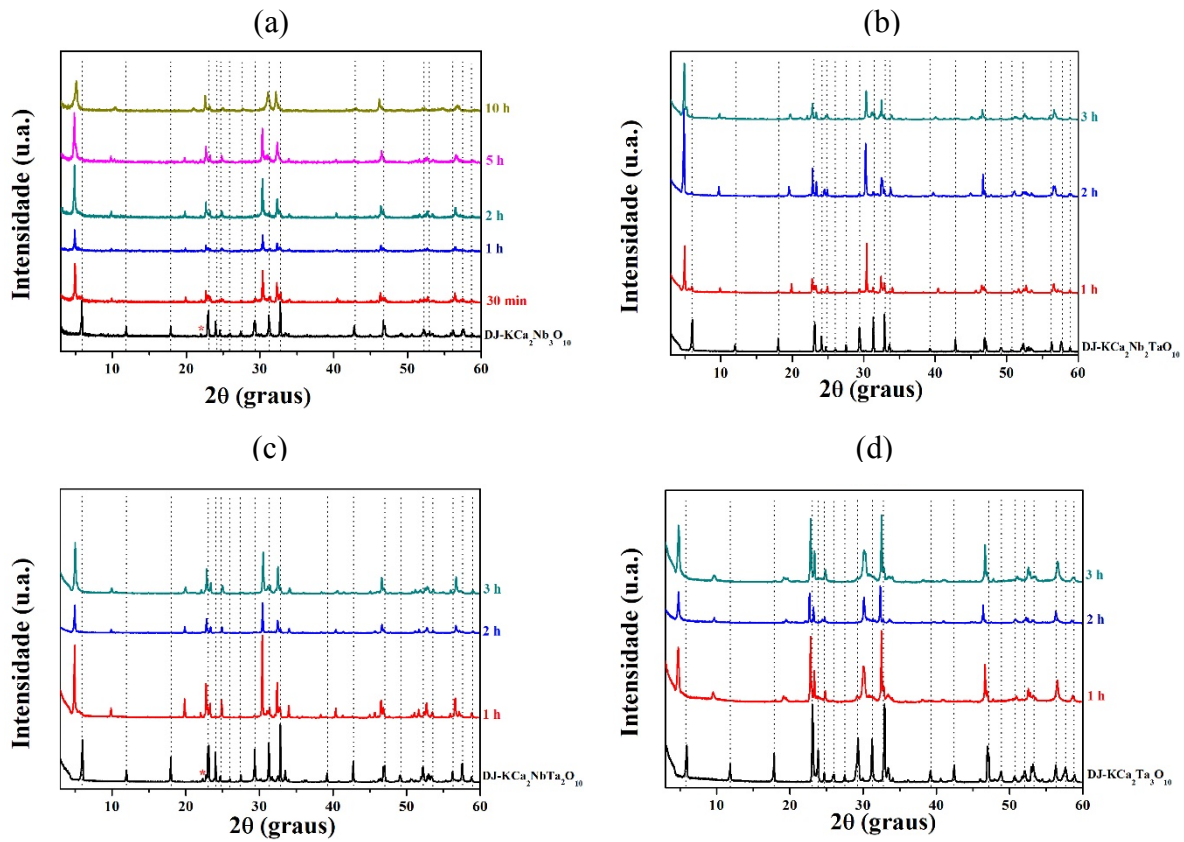


Figura 3.4. Fotografia referente das amostras após as reações de nitretação.

A seguir serão apresentados os resultados das diferentes técnicas na caracterização dos oxinitretos.

### 3.5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para otimizar o tempo de nitretação e observar as alterações da fase nos oxinitretos lamelares quando há essa dopagem por nitrogênio na estrutura do cristal, como mostrado na Figura 3.5.

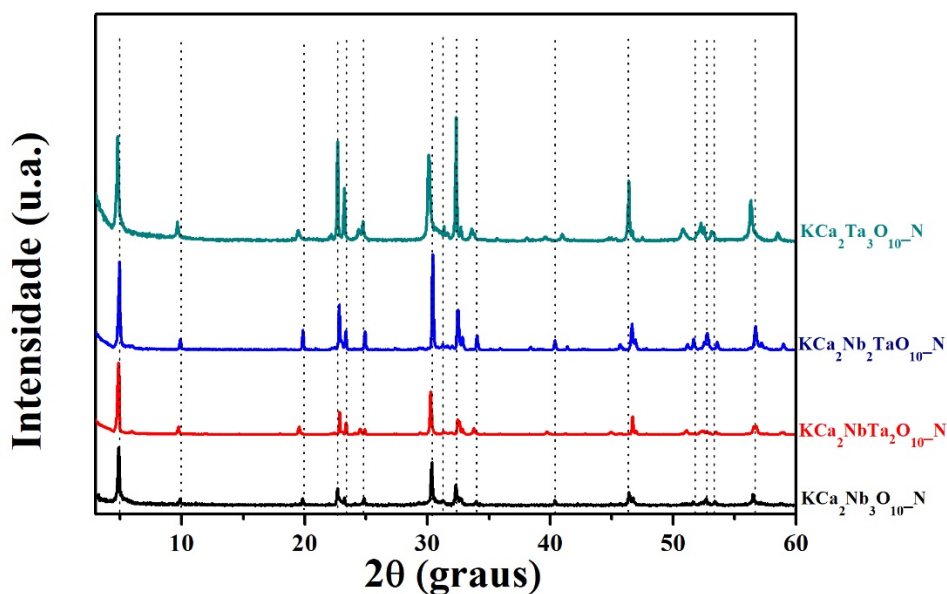


**Figura 3.5.** Difratogramas em diferentes tempos de nitretação para as amostras  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-N}$  (a),  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{-N}$  (b),  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{-N}$  (c) e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$  (d). Em cada figura os principais picos da fase DJ estão marcados através de linha pontilhada, \* fase secundária de  $\text{KNbO}_3$  e os que não estão marcados são referentes a fase RP.

Após o estudo de otimização, foi observado que o tempo de 2 horas seria ideal para interconversão da fase DJ em RP, apesar de não existir carta cristalográfica para esses compostos, essa mudança é evidenciada na variação referente aos planos  $(0\ 2\ 0)$  e  $(0\ 4\ 0)$ , em que os valores de  $2\theta$  são observados em ângulos menores. Além de que, no tempo proposto, os

difratogramas apresentaram uma melhor definição dos picos, bem como a quase inexistência de fase secundária, que pode se formar durante o processo de amonólise.

A Figura 3.6 apresenta a comparação de todos os oxinitretos lamelares sintetizados, com 2 horas de reação, indicando o mesmo perfil de difratogramas. O valor de  $2\theta$ , em torno de  $5^\circ$ , que se desloca para ângulos menores caracteriza, a interconversão para a fase RP. Foi calculada a variação da distância interlamelar e observou-se uma mudança de 18,2 para 18,4 Å, de acordo com o aumento de tântalo na estrutura, não modificando a estrutura cristalina e apresentando organização a longo alcance.



**Figura 3.6.** Difratogramas no tempo de 2 horas para o sistema  $K_{1+x}Ca_2Nb_{(3-y)}Ta_yO_{(10-x)}N_x$ . Na figura é identificado os principais picos da fase RP estando marcado através de linha pontilhada.

### 3.5.1.1.1 Avaliação da composição química dos oxinitretos

Para avaliar a composição química dos materiais nitretados no sistema  $K_{1+x}Ca_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10-y}N_y$  foi realizada a análise de EDS (Anexo - Figura 7.2), em que os elementos K (potássio), Ca (cálcio), Nb (nióbio) e Ta (tântalo) foram facilmente identificados. O N (nitrogênio) foi quantificado por análise elemental de nitrogênio (LECO). Já a possibilidade de existências de moléculas de água de hidratação foi avaliada através de análise termogravimétrica (TG), como mostrado no (Anexo - Figura 7.4).

Os resultados de EDS comprovaram a relação molar entre o Ca, o Nb/Ta e o K, considerando-se a entrada de nitrogênio na estrutura, de forma substitucional ao oxigênio, a partir de uma conversão topoquímica parcial da fase DJ para a fase RP, conforme as composições apresentadas na Tabela 9.

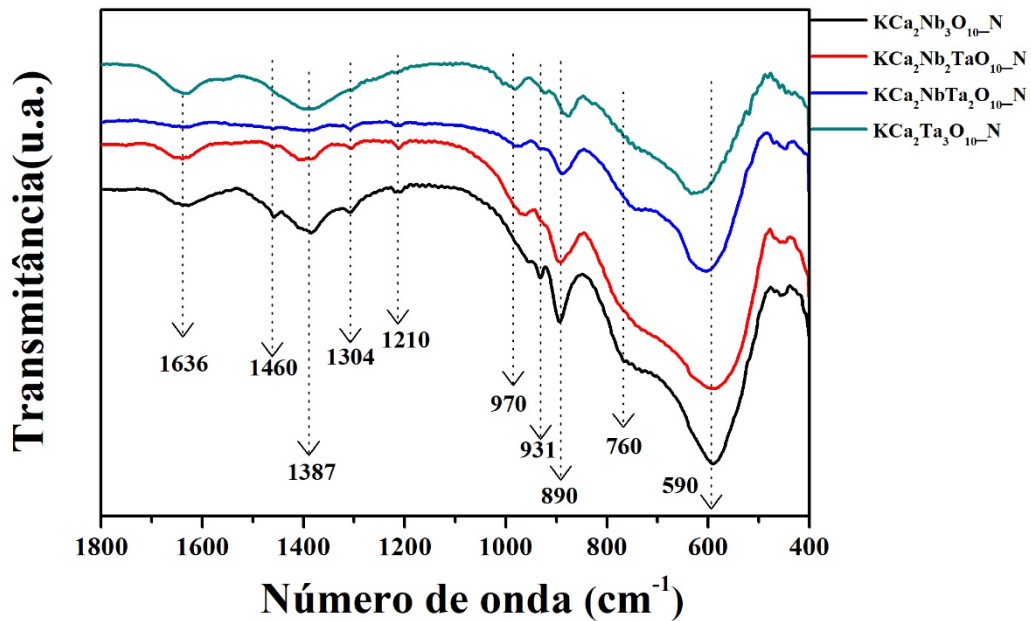
**Tabela 9.** Composição química calculada para o sistema  $K_{1+x}Ca_2Nb_{(3-y)}Ta_yO_{(10-x)}N_x$ .

% H <sub>2</sub> O	% N	Mols de H <sub>2</sub> O	Mols de N	Mols de K	Composição Química calculada
3,25	1,26	1,1	0,5	1,5	$K_{1,5}Ca_2Nb_3O_{9,5}N_{0,5} \cdot 1,1H_2O$
3,49	0,95	1,3	0,5	1,5	$K_{1,5}Ca_2Nb_2TaO_{9,5}N_{0,5} \cdot 1,3H_2O$
2,25	0,68	1	0,4	1,4	$K_{1,4}Ca_2NbTa_2O_{9,6}N_{0,4} \cdot 1H_2O$
5,34	1,04	2	0,6	1,3	$K_{1,3}Cs_{0,3}Ca_2Ta_3O_{9,4}N_{0,6} \cdot 2H_2O^*$

\*A reação de nitratação para esse material foi a partir do  $CsCa_2Ta_3O_{10}$  em que a proporção molar para uma possível substituição completa foi de 1 mol de Cs para 1,2 mol  $K_2CO_3$ .

### 3.5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho são mostrados na Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Espectros vibracionais na região do infravermelho para o sistema  $K_{1+x}Ca_2Nb_{(3-y)}Ta_yO_{(10-x)}N_x$ .

Destaca-se o fato de que os oxinitretos apresentam uma banda em torno de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , como sendo uma associação dos sinais referente ao estiramento N-H (GAO; GIORDANO;

ANTONIETTI, 2011), com a deformação angular de moléculas de água (ZHANG et al., 2013). Por outro lado, o conjunto de bandas entre 1400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  é associado ao estiramento de ligações NO, provenientes do processo de nitretação, conforme a literatura (CHEN et al., 2005).

O aparecimento de novas bandas nesta faixa é um indicativo do processo de nitretação, pois leva a formação de uma estrutura diferente quando comparada a fase DJ. Não é possível afirmar-se que a entrada do nitrogênio é intersticial ou substitucional (SOARES et al., 2011) em relação ao oxigênio, sendo necessária maior caracterização para tal. As demais bandas do espectro se assemelham às dos óxidos puros, já discutidos anteriormente.

### 3.5.1.3 Espectroscopia Raman

As análises dos espectros Raman (Figura 3.8) mostraram que a inserção do nitrogênio leva a formação de uma fase RP, o que faz alterar diretamente a banda em torno de 900  $\text{cm}^{-1}$ , a qual está relacionada aos OAD, com isso, percebe-se a diminuição da intensidade da banda em 932  $\text{cm}^{-1}$  que é referente às vibrações de alongamento atribuídas às ligações terminais M-O (M = Nb ou Ta) que são provenientes da estrutura DJ (KOITO et al., 2017; KULISCHOW; LADASIU; MARSCHALL, 2017).

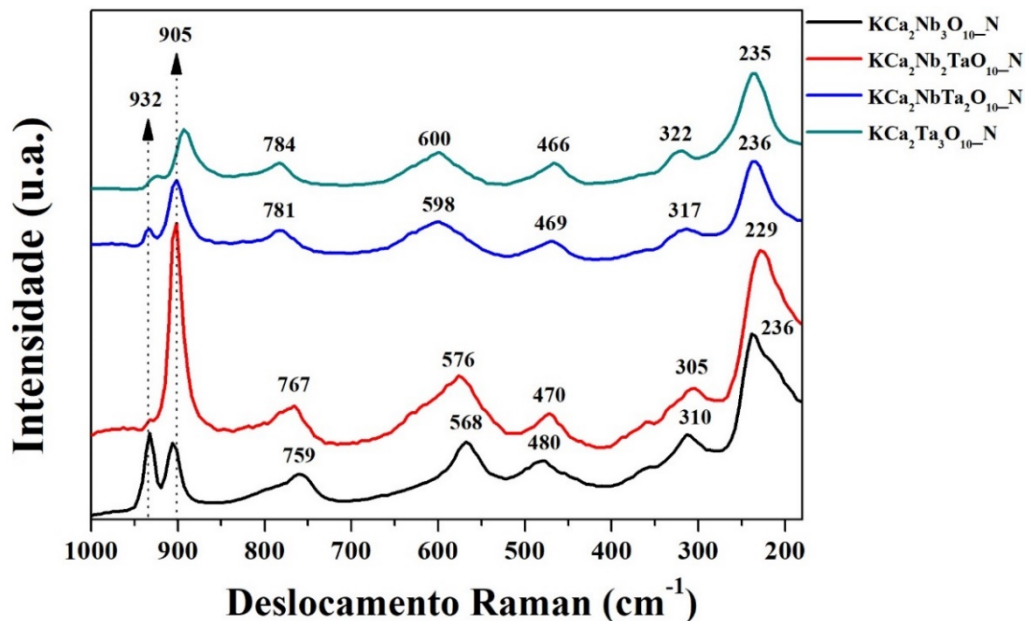
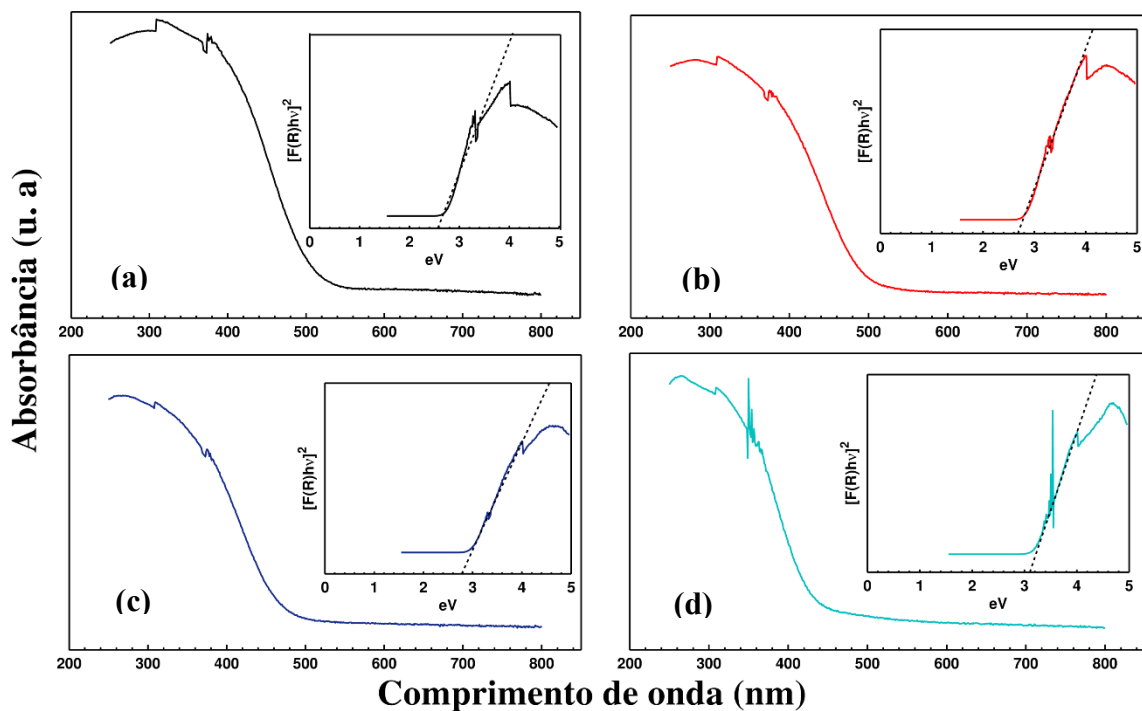


Figura 3.8. Espectros Raman para o sistema  $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ .

O aparecimento da banda em  $905\text{ cm}^{-1}$  pode estar associado à estrutura RP e é observado um deslocamento para valores menores na amostra com maior teor de tântalo. As bandas na região em torno de  $570\text{ cm}^{-1}$  e  $495\text{ cm}^{-1}$  que são associadas aos octaedros externos é notado que há um deslocamento para menores valores, já na região de  $300$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  foi observado um aumento dos valores de deslocamento Raman quando comparados aos óxidos puros (Anexo 6).

### 3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

As análises dos espectros na região do UV-Vis mostram uma banda de absorção abaixo de  $500\text{ nm}$ , sendo atribuída à excitação do orbital N 2p para o orbital Nb 4d ou Ta 5d (IDA et al., 2013), como mostrado na Figura 3.9. É observado também que a substituição do Nb pelo Ta provoca *blue shift*.



**Figura 3.9.** Espectros de absorbância na região do Ultravioleta-visível e a inserção do cálculo de *band gap* por Kulbeka-Munk, (a)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ , (b)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{-N}$ , (c)  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{-N}$  e (d)  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ .

Por outro lado, a nitretação leva à inserção de estados 2p(N) acima dos estados 2p(O) no topo da banda de valência (CHEVIRÉ; TESSIER; MARCHAND, 2006). Como consequência, esse processo leva a uma mudança de coloração nos pós obtidos (conforme mencionado

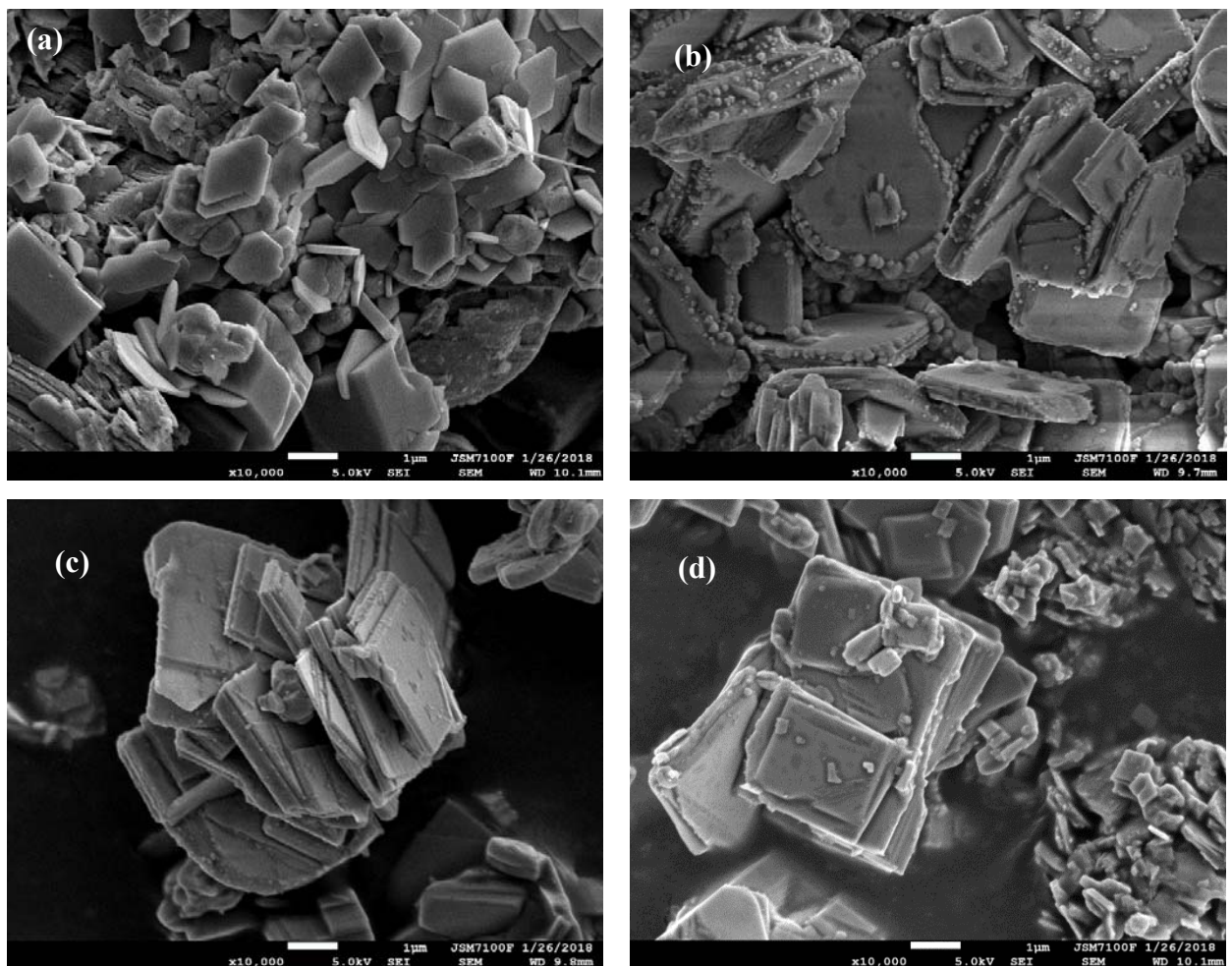
anteriormente), bem como, uma modificação significativa dos gaps, os quais passaram da região de excitação do UV para o visível, como observado na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores de *band gap* para o sistema  $K_{1+x}Ca_2Nb_{(3-y)}Ta_yO_{(10-x)}N_x$ .

Amostra	Band-Gap (eV)
$KCa_2Nb_3O_{10}N$	2,4
$KCa_2Nb_2TaO_{10}N$	2,7
$KCa_2NbTa_2O_{10}N$	2,9
$KCa_2Ta_3O_{10}N$	3,0

### 3.5.2.1 Avaliação morfológica e superficial

Os resultados de MEV comprovam que o processo de nitretação não alterou a morfologia dos materiais, sendo que o aspecto de placas é mantida, como é observado na Figura 3.10.



**Figura 3.10.** Micrografias eletrônicas de varredura para o sistema  $K_{1+x}Ca_2Nb_{(3-y)}Ta_yO_{(10-x)}N_x$ , (a)  $KCa_2Nb_3O_{10}N$ , (b)  $KCa_2Nb_2TaO_{10}N$ , (c)  $KCa_2NbTa_2O_{10}N$  e (d)  $KCa_2Ta_3O_{10}N$ .



As isotermas de adsorção de  $N_2$  a 77 K, para os oxinitretos são mostradas na Figura 3.11. O perfil das isotermas é considerado como do tipo 3, sendo característico de sólido não-poroso. Observou-se que as quantidades adsorvidas foram muito baixas para todas as amostras e levaram a valores de área superficial de BET menores que  $10 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ . Este resultado, quando comparado ao dos óxidos puros, não indicou uma variação significativa com o processo de nitretação.

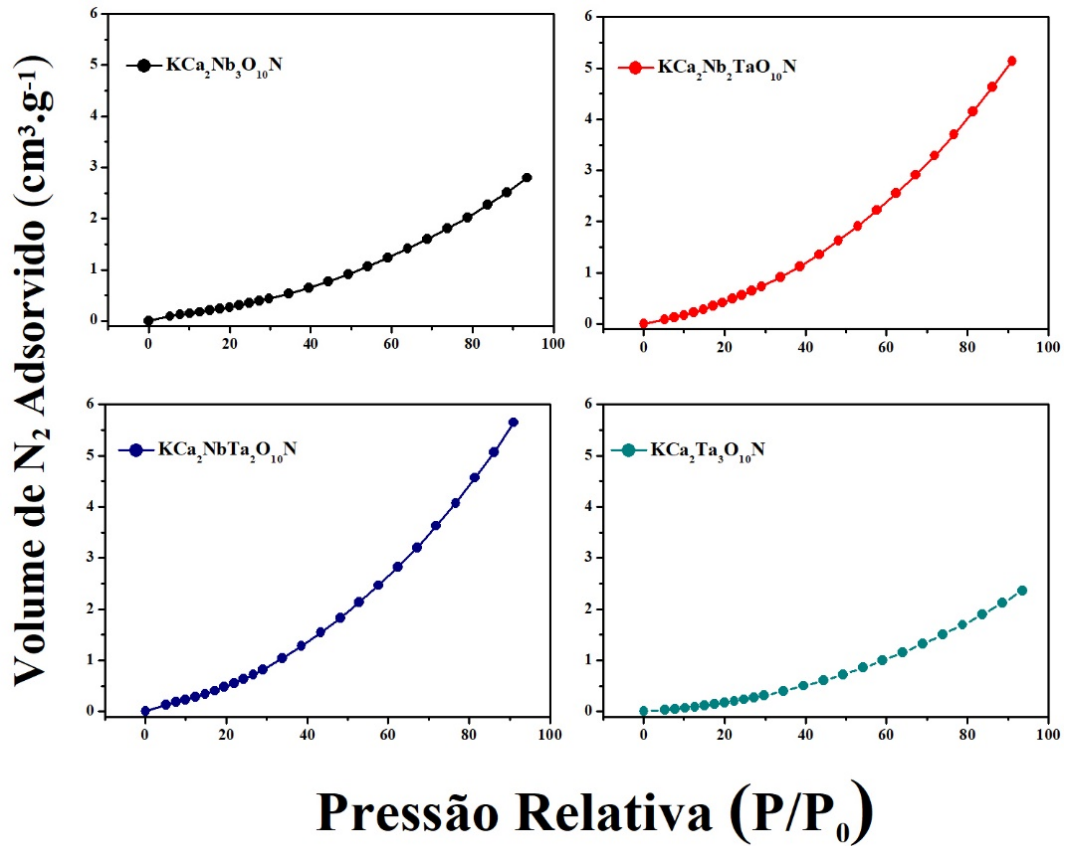


Figura 3.11. Isotermas de adsorção referentes ao sistema  $K_{1+x}Ca_2Nb_{(3-y)}Ta_yO_{(10-x)}N_x$ .

### 3.5.3 Protonação dos óxidos puros

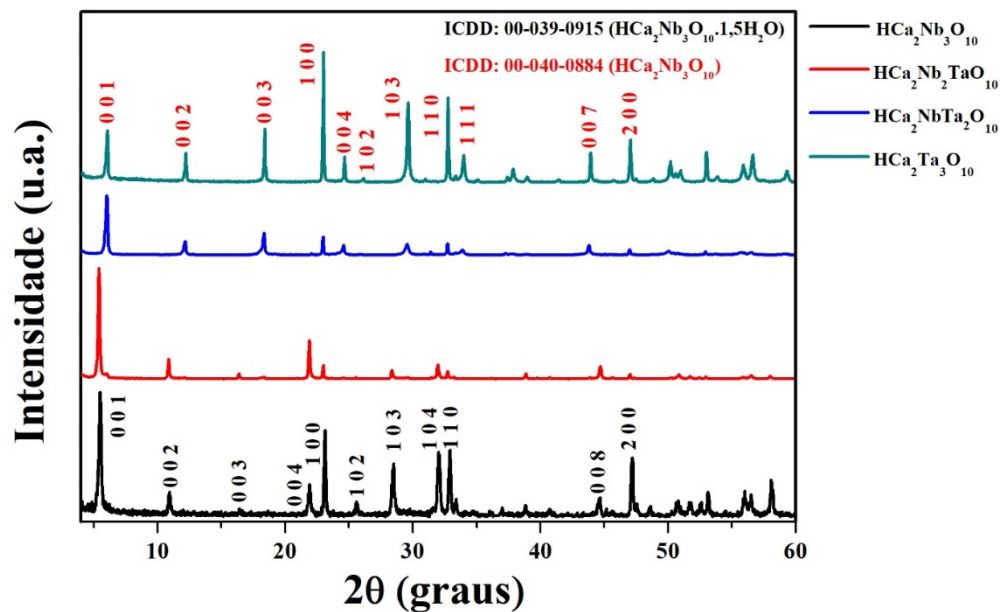
A reação de protonação foi realizada partindo dos óxidos puros de fase  $KCa_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ). Os materiais protonados foram denominados:  $HCa_2Nb_3O_{10}$ ,  $HCa_2Nb_2TaO_{10}$ ,  $HCa_2NbTa_2O_{10}$  e  $HCa_2Ta_3O_{10}$ . A seguir serão apresentados os resultados para essa modificação.

### 3.5.3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas dos óxidos puros protonados, com fase DJ, estão apresentados na Figura 3.12. A Tabela 11 apresenta os valores comparativos da distância interlamelar para os óxidos puros e suas respectivas fases protonadas, calculadas em relação ao pico de difração do plano (0 0 1). Observa-se que as fases protonadas têm uma tendência de variação de uma estrutura hidratada para anidra, dependente do teor de tântalo, esse processo de hidratação que ocorre nesse sistema pode facilitar o processo de esfoliação, já que há um deslocamento para menores ângulos, levando a uma leve expansão do espaçamento basal, devido a inserção de um íon mais volumoso na região interlamelar.

**Tabela 11.** Valores comparativos da distância interlamelar para o plano (0 0 1) dos óxidos puros e protonados.

Óxidos puros		Óxidos Protonados	
Fórmula	Distância interlamelar (Å)	Fórmula	Distância interlamelar (Å)
KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	15,1	HCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	16,1
KCa <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> TaO <sub>10</sub>	14,8	HCa <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> TaO <sub>10</sub>	16,4
KCa <sub>2</sub> NbTa <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	14,8	HCa <sub>2</sub> NbTa <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	14,8
KCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	15,0	HCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	14,6



**Figura 3.12.** Difratogramas de raios-X do sistema KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>10</sub> (x = 0, 1, 2 e 3) após reação de protonação.

### 3.5.3.1.1 Avaliação da composição química

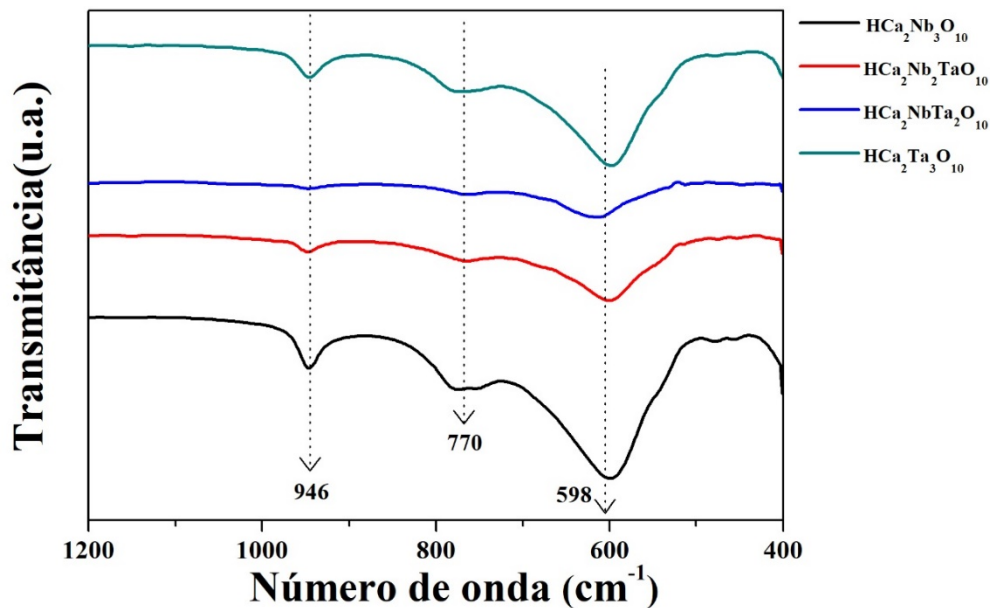
As composições químicas para os óxidos puros protonados foram avaliados pelo EDS. A Tabela 12 apresenta os valores para cada amostra sintetizada e a partir desses resultados pode-se observar que a quantidade de potássio determinada experimentalmente foi bem pequena, já que a reação promove uma troca de íons  $K^+$  por  $H_3O^+$ , indicando a protonação. Destaca-se o fato de que a protonação do  $KCa_2Ta_3O_{10}$  levou a uma remoção completa dos átomos de Cs remanescentes da síntese (Anexo - Figura 7.3).

**Tabela 12.** Composição química do sistema  $KCa_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de protonação.

Amostra teórica	Composição química experimental
$HCa_2Nb_3O_{10}$	$K_{0,08}Ca_2Nb_{2,68}O_{10}$
$HCa_2Nb_2TaO_{10}$	$K_{0,07}Ca_2Nb_{2,53}Ta_{1,35}O_{10}$
$HCa_2NbTa_2O_{10}$	$K_{0,18}Ca_2Nb_{1,40}Ta_{2,51}O_{10}$
$HCa_2Ta_3O_{10}$	$K_{0,00}Ca_2Ta_{2,97}O_{10}$

### 3.5.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros dos óxidos puros estão bem elucidados no Capítulo 2, logo serão discutidas as suas respectivas formas protonadas. Os espectros de infravermelho dos óxidos puros protonados são apresentados na Figura 3.13.



**Figura 3.13.** Espectros vibracionais na região do infravermelho do sistema  $KCa_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10}$  ( $x=0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de protonação.

A reação de protonação provoca um deslocamento na banda em torno de  $920\text{ cm}^{-1}$ , a qual é referente aos óxidos puros, que passa a surgir em  $946\text{ cm}^{-1}$ . Isto se deve à entrada do íon hidrônio no espaço interlamelar, que vai interagir com os átomos terminais de M-O (CHEN et al., 2008). Já as bandas em  $770$  e  $598\text{ cm}^{-1}$ , são referentes às ligações M-O-M e M-O, respectivamente.

### 3.5.3.3 Espectroscopia Raman

Na Figura 3.14 é possível observar que após a protonação há um deslocamento do pico de  $938\text{ cm}^{-1}$  para  $970\text{ cm}^{-1}$ . Além disto, a protonação faz com que haja a diminuição da intensidade dos picos de  $970\text{ cm}^{-1}$ , o que indica uma diminuição da ordem a curto alcance nas ligações terminais Nb=O (KOITO et al., 2017) que são correspondentes aos OAD. Já para as demais bandas não houve grandes modificações, quando comparadas aos óxidos puros. Contudo a entrada do tântalo na rede provoca um aumento no deslocamento Raman na região de  $800$  a  $300\text{ cm}^{-1}$  (Anexo 6).

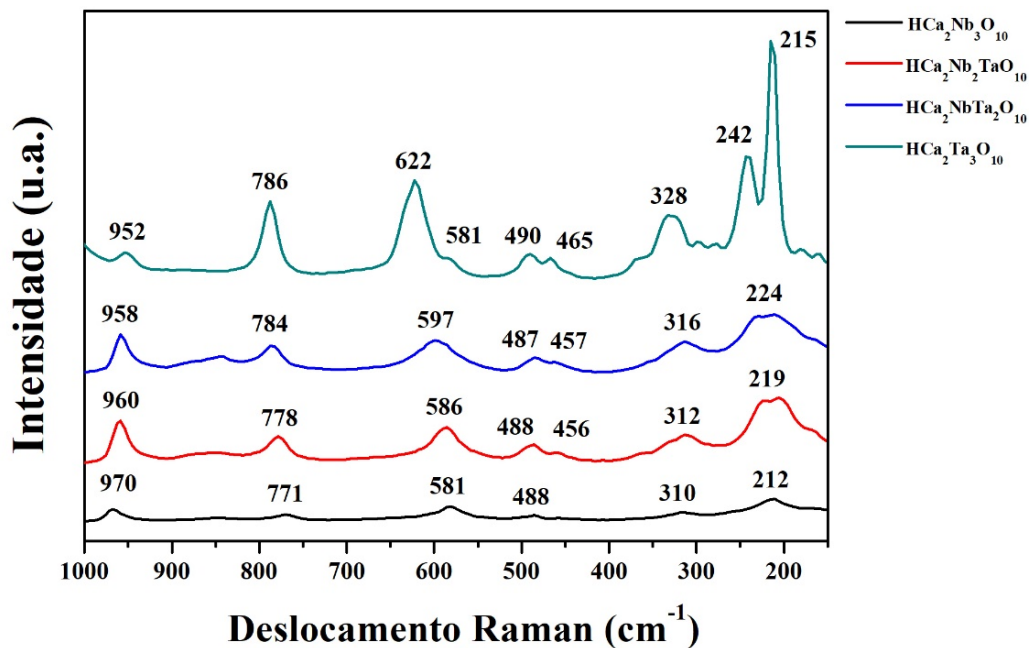
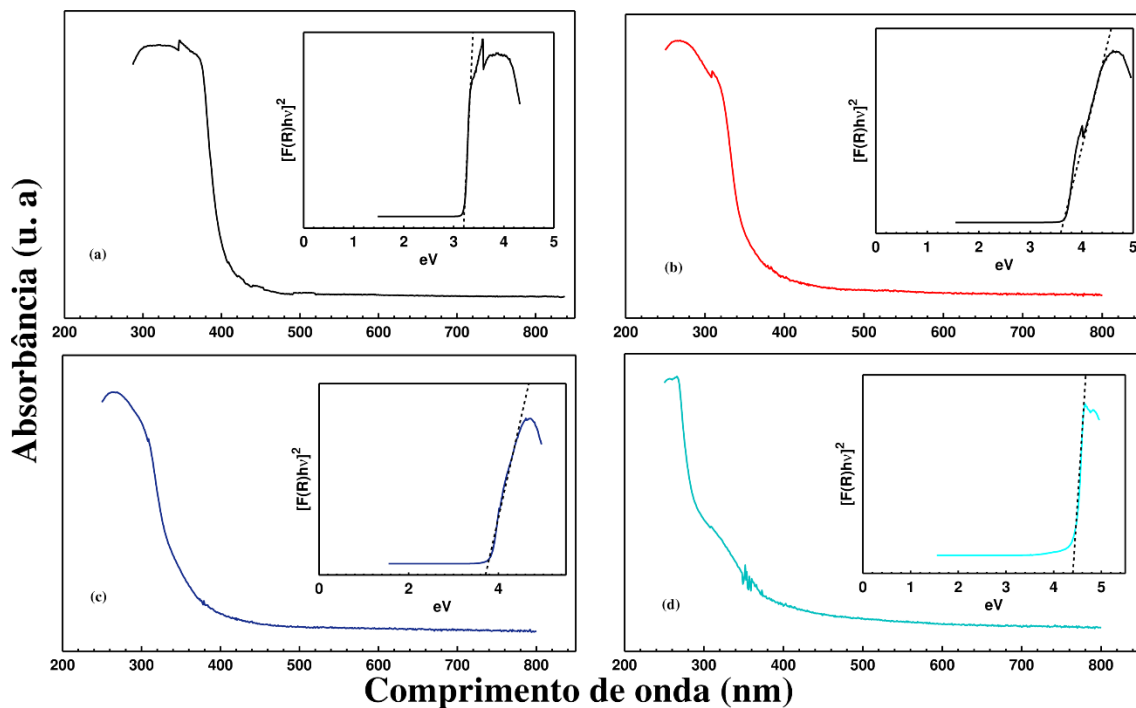


Figura 3.14. Espectros Raman para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de protonação.

### 3.5.3.4 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros UV-vis de refletância difusa para os óxidos protonados estão apresentados na Figura 3.15, em que é possível observar bandas de absorção abaixo de 350 nm, as quais podem ser atribuídas à transferência de elétrons da banda de valência dos orbitais O 2p para a banda de condução que são formadas pelos orbitais Nb 4d e Ta 5d que se encontram vazios (ZHOU et al., 2010). Os espectros de absorção para os óxidos puros protonados apresentam uma diminuição do comprimento de onda (*blue shift*) com a inserção de Ta na rede, porém há pouca alteração em relação aos óxidos puros.



**Figura 3.15.** Espectros de absorção na região do Ultravioleta-visível e a inserção do cálculo de *band gap* por Kubelka-Munk, (a)  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b)  $\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c)  $\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e (d)  $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .

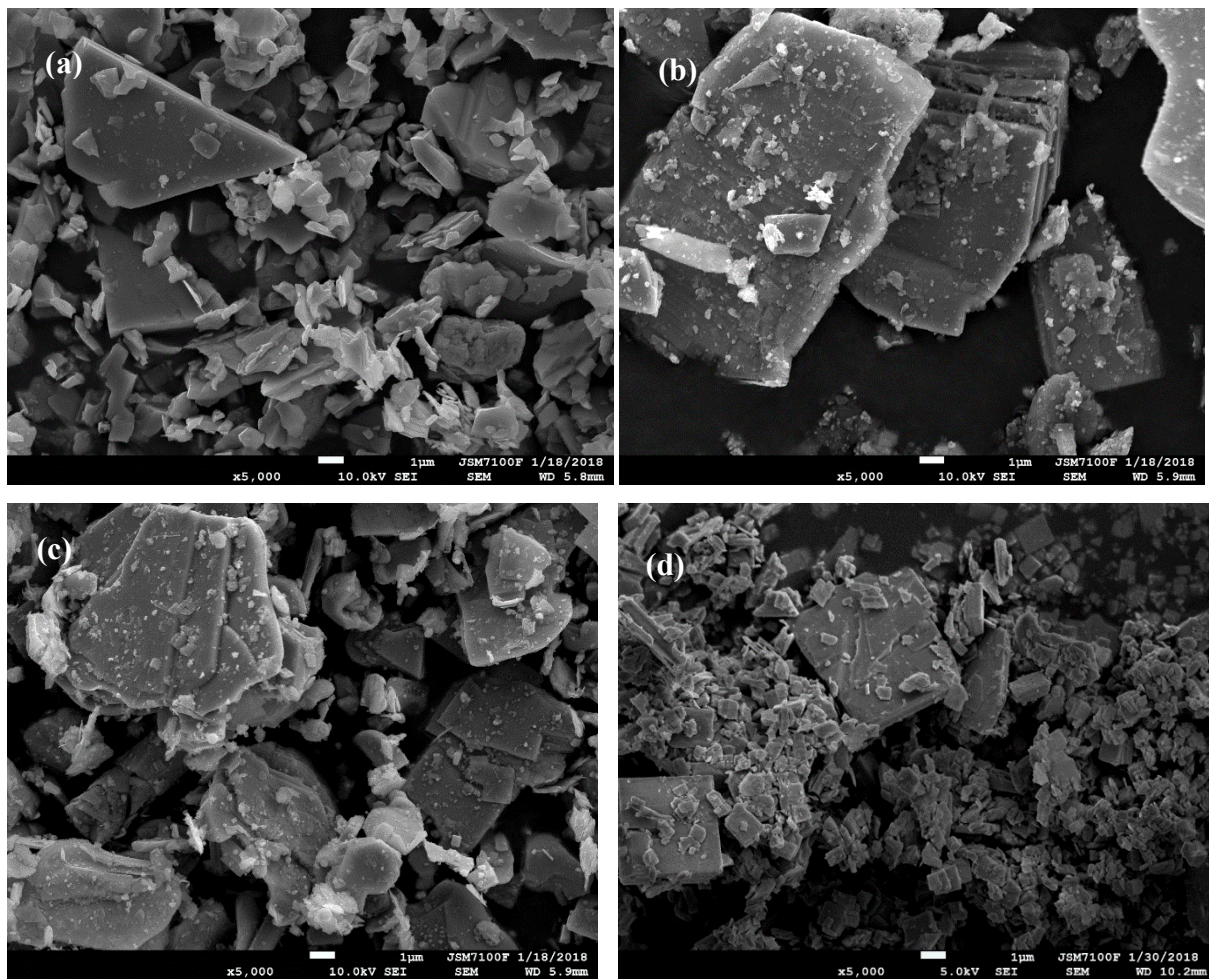
A energia do *band gap* foi calculada utilizando o procedimento descrito no capítulo 2 e foi observado que os valores variam de 3,2 a 4,4 eV conforme a quantidade de tântalo aumenta na estrutura, como mostrado na Tabela 13.

**Tabela 13.** Valores de *band gap* para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de protonação.

Amostra	Band-Gap (eV)
$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	3,2
$\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	3,6
$\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	3,8
$\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	4,4

### 3.5.3.5 Avaliação morfológica

As micrografias mostram que algumas placas lamelares se tornam menores, pois o processo de protonação por ser um ataque ácido e por estar sob agitação, isso pode provocar uma ruptura das mesmas, porém a sua morfologia é preservada, como é observado na Figura 3.16.



**Figura 3.16.** Micrografias eletrônicas de varredura para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x=0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de protonação, (a)  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b)  $\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c)  $\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e (d)  $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .

### 3.5.4 Esfoliação dos óxidos puros

A reação de esfoliação foi realizada partindo dos óxidos puros protonados descritos na seção anterior. Os materiais esfoliados foram denominados:  $\text{TBACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{TBACa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ ,  $\text{TBACa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e  $\text{TBACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . A seguir serão apresentados os

resultados para essa modificação, sabendo que há dois tipos de materiais analisados: o sólido decantado foi caracterizado por DRX e IV e o material em suspensão foi avaliado por Efeito Tyndall e MET.

### 3.5.4.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas dos óxidos puros esfoliados estão apresentados na Figura 3.17. Observa-se que após a esfoliação dos materiais em estudo observou-se uma diminuição do ângulo do plano principal para valores menores que  $3^\circ$ , indicando uma intercalação da molécula de TBAOH, que resultou em sua esfoliação.

É observado que o sistema  $TBACa_2Nb_3O_{10}$  apresenta uma organização estrutural bidimensional, em virtude da baixa intensidade dos picos referentes às perovskitas, que apresentariam uma organização tridimensional. Conforme o tântalo entra na estrutura há um aumento de intensidade dos picos em torno de  $30^\circ$ , indexado de acordo com a carta ICDD 00-039-0915, indicando uma estruturação tridimensional e conseqüentemente uma menor capacidade de esfoliação.

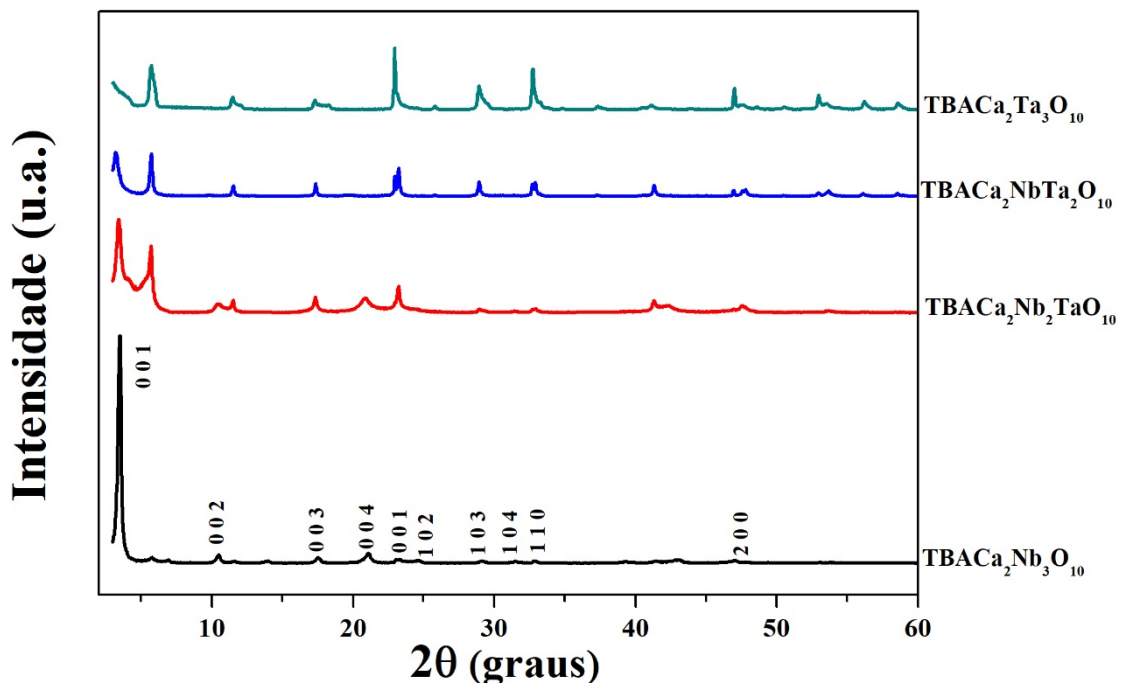


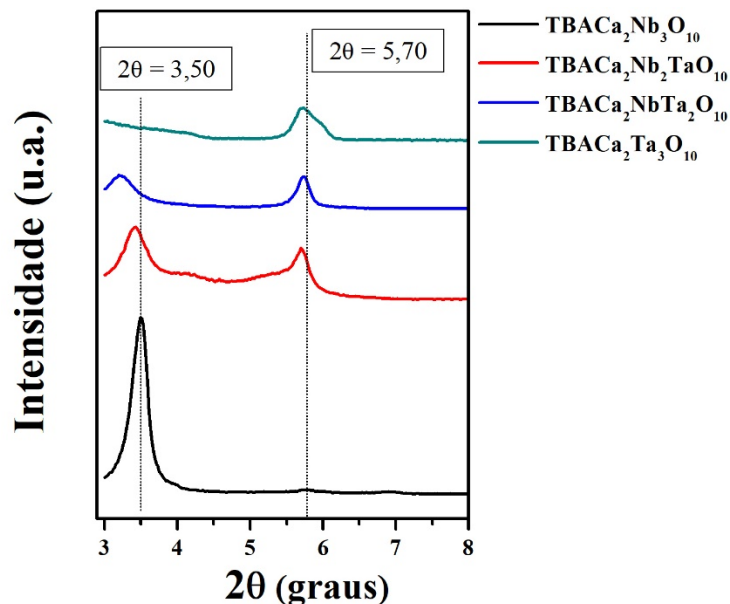
Figura 3.17. Difratogramas de raios-X do sistema  $KCa_2Nb_{3-x}Ta_xO_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de esfoliação.

A Tabela 14 apresenta os valores comparativos da distância interlamelar para os óxidos puros, os protonados e esfoliados calculadas em relação ao pico de difração no plano (0 0 1). Observa-se que as fases esfoliadas têm uma tendência de deslocamento desse plano para valores maiores de distância interlamelar. Essa variação é provocada pela inserção do TBAOH (íon volumoso) que promove uma expansão do espaçamento basal.

**Tabela 14.** Valores comparativos da distância interlamelar para o plano (0 0 1) dos óxidos puros protonados e esfoliados.

Óxidos Puros		Óxidos Protonados		Óxidos Esfoliados	
Fórmula	Distância interlamelar (Å)	Fórmula	Distância interlamelar (Å)	Fórmula	Distância interlamelar (Å)
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	15,1	$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	16,1	$\text{TBACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	25,2
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	14,8	$\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	16,4	$\text{TBACa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	26,0
$\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	14,8	$\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	14,8	$\text{TBACa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	27,5
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	15,0	$\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	14,6	$\text{TBACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	15,4

É notado que a substituição do Nb pelo Ta dificulta o processo de intercalação, pois há um aumento nos valores de  $2\theta$ , como mostrado na Figura 3.18, o que dificulta a esfoliação e a possível formação de nanofolhas.

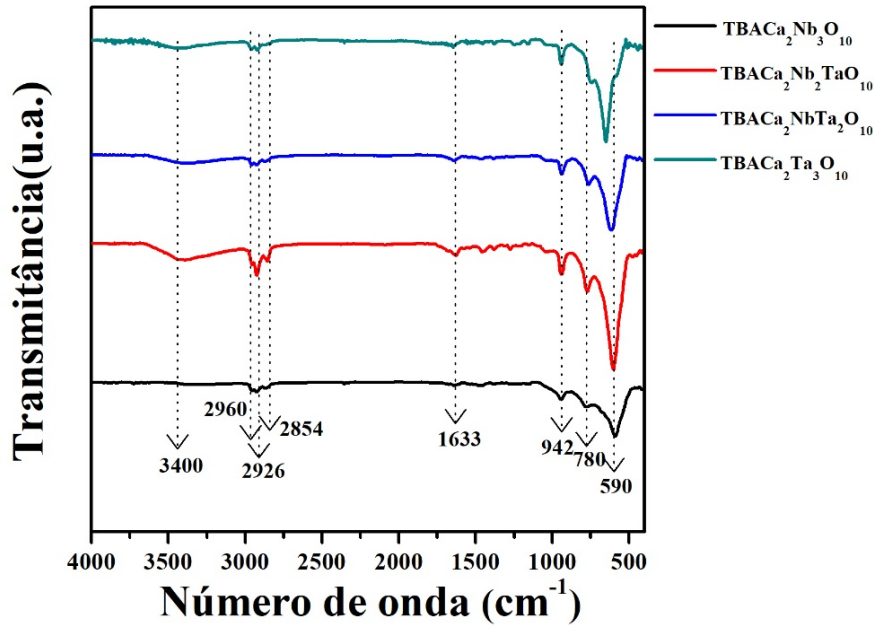


**Figura 3.18.** Valores de deslocamento  $2\theta$  (graus) do plano (0 0 1) para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de esfoliação.



### 3.5.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos óxidos esfoliados são apresentados na Figura 3.19.

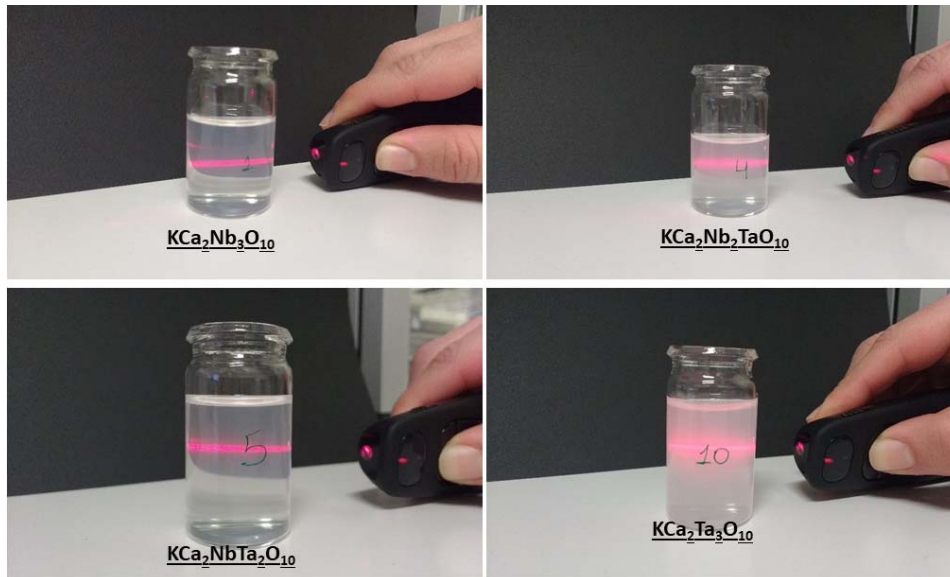


**Figura 3.19.** Espectros vibracionais na região do infravermelho do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de esfoliação.

Os espectros vibracionais são formados por vibrações das unidades octaédricas na região de 942 a 590  $\text{cm}^{-1}$  e sofrem pouca alteração, indicando que a estrutura da lamela é mantida. Podem-se notar bandas de baixa intensidade referentes aos modos:  $\nu_{\text{as}}$  C-H (2960  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{s}}$  C-H (2854  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\delta\text{H}_2\text{O}$  (1633  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\nu\text{CH}_3$  (1464  $\text{cm}^{-1}$  e 1386  $\text{cm}^{-1}$ ) que estão relacionados a sais de tetrabutylamônio. Em torno de 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda de estiramento OH referente a  $\text{H}_2\text{O}$  (SHIGUIHARA, 2004).

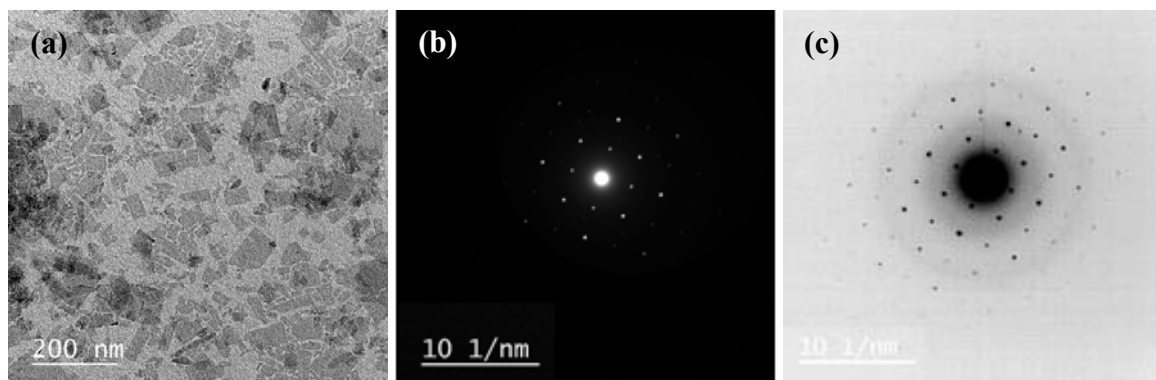
### 3.5.4.3 Avaliação morfológica

Após a reação de esfoliação, a solução sobrenadante foi submetida ao teste do efeito Tyndall (Figura 3.20). Com essa avaliação é possível ter um indicativo se há a presença de nanopartículas em suspensão, visto que elas promovem a dispersão de luz, além de ser considerado um efeito para fins qualitativo. A turbidez presente nas soluções é devido ao tempo que foi deixado em repouso.

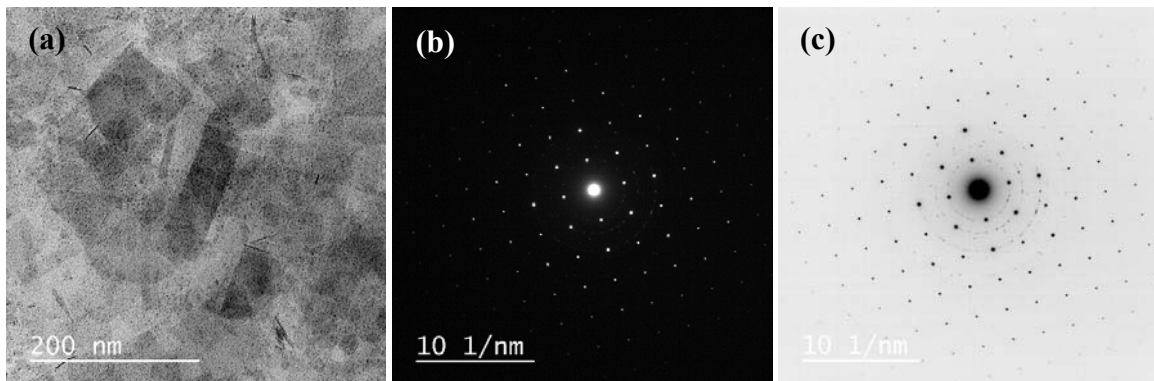


**Figura 3.20.** Fotografias do Efeito *Tyndall* para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x= 0, 1, 2$  e  $3$ ) após reação de esfoliação.

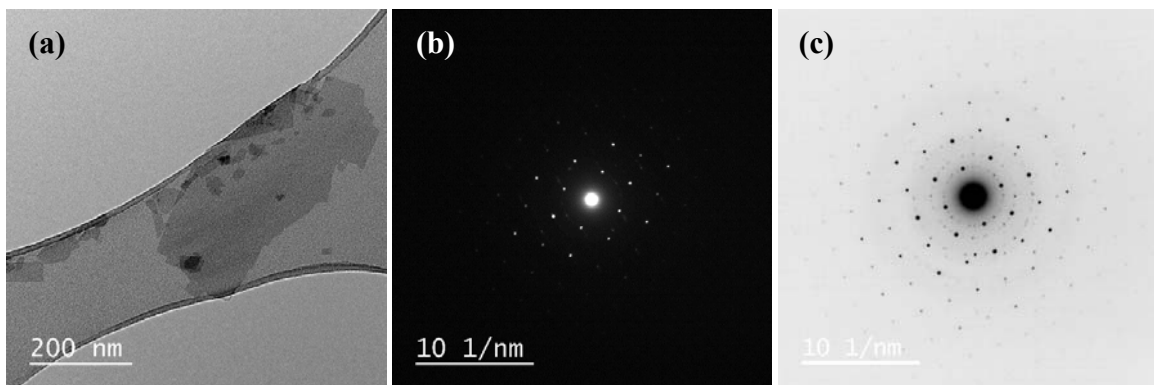
Uma vez preparadas as suspensões de  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$  ( $\text{TBACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ),  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}^-$  ( $\text{TBACa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ ),  $\text{Ca}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}^-$  ( $\text{TBACa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ ) e  $\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}^-$  ( $\text{TBACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ), estas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para confirmação das nanofolhas, após o processo de esfoliação, além da preservação da estrutura perovskita original. Nas Figuras 3.21 a 3.24 são apresentadas as análises de MET e difração de elétrons de área selecionada para os óxidos puros esfoliados.



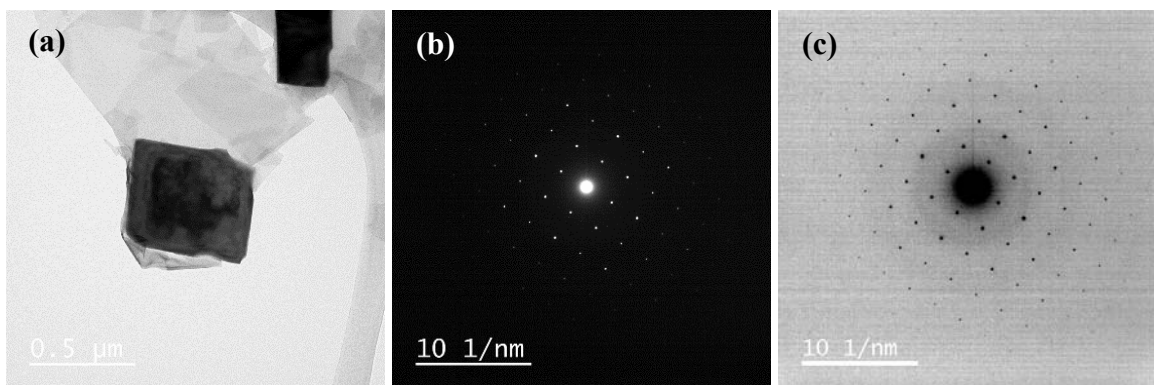
**Figura 3.21.** (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o  $\text{TBACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .



**Figura 3.22.** (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o  $\text{TBACa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ .



**Figura 3.23.** (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o  $\text{TBACa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$ .



**Figura 3.24.** (a) Micrografia eletrônica de transmissão, (b) Difração de elétrons de campo escuro e (c) Difração de elétrons em campo claro para o  $\text{TBACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .

Nas micrografias eletrônicas de transmissão é observada que as amostras  $\text{TBACa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  e  $\text{TBACa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  têm uma maior quantidade de nanofolhas, apresentando placas sobrepostas

e partículas com dimensões laterais variáveis e menores que 200 nm. As amostras  $\text{TBACa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e  $\text{TBACa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  mostraram uma menor quantidade de lamelas esfoliadas, indicando uma menor capacidade de esfoliação para esses materiais.

Os padrões de difração de elétrons para os óxidos puros esfoliados, tanto no campo escuro quanto no campo claro, confirmaram a cristalinidade bidimensional das estruturas, demonstrando que a estrutura da perovskita lamelar foi preservada. Além disso, os parâmetros de rede  $a$  (3,88 Å) e  $c$  (7,71 Å) referente ao plano (0 1 0) determinados pelo MET corroboram com os valores da Tabela 5.

### 3.6 Conclusão

A reação de nitretação, partindo dos óxidos puros, apresentaram a formação dos oxinitretos, em que houve a interconversão da fase DJ em RP, a qual passa a ser um estudo promissor para a obtenção desses materiais. Os materiais nitretados apresentaram organização a curto e longo alcance. Houve uma diminuição nos valores de *band gap* quando comparado com os óxidos puros, em que variou-se de 2,4 a 3,0 eV, sendo observado também uma mudança de coloração para os materiais nitretados e a área superficial não apresentou valores significativos.

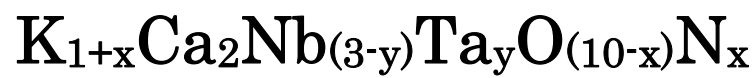
A reação de protonação para os óxidos puros foi bem-sucedida e observou-se que os materiais variam de uma fase hidratada para uma anidra, dependente do teor de tântalo no sistema. O deslocamento dos picos para menores valores de distância interlamelar, referente ao plano (0 0 1), apresentados nos difratogramas, comprovam a troca dos íons  $K^+$  pelos íons  $H_3O^+$  na região interlamelar, sendo também comprovados de modo quantitativo pelas análises de EDS. Os materiais protonados apresentaram uma diminuição da organização a curto alcance. Para os valores de *band gap* não foram observados grandes desvios quando comparados com os óxidos puros.

É observado que para as reações de esfoliação, o sistema  $TBACa_2Nb_3O_{10}$  apresenta uma organização estrutural bidimensional, pois os picos referentes às perovskitas são quase inexistentes, pois a intensidade é muito baixa. Conforme o tântalo entra na estrutura há um aumento de intensidade nos picos em torno de  $30^\circ$ , indicando o aumento de uma estruturação tridimensional e conseqüentemente uma menor capacidade de esfoliação.

As micrografias eletrônicas de varredura elucidaram o fato de que as modificações químicas no sistema em estudo não ocasionaram mudanças morfológicas significativas dos materiais.

## Capítulo 4:

Estudios fotocatalíticos para o sistema



## **4 Objetivos**

### **4.1 Objetivo Geral**

- Avaliar a foto-hidroxilação do ácido tereftálico e a atividade fotocatalítica na descoloração do Remazol Amarelo Ouro (RNL), utilizando os tantalonibatos.

### **4.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar a foto-hidroxilação do ácido tereftálico dos óxidos puros e oxinitretos para produção de radicais OH.
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos puros e oxinitretos, utilizando o RNL como corante modelo.
- Utilizar supressores de radicais (EDTA e N<sub>2</sub>) para elucidação dos possíveis mecanismos de reação.

### 4.3 Metodologia

Os óxidos puros ( $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ) e os oxinitretos ( $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{N}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{N}$ ,  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{N}$  e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{N}$ ) sintetizados (Capítulo 2 e 3) foram utilizados como fotocatalisadores na reação de descoloração do corante RNL e nos testes de foto-hidroxilação do ácido tereftálico.

O corante azo utilizado na reação fotocatalítica foi o Remazol Amarelo Ouro (RNL), cuja estrutura é aniônica. As informações a respeito do corante estão representadas na Tabela 15.

**Tabela 15.** Informações sobre o corante RNL.

Características	RNL
Fórmula Molecular	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_3 \cdot 2\text{Na}$
Peso Molecular (g/mol)	636
Comprimento de onda ( $\lambda_{\text{máx}}$ - nm)	411
pK <sub>a</sub>	3; 3,5 e 6

Além das caracterizações já reportadas, foi realizada a medida de potencial zeta dos óxidos e oxinitretos. Inicialmente preparou-se uma solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) e em seguida uma suspensão com concentração de  $0,05 \text{ g/L}$  (sol. nitrato + fotocatalisadores). Depois separou-se em alíquotas, com cerca de  $10 \text{ mL}$  cada e ajustou-se cada suspensão com diferentes pH (2, 3, 5, 7, 9, 11, 13) com auxílio de  $\text{HNO}_3$  e/ou  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol/L}$ ). As medidas de pH mais baixo foram ajustadas com  $\text{HNO}_3$  (concentrado). Cada amostra foi colocada no ultrassom por 5 minutos e medido novamente o pH para se certificar de possível variação. Foi medido o PCZ de cada suspensão no equipamento da Malvern/Zetasizer Nano Series a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.1 Teste fotocatalítico para a degradação do corante

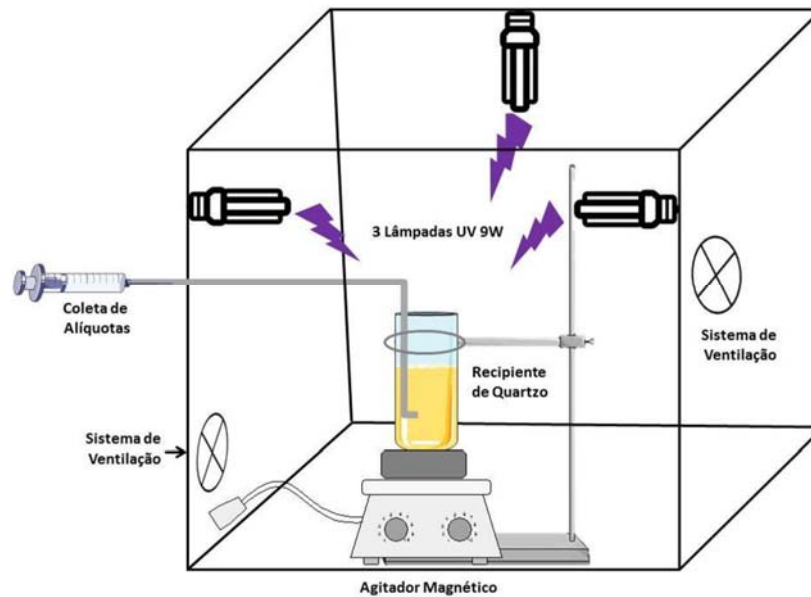
Os testes fotocatalíticos foram realizados em uma câmara de radiação confeccionada em madeira com dimensões  $50 \times 50 \times 50 \text{ cm}^3$ , recoberta por papel laminado, composto por ventoinhas para circulação de ar e três lâmpadas UVC ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) de potência  $9 \text{ W}$  - OSRAM, modelo Puritec – Figura 4.1. Nos ensaios fotocatalíticos, adicionou-se  $66,7 \text{ mg}$  de fotocatalisador a  $100 \text{ mL}$  de solução de RNL ( $10 \text{ ppm}$ ) e a suspensão foi mantida sob agitação dentro do reator de quartzo durante 1 hora no escuro. O tempo total de irradiação foi de  $5 \text{ h}$ , com intervalos para retirada das alíquotas de  $5 \text{ mL}$  em 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min



com auxílio de uma seringa e pH 6 da solução de remazol. As suspensões foram centrifugadas para separação das fases. Ao longo das reações, o percentual de descoloração (%) foi calculado a partir da variação entre as concentrações iniciais e finais da solução do corante RNL, em (mg/L) e quantificada utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis - modelo UV-2550 (Shimadzu) no comprimento de onda de 410 nm (comprimento de onda de máxima absorção) atribuído à ligação do grupo azo (N=N) do RNL – Equação 4.1. Medidas de UV-Vis com as mesmas condições acima citadas foram realizados para as reações de adsorção.

$$\text{Descoloração (\%)} = \left[ \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Em que:  $C_i$  é a concentração inicial do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C_f$  é a concentração final do corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).



**Figura 4.1.** Esquema do fotoreator empregado na reação de fotodescoloração.

#### 4.3.1.1 Determinação das espécies reativas nas reações fotocatalíticas

As espécies ( $h^+$  /  $e^-$ ) que influenciam na fotodegradação do RNL pelos fotocatalisadores em suspensão foram determinadas utilizando reagentes que atuam como inibidores e/ou sequestradores dos radicais hidroxilas.

O ácido etilenodiaminotetracético – EDTA ( $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$  – 99% Vetec) foi usado para avaliar a participação dos buracos na oxidação direta da molécula do corante. Nesta avaliação foram dissolvidos 7,2 mg de EDTA, nos 100 mL da solução padrão de corante RNL.

O teste para avaliação do efeito do radical  $O_2^{\cdot-}$  foi realizado na condição padrão, porém com borbulhamento de  $N_2$  com fluxo de 0,25 L, no decorrer de toda a reação fotocatalítica, promovendo a remoção do  $O_2$  dissolvido no meio.

Quanto à quantidade em massa e concentração utilizada dos marcadores, estes foram definidos e otimizados de acordo com a metodologia descrita por Teixeira et al. (2019).

### 4.3.2 Foto-hidroxilação do Ácido Tereftálico

A fotohidroxilação do ácido tereftálico - TA (Alfa aesar) foi usada como teste para avaliar a formação de radicais hidroxilas para os óxidos puros e os oxinitretos. Esta reação produz ácido 2-hidroxitereftálico, uma substância fluorescente (CHAIWICHIAN et al., 2017; ISHIBASHI et al., 2000). A Tabela 16 apresenta os valores das massas utilizadas na reação de foto-hidroxilação, seguindo uma proporção de 1 mol de ácido tereftálico para 5 mol dos óxidos puros ou oxinitretos. Cada material foi homogeneizado em 40 mL de uma solução de hidróxido de sódio (2 mmol/L) contendo 0,4 mmol/L de ácido tereftálico, iluminada por três lâmpadas UVC (254 nm) da marca OSRAM, modelo Puritec HNS S 9W (Referência GCF9DS/G23/SE/OF) sob agitação magnética a 800 rpm. Durante os testes de foto-hidroxilação, alíquotas de cerca de 3,0 mL foram retiradas em 0, 15, 30, 60, 90, 120 min e em seguida as amostras foram centrifugadas por 10 min a 5000 rpm e os sobrenadantes foram coletados e seus espectros de emissão foram analisados em um espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu, excitação de 315 nm, monitorando a banda em 426 nm, a qual corresponde à banda principal de fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico.

**Tabela 16.** Massa dos óxidos puros e oxinitretos para a reação de foto-hidroxilação com ácido tereftálico.

Óxido puro	Massa (mg)	Oxinitreto	Massa (mg)
$KCa_2Nb_3O_{10}$	44,6	$KCa_2Nb_3O_{10}-N$	47,7
$KCa_2Nb_2TaO_{10}$	51,7	$KCa_2Nb_2TaO_{10}-N$	55,0
$KCa_2NbTa_2O_{10}$	58,7	$KCa_2NbTa_2O_{10}-N$	61,3
$KCa_2Ta_3O_{10}$	65,8	$KCa_2Ta_3O_{10}-N$	70,4

## 4.4 Resultados e Discussão

### 4.4.1 Potencial Zeta

Nas reações fotocatalíticas, um parâmetro importante que determina as propriedades de carga da superfície do fotocatalisador e muda os potenciais das reações fotocatalíticas afetando a eficácia de fotodegradação é o pH da solução.

Para uma melhor compreensão da influência do pH na densidade de carga superficial dos materiais, foi determinado o potencial zeta para os óxidos puros e oxinitretos sintetizados, sendo apresentado na Figura 4.2.

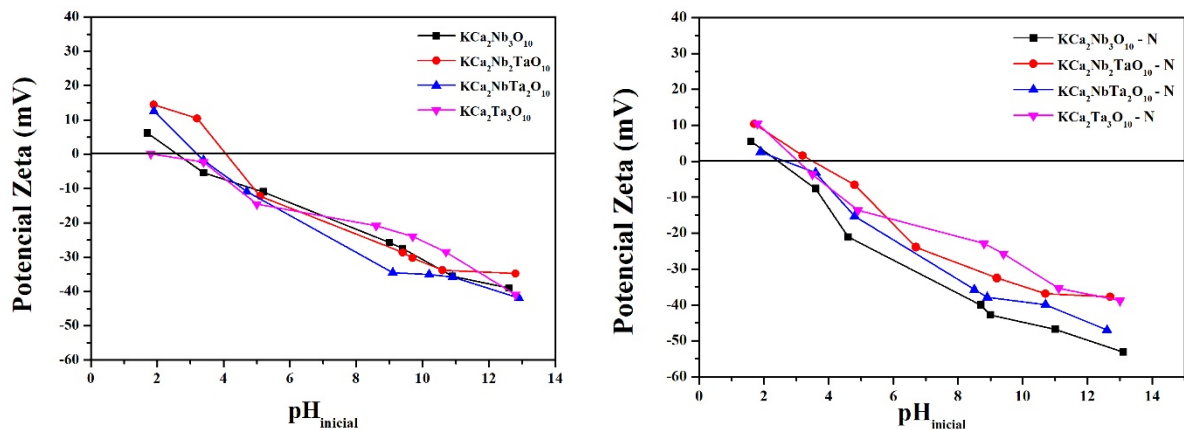


Figura 4.2. Potencial zeta referente: óxidos puros (a) e oxinitretos (b).

Os valores de ponto de carga zero (PCZ) encontrados para os óxidos puros  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ ,  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  são 2,6; 4,1; 3,2; 1,8; respectivamente. Já para os oxinitretos  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{N}$ ,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{N}$ ,  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{N}$  e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{N}$  os valores foram 2,4; 3,5; 2,7; 3,1; respectivamente. As medidas de potencial zeta foram feitas em triplicata e apresentam um desvio de  $\pm 1$  mV. É importante salientar que para valores de pH acima do PCZ as superfícies estão carregadas negativamente.

### 4.4.2 Testes fotocatalíticos para foto-hidroxilação dos óxidos puros e oxinitretos

A fotogeração dos radicais hidroxila pelos materiais sintetizados (óxidos puros e oxinitretos) foi avaliada pela formação do ácido 2-hidroxitereftálico, em função do tempo de reação (Figura 4.3). Os óxidos puros apresentaram alguma atividade quando comparados ao

branco (ácido tereftálico), mostrando que o  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  foi o que apresentou um melhor resultado. Já os oxinitretos não apresentaram atividade fotocatalítica significativa para a geração dos radicais hidroxilas.

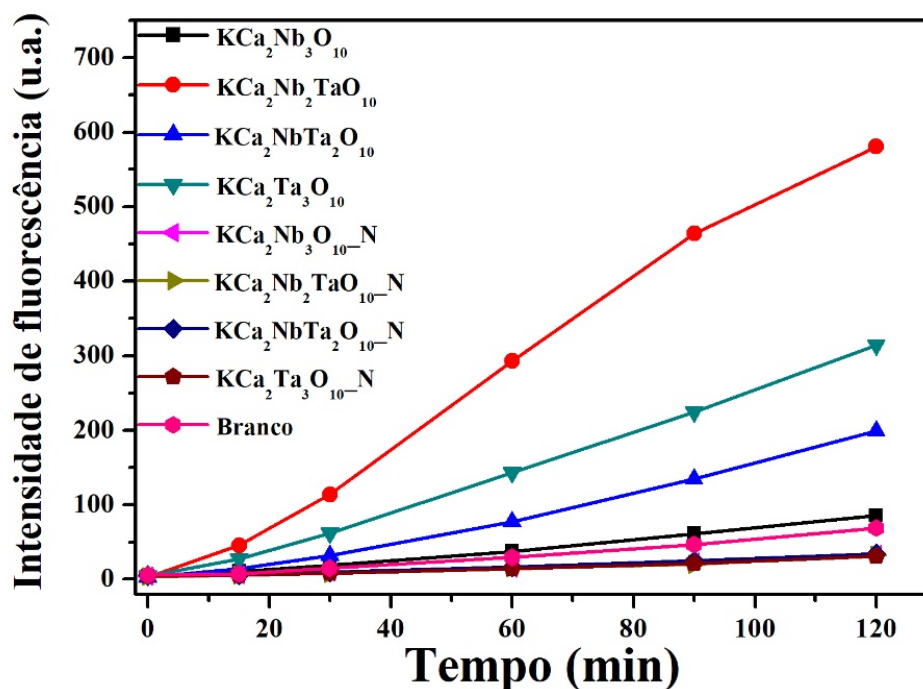


Figura 4.3. Valores de intensidade de fluorescência na banda de 426 nm referentes aos óxidos puros e oxinitretos.

Um estudo teórico (Anexo - Tabela 20 - Tabela 21 - Figura 7.7) foi realizado para tentar entender porque o  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  apresentou uma atividade tão elevada quando comparado com os outros materiais. Ao variar as posições atômicas, foi observado que os átomos que ocupam o sítio octaédrico da borda da lamela são mais distorcidos do que aqueles que estão no centro da lamela. No entanto, quando Nb ocupou este local, com Ta na posição central, ocorreu o maior índice de distorção destes octaedros e como consequência, um aumento na atividade de fotorradicalização. Essa distorção foi tão pronunciada que esse Nb tendeu a uma coordenação 5, devido ao alto valor do comprimento da ligação Nb-O axial, direcionado ao octaedro  $[\text{TaO}_6]$  (BRITO et al., 2019).

Correlacionando os dados experimentais de fotogeração de radicais hidroxila com os resultados apresentados dos cálculos teóricos, é evidente que a ordem crescente de atividade fotocatalítica é exatamente a mesma ordem para o índice de distorção do octaedro nesta

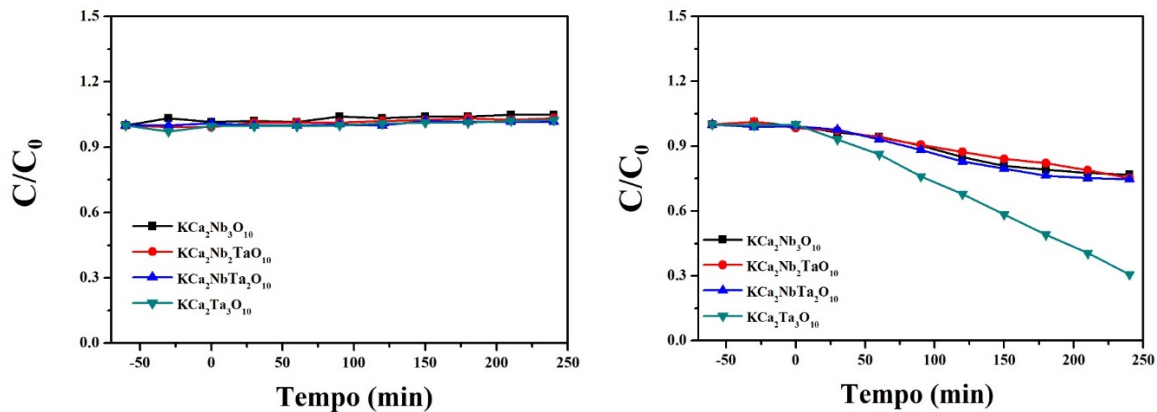
perovskita DJ de camada tripla ( $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10} < \text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} < \text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} < \text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ ).

#### 4.4.3 Testes fotocatalíticos com corante aniônico (RNL)

Preliminarmente, testes de adsorção e fotocatalíticos foram realizados frente à descoloração do RNL (corante aniônico) em solução aquosa, com o objetivo de verificar efetivamente se os óxidos puros e os oxinitretos apresentam eficiência para descolorir o composto. A quantificação da descoloração do RNL foi monitorada através da medida de absorvância em 411 nm (comprimento de onda da ligação N=N) que corresponde ao máximo de absorção do remazol na região do UV-Vis.

##### 4.4.3.1 Óxidos Puros

A Figura 4.4 apresenta as curvas de  $C/C_0$  para os testes de adsorção no escuro e eficiência fotocatalítica para os óxidos puros.



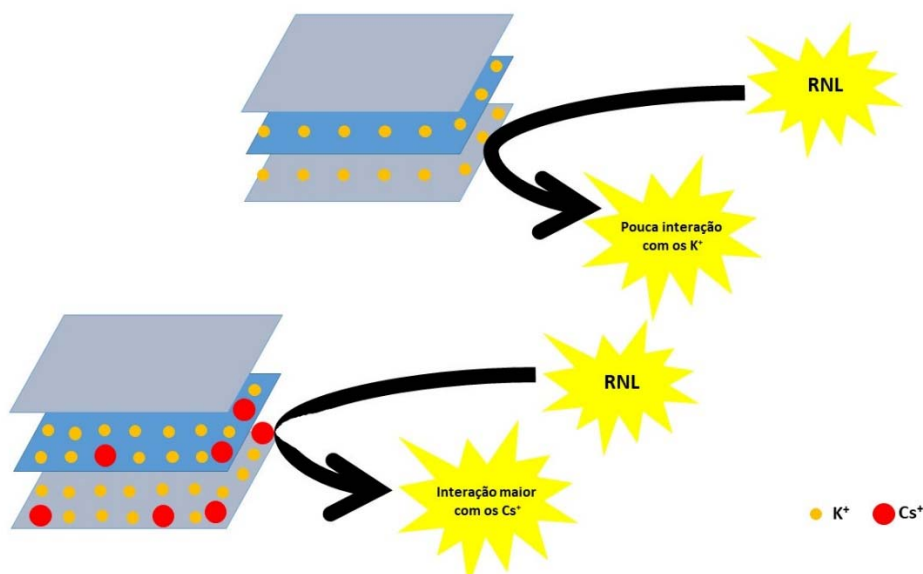
**Figura 4.4.** Curvas de  $C/C_0$  para os óxidos puros: adsorção no escuro (a) e eficiência fotocatalítica (b).

Os testes de adsorção não apresentaram alterações significativas de concentração do RNL, indicando que não houve adsorção para os óxidos puros. Outro ponto a se considerar é que o corante utilizado é aniônico e quando seu pH é 6 vai haver duas cargas negativas devido à desprotonação do segundo grupo sulfatoetilsulfonila. Por sua vez, pelo valores do PCZ, observou-se que o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ , estando os sólidos e o corante com superfície negativa, logo não há uma interação eletrostática favorável e por isso não há adsorção considerável.

Pelos resultados de foto-hidroxilação, o composto  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  deveria ter uma melhor eficiência, pois é o material que produz uma maior quantidade de radicais hidroxila, porém para os testes fotocatalíticos o  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  foi o que apresentou melhor resultado, em torno de 70 % de descoloração. Existem duas possíveis explicações para esse aumento de atividade fotocatalítica.

A primeira está relacionada a existência de uma quantidade em torno de 20% de césio na região interlamelar, pois como descrito no Capítulo 2, a síntese para esse material foi realizada por troca iônica e a substituição dos cátions de  $\text{Cs}^+$  por  $\text{K}^+$  não foi totalmente efetiva, sendo comprovada pela análise de EDS.

Embora as lamelas do material estejam carregadas negativamente, o  $\text{Cs}^+$  que não saiu do espaço interlamelar pode interagir com o  $\text{RNL}^-$  diminuindo a velocidade de deslocamento deste ânion, o que promove um aumento da atividade fotocatalítica no  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . Este fato pode ser entendido em função da diferença dos raios iônicos do  $\text{Cs}^+$  e do  $\text{K}^+$ , que faz com que o primeiro apresente um caráter mais macio que o cátion  $\text{K}^+$ . Como o ânion  $\text{RNL}^-$  é muito volumoso (também macio), ele apresentaria maior interação com o  $\text{Cs}^+$ . Uma representação esquemática é mostrada na Figura 4.5 para evidenciar essa interação por parte desses dois materiais.

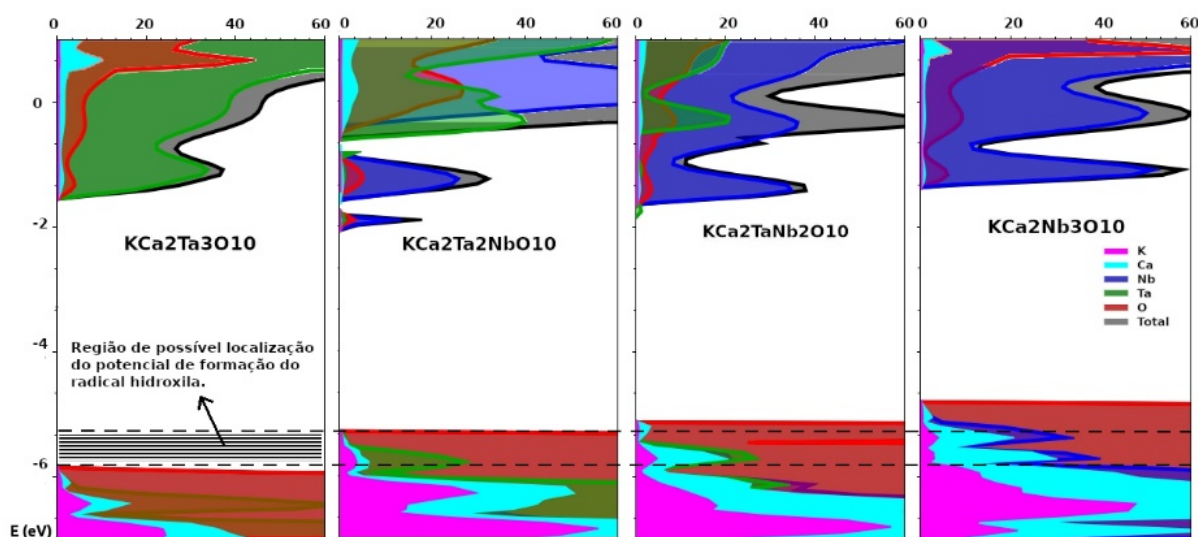


**Figura 4.5.** Representação esquemática para evidenciar a interação do  $\text{K}^+$  e  $\text{Cs}^+$  com o  $\text{RNL}^-$ .

A outra explicação está relacionada com o posicionamento do potencial de formação dos radicais hidroxilas, através da oxidação promovida pelo  $\text{h}^+$  ou da redução promovida pelos  $\text{e}^-$ , em relação à energia das BV e BC dos materiais em estudo. Os resultados dos cálculos teóricos

(Anexo - Figura 7.7) para a Densidade de Estados (DOS) evidenciaram que a BC praticamente não sofreu interferência da substituição de tântalo por nióbio na estrutura estudada, porém a BV variou significativamente. Como a BV do  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  se localiza bem abaixo em relação aos outros materiais, é possível que o potencial de formação do radical hidroxila encontre-se numa posição que permita a transferência eletrônica para este material, mas não para os demais, o que justificaria sua melhor eficiência fotocatalítica, conforme apresentado na Figura 4.6.

É importante salientar que esse material não apresentou um bom resultado na fotocatalise do ácido tereftálico, pois as condições de síntese utilizada para as duas reações foram diferentes, na foto-hidroxilação o pH era básico, levando a uma possível diminuição de concentração de radicais hidroxilas na solução.

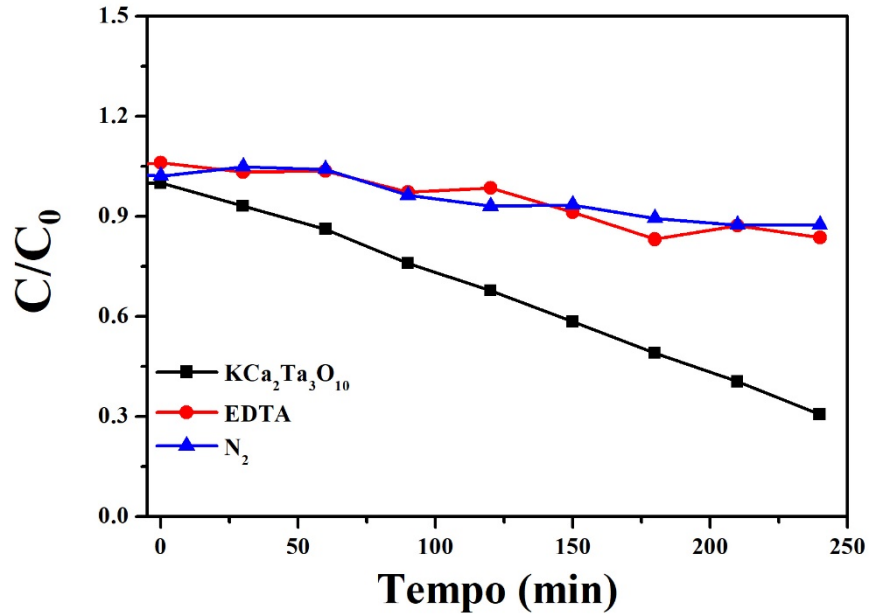


**Figura 4.6.** Densidade de estados (DOS) calculada através do software CRYSTAL17, para os diferentes materiais estudados.

Como visto anteriormente (BRITO et al., 2019), os resultados dos testes de adsorção indicam que o corante RNL não apresenta capacidade de adsorção significativa na superfície dos materiais utilizados. Este fato serviria como um indicativo de um possível mecanismo indireto de reação.

O mecanismo por via indireta requer a formação dos radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), além de outras espécies intermediárias reativas como o  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . O uso dos supressores pode ser utilizado para elucidar quais portadores de cargas contribuem para formação das espécies intermediárias, que venham a ser essenciais para fotodescoloração do corante RNL.

No presente estudo, observou-se que o material  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  forma menos radicais hidroxilas do que o  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ . Após realizar os testes com os marcadores (EDTA e  $\text{N}_2$ ) foi notado que o  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  é sensível tanto ao buraco ( $\text{h}^+$ ) quanto ao elétron ( $\text{e}^-$ ) e a formação dos radicais hidroxilas têm contribuição desses dois portadores de carga que são fotogerados, como mostrado na Figura 4.7.



**Figura 4.7.** Testes de fotodegradação com os marcadores para o  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .

Para sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , após a realização dos testes com os mesmos marcadores, foi visto que o resultado com  $\text{N}_2$  é bem semelhante ao do EDTA, apresentando um mecanismo equivalente ao do  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , ou seja, com participação de ambos os portadores de carga, como mostrado na Figura 4.8.



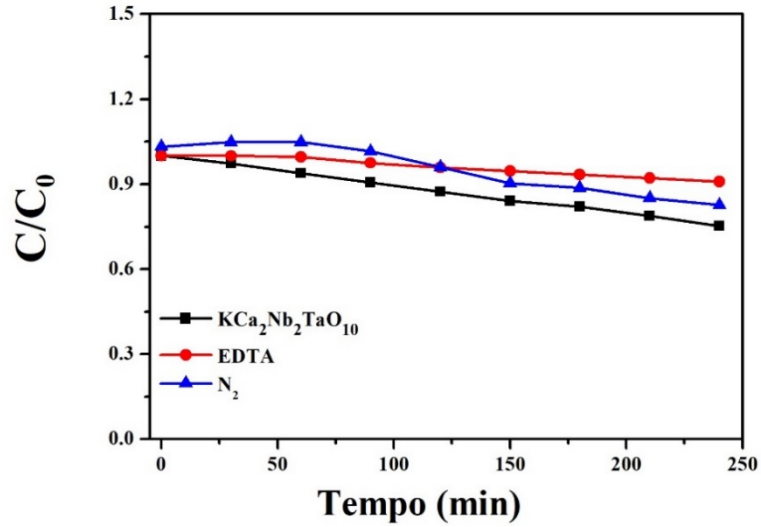


Figura 4.8. Testes de fotodegradação com os marcadores para o  $KCa_2Nb_2TaO_{10}$ .

#### 4.4.3.2 Oxinitretos

A Figura 4.9 apresenta as curvas de  $C/C_0$  para os testes de adsorção no escuro e eficiência fotocatalítica para os oxinitretos. Não se observou adsorção do RNL aos oxinitretos nem atividade fotocatalítica.

Uma possível explicação para os oxinitretos não terem apresentado um resultado satisfatório na fotocatalise é pelo fato de que a nitretação cria um subnível intermediário superior à BV (ver Figura 1.6) que impediria a formação do radical hidroxila, de forma semelhante ao ocorrido para o mesmo teste fotocatalítico dos óxidos puros.

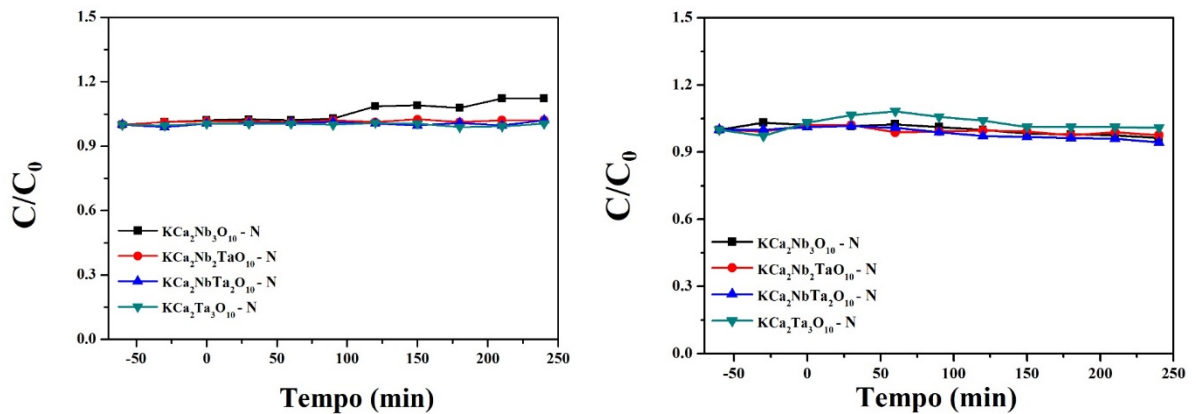


Figura 4.9. Curvas de  $C/C_0$  para os oxinitretos: adsorção (a) e eficiência fotocatalítica (b).

#### **4.5 Conclusão**

Para as reações de foto-hidroxilação com o ácido tereftálico, o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  apresentou um melhor resultado para a formação dos radicais hidroxilas, estando relacionado com a maior distorção dos octaedros nessa estrutura. Os testes de adsorção no escuro com o RNL, para ambos os sistemas, comprovaram a falta de interação entre o corante em sua forma aniônica e a superfície do catalisador, as quais estão carregadas negativamente, como consequência do pH 6 utilizado nos testes fotocatalíticos. Testes fotocatalíticos com o RNL apresentaram melhor resultado para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , podendo ser atribuído a duas possíveis explicações: uma explicação seria pelo  $\text{Cs}^+$  que não saiu do espaço interlamelar e que vai interagir com o RNL e a outra foi pelo cálculo de DOS, indicando que a BV para esse material se localiza abaixo do potencial de formação do radical hidroxila. Os mecanismos de formação para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  é sensível tanto ao buraco ( $\text{h}^+$ ) quanto ao elétron ( $\text{e}^-$ ) e o mecanismo têm contribuição desses dois portadores de carga que são fotogerados. Para os testes fotocatalíticos com os oxinitretos não foram observados resultados significativos, pois o processo de nitretação cria um subnível intermediário superior à BV que dificulta a formação do radical hidroxila.

**Capítulo 5:**  
**Conclusões Gerais e Perspectivas**  
**Futuras**

## **5 Conclusões e Perspectivas futuras**

### **5.1 Conclusões Gerais**

No presente trabalho, o método de síntese por estado sólido e troca iônica foram efetivas na preparação dos tantaloniobatos lamelares. As caracterizações (DRX, IV, UV-Vis e Raman) confirmaram a organização dos materiais a curto e longo alcance. As modificações topoquímicas proposta para os óxidos puros foram otimizadas e apresentaram resultados significativos. Em relação às propriedades fotocatalíticas, foram investigadas tanto os óxidos puros e quanto para os oxinitretos, em que se avaliou a eficiência desses sistemas nas reações de foto-hidroxilação com ácido tereftálico e na descoloração de um corante aniônico (RNL), observando que os óxidos puros apresentaram melhores resultados quando comparado com os oxinitretos.

### **5.2 Perspectivas Futuras**

- Realização do refinamento Rietveld para as amostras sintetizadas;
- Realizar teste de fotocatalise para o  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , para avaliar sua eficiência fotocatalítica e corroborar com os dados discutidos na fotocatalise dos óxidos puros;
- Estudar a aplicação dos oxinitretos em outras condições reacionais, como exemplo, utilizar lâmpadas com uma potência maior, realizar testes com corante catiônico;
- Estudar a fotohidroxilação do ácido tereftálico borbulhando  $\text{N}_2$ .

# Capítulo 6:

## Referências Bibliográficas

## 6 Referências

- AGUIAR, R. et al. The vast colour spectrum of ternary metal oxynitride pigments. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 1, p. 70-75, 2008.
- ALCÂNTARA, M.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- ASAHI, R. et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269-271, 2001.
- AURIVILLIUS, B. B. Aurivillius, Ark. Kemi 1, 463 (1949). **Ark. Kemi**, v. 1, p. 463, 1949.
- BIZETO, M. A. **Niobatos lamelares: síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes**. 2003. Universidade de São Paulo
- 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.
- BOYD, I. W.; ZHANG, J.-Y. Photo-induced growth of dielectrics with excimer lamps. **Solid-State Electronics**, v. 45, n. 8, p. 1413-1431, 2001.
- BRITO, A. S. et al. Theoretical-experimental evaluation of the photocatalytic activity of  $\text{KCa}_2\text{Ta}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{10}$ . **Materials Letters**, v. 253, p. 392-395, 2019.
- BUBACZ, K. et al. Investigation of OH radicals formation on the surface of  $\text{TiO}_2/\text{N}$  photocatalyst at the presence of terephthalic acid solution. Estimation of optimal conditions. **Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 261, p. 7-11, 2013.
- BYEON, S.-H.; NAM, H.-J. Neutron diffraction and FT-Raman study of ion-exchangeable layered titanates and niobates. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 6, p. 1771-1778, 2000.
- CATANHO, M.; MALPASS, G.; DE JMO THEO, A. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983, 2006.
- CHAIWICHIAN, S. et al. Novel visible-light-driven  $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  nanocomposites toward degradation of dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 349, p. 183-192, 2017.
- CHEN, X. et al. Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen doped titania nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 1, p. 41-49, 2005.
- CHEN, Y. et al. Structure and dehydration of layered perovskite niobate with bilayer hydrates prepared by exfoliation/self-assembly process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 7, p. 1684-1694, 2008.

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.

CHEVIRÉ, F.; TESSIER, F.; MARCHAND, R. Optical properties of the perovskite solid solution  $\text{LaTiO}_2\text{N}-\text{ATiO}_3$  (A= Sr, Ba). **European journal of inorganic chemistry**, v. 2006, n. 6, p. 1223-1230, 2006.

COMPTON, O. C. et al. A building block approach to photochemical water-splitting catalysts based on layered niobate nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 15, p. 6202-6208, 2008.

DA SILVA 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.

DELMAS, C.; FOUASSIER, C.; HAGENMULLER, P. Structural classification and properties of the layered oxides. **Physica B+ c**, v. 99, n. 1-4, p. 81-85, 1980.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167-176, 2015.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

DION, M.; GANNE, M.; TOURNOUX, M. Nouvelles familles de phases  $\text{MIMII}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  a feuillets "perovskites". **Materials Research Bulletin**, v. 16, n. 11, p. 1429-1435, 1981.

DION, M.; GANNE, M.; TOURNOUX, M. Structure cristalline de la pérovskite feuilletée ferroélastique  $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . **Revue de chimie minérale**, v. 21, n. 1, p. 92-103, 1984.

\_\_\_\_\_. ChemInform Abstract: Ferroelastic Layered Perovskites  $\text{M(I)}(\text{A}_{n-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1})$  with n: 2, 3, and 4. **Chemischer Informationsdienst**, v. 17, n. 31, 1986.

DION, M.; PIFFARD, Y.; TOURNOUX, M. The tetratitanates  $\text{M}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  (M= Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 917-918, 1978.

DOMEN, K. et al. A novel series of photocatalysts with an ion-exchangeable layered structure of niobate. **Catalysis Letters**, v. 4, n. 4-6, p. 339-343, 1990.

EBINA, Y.; SAKAI, N.; SASAKI, T. Photocatalyst of lamellar aggregates of  $\text{RuO}_x^-$  loaded perovskite nanosheets for overall water splitting. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 36, p. 17212-17216, 2005.

EBINA, Y.; SASAKI, T.; WATANABE, M. Study on exfoliation of layered perovskite-type niobates. **Solid State Ionics**, v. 151, n. 1-4, p. 177-182, 2002.

FU, H. et al. Mechanistic study of visible-light-induced photodegradation of 4-chlorophenol by  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  ( $0.021 < x < 0.049$ ) with low nitrogen concentration. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.

FUKUOKA, H.; ISAMI, T.; YAMANAKA, S. Crystal structure of a layered perovskite niobate  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 1, p. 40-45, 2000.

GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics**. Elsevier, 2013. ISBN 1483146022.

GALVEN, C. et al. Structural characterization of a new acentric Ruddlesden–Popper layered perovskite compound:  $\text{LiHSrTa}_2\text{O}_7$ . **Dalton Transactions**, v. 39, n. 13, p. 3212-3218, 2010.

GAO, Q.; GIORDANO, C.; ANTONIETTI, M. Controlled synthesis of tantalum oxynitride and nitride nanoparticles. **Small**, v. 7, n. 23, p. 3334-3340, 2011.

GARCIA, J. et al. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  systems. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 1-2, p. 105-110, 2007.

GASPERIN, M. Structure du triniobate (V) de potassium  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , un niobate lamellaire. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 2024-2026, 1982.

GASPERIN, M.; LE BIHAN, M. T. Mecanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule  $\text{A}_4\text{Nb}_4\text{O}_{17}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 346-353, 1982.

GENG, F. et al. Gigantic swelling of inorganic layered materials: A bridge to molecularly thin two-dimensional nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 14, p. 5491-5500, 2014.

GENG, F. et al. Unusually stable ~100-fold reversible and instantaneous swelling of inorganic layered materials. **Nature Communications**, v. 4, p. 1632, 2013.

GENG, F. et al. Tetrabutylphosphonium ions as a new swelling/delamination agent for layered compounds. **Chemical Communications**, v. 50, n. 69, p. 9977-9980, 2014.

GESELBRACHT, M. et al. Early Transition Metal Oxides and a Pinch of Salt: New Synthetic Routes to Titanates and Niobates. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 453, 1996.

GESELBRACHT, M. J. et al. New solid acids in the triple-layer Dion–Jacobson layered perovskite family. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 3, p. 398-406, 2011.



GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, p. 71-78, 2000.

GUERTIN, S. L. et al. Thermal stability and high temperature polymorphism of topochemically-prepared Dion–Jacobson triple-layered perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 370-374, 2015.

HAN, Y.-S.; PARK, I.; CHOY, J.-H. Exfoliation of layered perovskite,  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , into colloidal nanosheets by a novel chemical process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 1277-1282, 2001.

HATA, H. et al. Direct deposition of trivalent rhodium hydroxide nanoparticles onto a semiconducting layered calcium niobate for photocatalytic hydrogen evolution. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 794-799, 2008.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HU, Y.; GUO, P.; GUO, L. Synthesis and photocatalytic properties of Cr-doped  $\text{KSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 1007-1013, 2012.

HU, Y.; SHI, J.; GUO, L. Enhanced photocatalytic hydrogen production activity of chromium doped lead niobate under visible-light irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 403-409, 2013.

HUANG, Y. et al. Fabrication and photocatalytic property of Pt-intercalated layered perovskite niobates  $\text{H}_{1-x}\text{LaNb}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$  ( $x=0-0.15$ ). **Journal of hazardous materials**, v. 166, n. 1, p. 103-108, 2009.

HUANG, Y. et al. Photocatalytic property of partially substituted Pt-intercalated layered perovskite,  $\text{ASr}_2\text{TaxNb}_{3-x}\text{O}_{10}$  ( $A=\text{K}, \text{H}; X=0, 1, 1.5, 2$  and  $3$ ). **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 3, p. 1019-1027, 2011.

HUANG, Y. et al. Synthesis and photochemical properties of La-doped  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 22, p. 6432-6438, 2008.

HYEON, K.-A.; BYEON, S.-H. Synthesis and structure of new layered oxides,  $\text{MILa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $M=\text{Co}, \text{Cu},$  and  $\text{Zn}$ ). **Chemistry of materials**, v. 11, n. 2, p. 352-357, 1999.

IDA, S. et al. Black-colored nitrogen-doped calcium niobium oxide nanosheets and their photocatalytic properties under visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 3, n. 29, p. 11521-11524, 2013.

IDA, S. et al. Preparation of Tantalum-Based Oxynitride Nanosheets by Exfoliation of a Layered Oxynitride,  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_y$ , and Their Photocatalytic Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 38, p. 15773-15782, 2012.

ISHIBASHI, K.-I. et al. Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 3, p. 207-210, 2000.

JACOBSON, A. J.; JOHNSON, J. W.; LEWANDOWSKI, J. Intercalation of the layered solid acid HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> by organic amines. **Materials research bulletin**, v. 22, n. 1, p. 45-51, 1987.

JACOBSON, A. J.; JOHNSON, J. W.; LEWANDOWSKI, J. T. Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of K[Ca<sub>2</sub>Na<sub>n-3</sub>Nb<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>]. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 23, p. 3727-3729, 1985.

JACOBSON, A. J.; LEWANDOWSKI, J. T.; JOHNSON, J. W. Ion exchange of the layered perovskite KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> by protons. **Journal of the Less Common Metals**, v. 116, n. 1, p. 137-146, 1986.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991.

JIANG, D. et al. Dion–Jacobson-type perovskite KCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> nanosheets hybridized with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for photocatalytic H<sub>2</sub> production. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 15, p. 3767-3773, 2018.

JING, Y.; CHAPLIN, B. P. Mechanistic study of the validity of using hydroxyl radical probes to characterize electrochemical advanced oxidation processes. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 4, p. 2355-2365, 2017.

JOSEPHA, E. A. et al. Synthesis and thermal stability studies of a series of metastable Dion–Jacobson double-layered neodymium-niobate perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 216, p. 85-90, 2014.

KALANTAR-ZADEH, K. et al. Two dimensional and layered transition metal oxides. **Applied Materials Today**, v. 5, p. 73-89, 2016.

KELLER, S. W.; KIM, H. N.; MALLOUK, T. E. Layer-by-Layer Assembly of Intercalation Compounds and Heterostructures on Surfaces: Toward Molecular "Beaker" Epitaxy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 19, p. 8817-8818, 1994.

KIM, H. G. et al. A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: Substitution effect of lead. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 4, p. 1214-1218, 2006.

KIM, H. G. et al. Enhanced photochemical properties of electron rich W-doped PbBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> layered perovskite material under visible-light irradiation. **Materials Letters**, v. 62, n. 8-9, p. 1427-1430, 2008.

KIM, Y.-I.; KIM, S.-J. Ionic conductivity of Dion-Jacobson type oxide LiLaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and oxynitride LiLaTa<sub>2</sub>O<sub>6.15</sub>N<sub>0.57</sub> measured by impedance spectroscopy. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3318-3323, 2015.

KOBAYASHI, Y. et al. Scrolled sheet precursor route to niobium and tantalum oxide nanotubes. **Nano Letters**, v. 7, n. 7, p. 2142-2145, 2007.

KOBAYASHI, Y. et al. Ion-exchangeable, electronically conducting layered perovskite oxyfluorides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 28, p. 9849-9855, 2009.

KOITO, Y. et al. Structure–Activity Correlations for Brønsted Acid, Lewis Acid, and Photocatalyzed Reactions of Exfoliated Crystalline Niobium Oxides. **ChemCatChem**, v. 9, n. 1, p. 144-154, 2017.

KUDO, A.; KATO, H.; NAKAGAWA, S. Water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on new Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M= Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: factors affecting the photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 571-575, 2000.

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.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 2002.

LACERDA, C. A. M. Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico de óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio. 2010.

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

\_\_\_\_\_. A Comparison Study of Rhodamine B Photodegradation over Nitrogen-Doped Lamellar Niobic Acid and Titanic Acid under Visible Light Irradiation. **Chemistry-A European Journal**, v. 15, n. 14, p. 3538-3545, 2009.

LIU, H.; WANG, H.; LI, S. The role of annealing temperature in enhancing the photocatalytic activity of nitrogen-doped hexaniobate. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 25, p. 294-300, 2014.

LIU, Y. et al. Ultrathin HNbWO<sub>6</sub> nanosheets: facile synthesis and enhanced hydrogen evolution performance from photocatalytic water splitting. **Chemical Communications**, v. 51, n. 82, p. 15125-15128, 2015.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015.

MA, R.; BANDO, Y.; SASAKI, T. Directly Rolling Nanosheets into Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 7, p. 2115-2119, 2004.

MA, R. et al. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: A method to obtain positively charged nanosheets. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 39, p. 3809-3813, 2006.

MA, R.; SASAKI, T. Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. **Advanced Materials**, v. 22, n. 45, p. 5082-5104, 2010.

MACHIDA, M. et al. Photocatalytic property and electronic structure of triple-layered perovskite tantalates,  $MCa_2Ta_3O_{10}$  (M = Cs, Na, H, and  $C_6H_{13}NH_3$ ). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 16, p. 7801-7806, 2005.

MAEDA, K.; EGUCHI, M. Structural effects of two-dimensional perovskite  $Ca_2Nb_2TaO_{10}^-$  nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 4, p. 1064-1069, 2016.

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.

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.

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.

MALUANGNONT, T. et al. Osmotic swelling of layered compounds as a route to producing high-quality two-dimensional materials. A comparative study of tetramethylammonium versus tetrabutylammonium cation in a lepidocrocite-type titanate. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 15, p. 3137-3146, 2013.

MARCHAND, R.; BROHAN, L.; TOURNOUX, M.  $TiO_2$  (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate  $K_2Ti_8O_{17}$ . **Materials Research Bulletin**, v. 15, n. 8, p. 1129-1133, 1980.

MATSUMOTO, Y. et al. N doping of oxide nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 19, p. 6644-6645, 2009.

MITSUYAMA, T. et al. Enhanced photocatalytic water splitting of hydrous  $LiCa_2Ta_3O_{10}$  prepared by hydrothermal treatment. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 81, n. 3, p. 401-406, 2008.

MITSUYAMA, T. et al. Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of  $A'_{1-x}Na_xCa_2Ta_3O_{10} \cdot nH_2O$  ( $A' = K$  and  $Li$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 6, p. 1419-1424, 2008.

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

MOON, K.-H. et al. Crystal structures and color properties of new complex perovskite oxynitrides  $AMg_{0.2}Ta_{0.8}O_{2.6}N_{0.4}$  (A= Sr, Ba). **Dalton Transactions**, v. 45, n. 13, p. 5614-5621, 2016.

MOURÃO, H. A. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Embrapa Instrumentação-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2009.

NEDJAR, R.; BOREL, M. M.; RAVEAU, B.  $H_3ONb_3O_8$  and  $HNb_3O_8$ : New protonic oxides with a layer structure involving ion exchange properties. **Materials research bulletin**, v. 20, n. 11, p. 1291-1296, 1985.

NEELAVANNAN, M.; REVATHI, M.; BASHA, C. A. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 371-378, 2007.

NOBBS, J. H. Kubelka—Munk theory and the prediction of reflectance. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 15, n. 1, p. 66-75, 1985.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. **Chemical reviews**, v. 117, n. 17, p. 11302-11336, 2017.

OSHIMA, T. et al. Photocatalytic overall water splitting on Pt nanocluster-intercalated, restacked  $KCa_2Nb_3O_{10}$  nanosheets: the promotional effect of co-existing ions. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 1, p. 189-194, 2019.

OZAWA, T. C. et al. Bulk functional materials design using oxide nanosheets as building blocks: A new upconversion material fabricated by flocculation of  $Ca_2Nb_3O_{10}^-$  nanosheets with rare-earth ions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 3, p. 1729-1738, 2014.

PETRUCCELLI, G. C. **Síntese, caracterização e termoquímica de materiais lamelares nanoestruturados derivados de magadeita**. 2008. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química

RAO, M. P. et al. Synthesis of N-doped potassium tantalate perovskite material for environmental applications. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 258, p. 647-655, 2018.

RAUF, M.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical engineering journal**, v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of  $TiO_2$  doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, n. 1-3, p. 13-27, 2011.

REDDY, J. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on nitrogen doped layered perovskites, CsM<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M= Ba and Sr). **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2869-2875, 2015.

RUDDLESDEN, S.; POPPER, P. New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type. **Acta Crystallographica**, v. 10, n. 8, p. 538-539, 1957.

\_\_\_\_\_. The compound Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its structure. **Acta Crystallographica**, v. 11, n. 1, p. 54-55, 1958.

SAKAKI, M. et al. Hydrothermal synthesis followed by post heat-treatment: A novel route for the fabrication of KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> layered compound. **Solid State Sciences**, v. 82, p. 59-64, 2018.

SAUPE, G. B. et al. Nanoscale tubules formed by exfoliation of potassium hexaniobate. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 6, p. 1556-1562, 2000.

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.

SCHOONHEYDT, R. A. et al. **Pillared Clays and Pillared Layered Solids**. Pure and Applied Chemistry. 71: 2367 p. 1999.

SCHOTTENFELD, J. A. et al. Structural analysis and characterization of layer perovskite oxynitrides made from Dion–Jacobson oxide precursors. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 7, p. 2313-2321, 2005.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SHIGUIHARA, A. L. **Hexaniobato lamelar: Estudos de esfoliação e intercalação**. 2004. Universidade de São Paulo

\_\_\_\_\_. **Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros**. 2010. Universidade de São Paulo

SOARES, G. B. et al. Facile synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 287-294, 2011.

SUGIMOTO, W. et al. Preparation of ruthenic acid nanosheets and utilization of its interlayer surface for electrochemical energy storage. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 34, p. 4092-4096, 2003.

TEIXEIRA, A. R. F. A. et al. SrSnO<sub>3</sub> perovskite obtained by the modified Pechini method- Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 369, p. 181-188, 2019.

TESSIER, F. et al. Optical properties of oxynitride powders. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 117, n. 1361, p. 1-5, 2009.

TODA, K. et al. New Layered Perovskite Compound Synthesized by the Soft Chemistry:  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . **Key Engineering Materials**, v. 169-170, p. 231-234, 1999.

TODA, K. et al. Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: new dion–jacobson phase  $\text{M}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  (M= alkali metal) and ruddlesden–popper phase  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ . **Materials research bulletin**, v. 34, n. 6, p. 971-982, 1999.

TREACY, M. M. J. et al. Electron Microscopy Study of Delamination in Dispersions of the Perovskite-Related Layered Phases  $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ : Evidence for Single-Layer Formation. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 3, p. 279-286, 1990.

UPPULURI, R. et al. Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 7, p. 2401-2430, 2018.

VICIU, L. et al. Transition-metal Dion-Jacobson layered perovskites,  $\text{M}_{0.5}\text{LaNb}_2\text{O}_7$ . **Materials research bulletin**, v. 39, n. 14-15, p. 2147-2154, 2004.

WADSLEY, A.; MUMME, W. The crystal structure of  $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ , and an ordered intergrowth of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ . **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 392-396, 1968.

WANG, L. et al. Synthesis of a Li-Mn-oxide with Disordered Layer Stacking through Flocculation of Exfoliated  $\text{MnO}_2$  Nanosheets, and Its Electrochemical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 23, p. 4508-4514, 2003.

WATANABE, M.; BANDO, Y.; TSUTSUMI, M. A new member of sodium titanates,  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 397-399, 1979.

WEBER, D. et al. Trivalent iridium oxides: layered triangular lattice iridate  $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{IrO}_2$  and oxyhydroxide  $\text{IrOOH}$ . **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 19, p. 8338-8345, 2017.

WEI, Y. et al. Enhancement of photocatalytic activity from  $\text{HCa}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_{10}$  ( $x=0, 1$ ), co-intercalated with sulfides particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 920-928, 2014.

WEI, Y. et al. Enhancement of photocatalytic activity from  $\text{HCa}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_{10}$  ( $x=0, 1$ ), co-intercalated with sulfides particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 920-928, 2014.

WERTHMANN, R.; HOPPE, R. Über Oxotitanate der Alkalimetalle. Zur Kenntnis von  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 519, n. 12, p. 117-133, 1984.

XIANG, Q.; YU, J.; WONG, P. K. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 163-167, 2011.

XU, J. et al. A biosensor consisting of Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> substrates and functional molecule manganese porphyrins (MnTMPyP) utilized for the determinations of nitrite. **Functional Materials Letters**, v. 11, n. 03, p. 1850053, 2018.

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.

YOSHIMURA, J. et al. Visible light-induced photocatalytic behavior of a layered perovskite-type rubidium lead niobate, RbPb<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 9, p. 1970-1973, 1993.

YUAN, H. et al. Synthesis of KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> crystals with varying grain sizes and their nanosheet monolayer films as seed layers for piezo MEMS applications. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27473-27478, 2015.

ZHANG, T. et al. Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO<sub>3</sub> microcubes. **Nanoscale**, v. 5, n. 18, p. 8375-8383, 2013.

ZHOU, C.; CHEN, G.; WANG, Q. High photocatalytic activity of porous K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 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.

ZHOU, H. et al. Assembly of Core-Shell Structures for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Aqueous Methanol. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3362-3368, 2010.

ZHU, X. **Piezoelectric ceramic materials: processing, properties, characterization, and applications**. Nova Science Publishers, 2010. ISBN 1616684186.

ZONG, X.; WANG, L. Ion-exchangeable semiconductor materials for visible light-induced photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 18, p. 32-49, 2014.

ZONG, X. et al. Photocatalytic water oxidation on F, N co-doped TiO<sub>2</sub> with dominant exposed {001} facets under visible light. **Chemical Communications**, v. 47, n. 42, p. 11742-11744, 2011.



# Capítulo 7:

## Anexo

## 7 Anexo

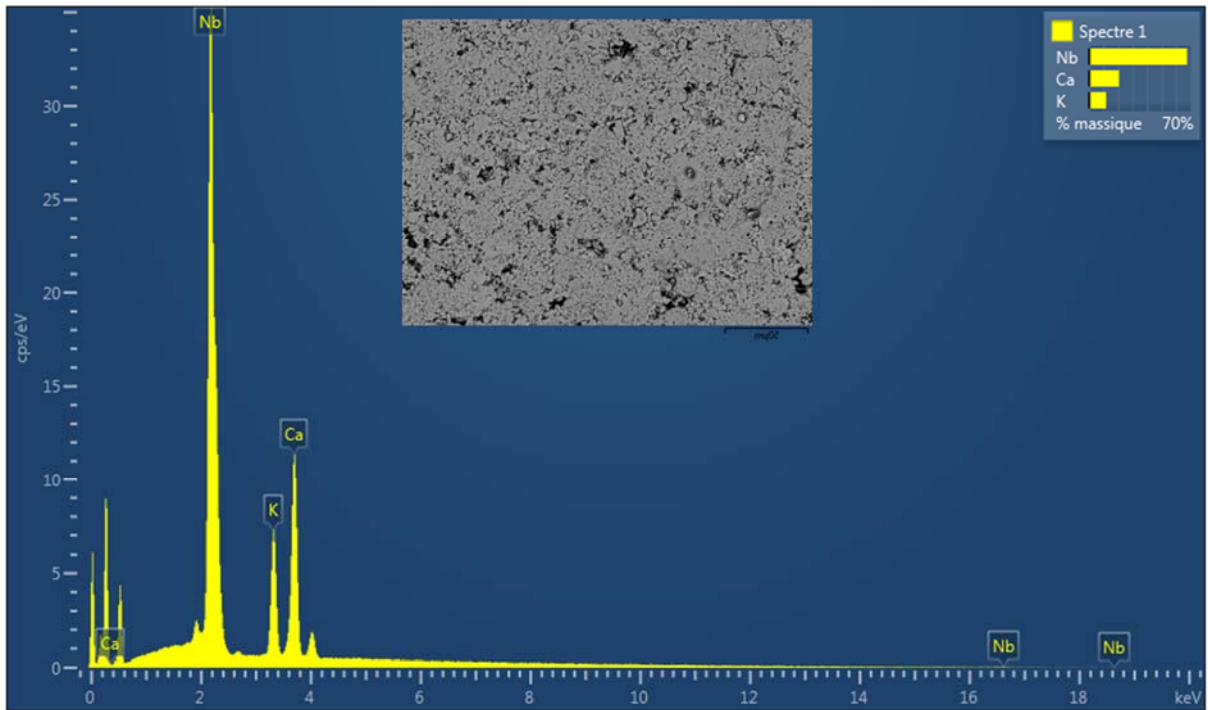
**Anexo 1:** Tabela de otimização das sínteses dos óxidos puros.

**Tabela 17.** Otimização das sínteses para o sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

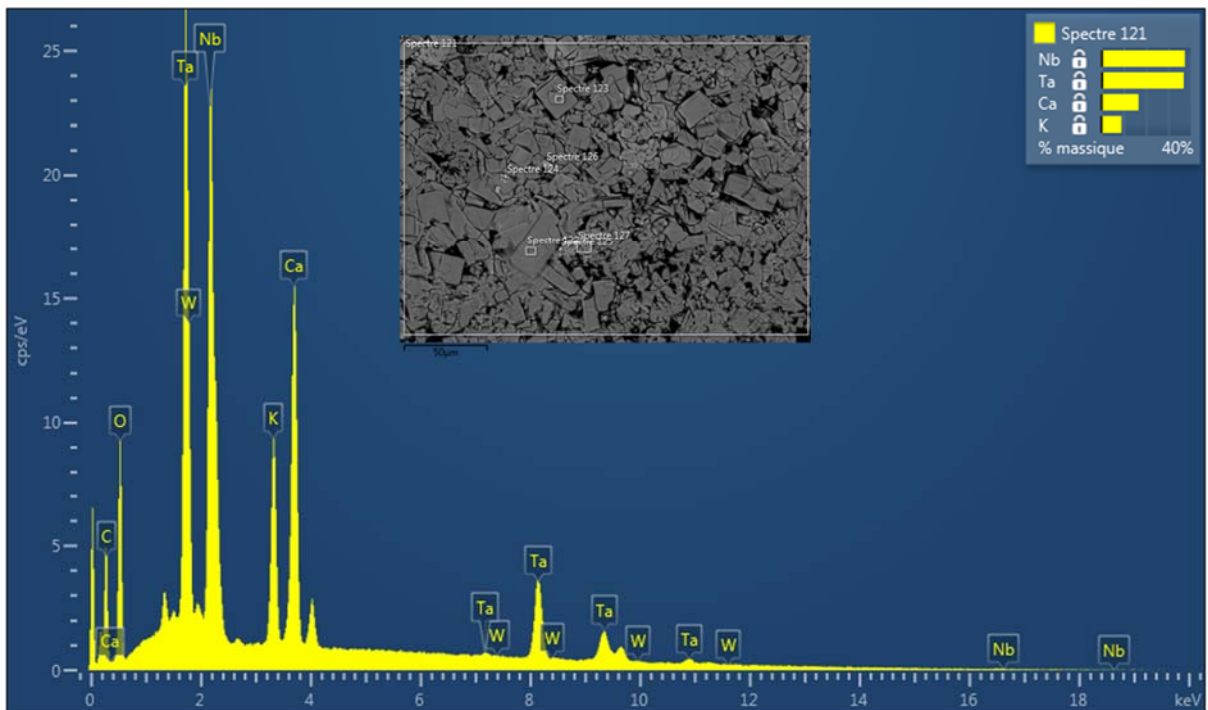
Amostras	% de excesso de $\text{K}_2\text{CO}_3$	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo de calcinação (h)	Lavagem
$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	40	1100	10	SIM
	35			
	30			
	25			
	20			
	10			
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$	50	1200	12	SIM
	40	1100	10	
	35	1100	10	
$\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$	50	1200	12	SIM
	40	1100	10	
	35	1100	10	
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}^*$	50	1200	12	SIM
	40	1200	12	
	35	1100	10	
	25	1100	10	
	20	1100	10	
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}^{**}$	1 mol de Cs: 10 mol de K 1 mol de Cs: 10 mol de K	350	24	SIM

\*Síntese testada para o estado sólido \*\*Síntese testada para reação de troca iônica

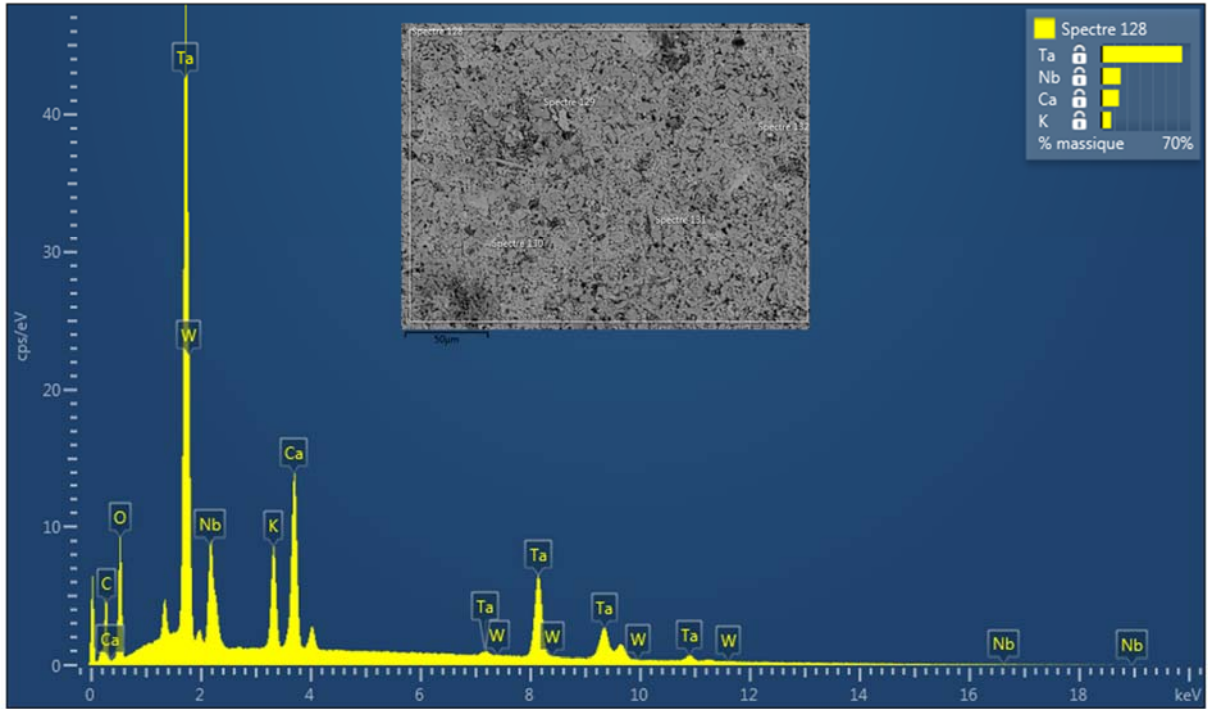
Anexo 2: Espectros de EDS e micrografias MEV dos óxidos puros.



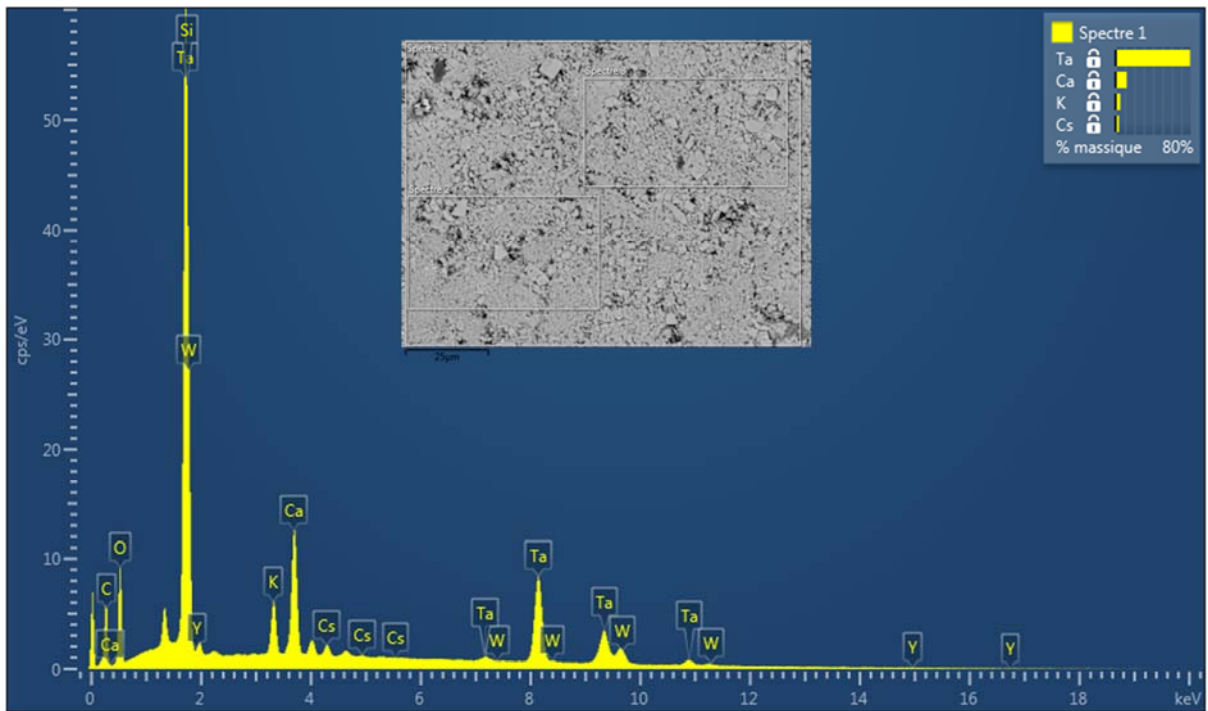
(a)



(b)



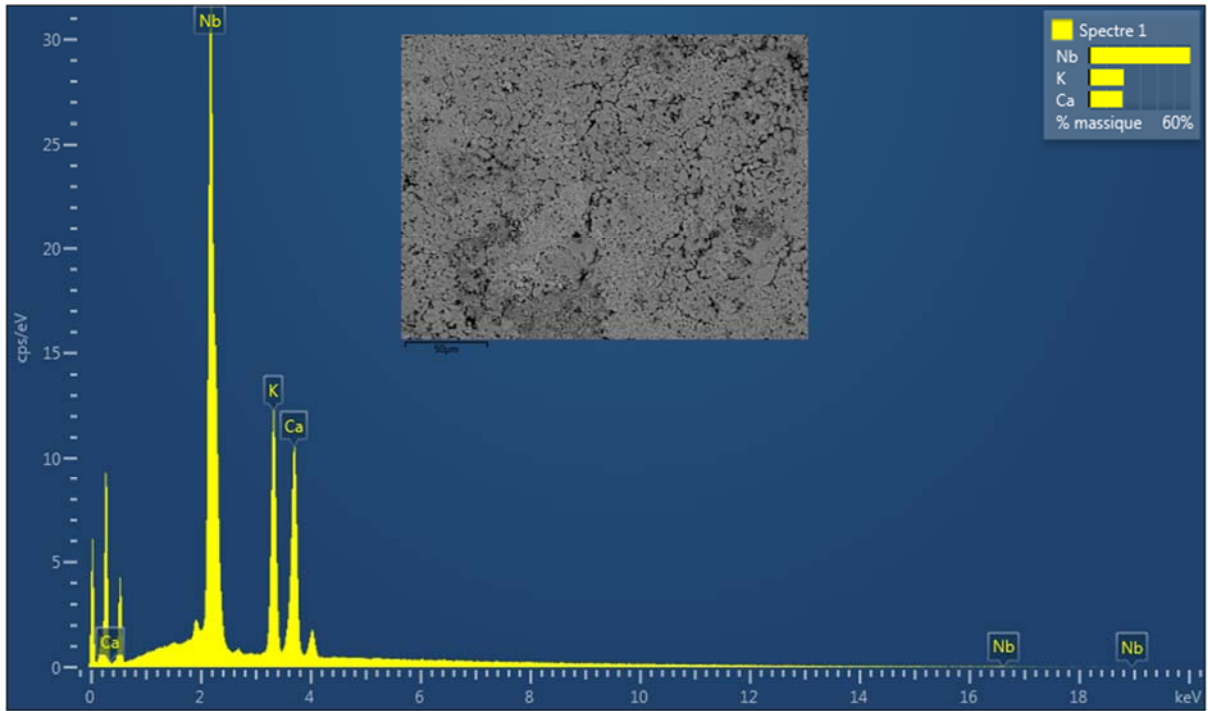
(c)



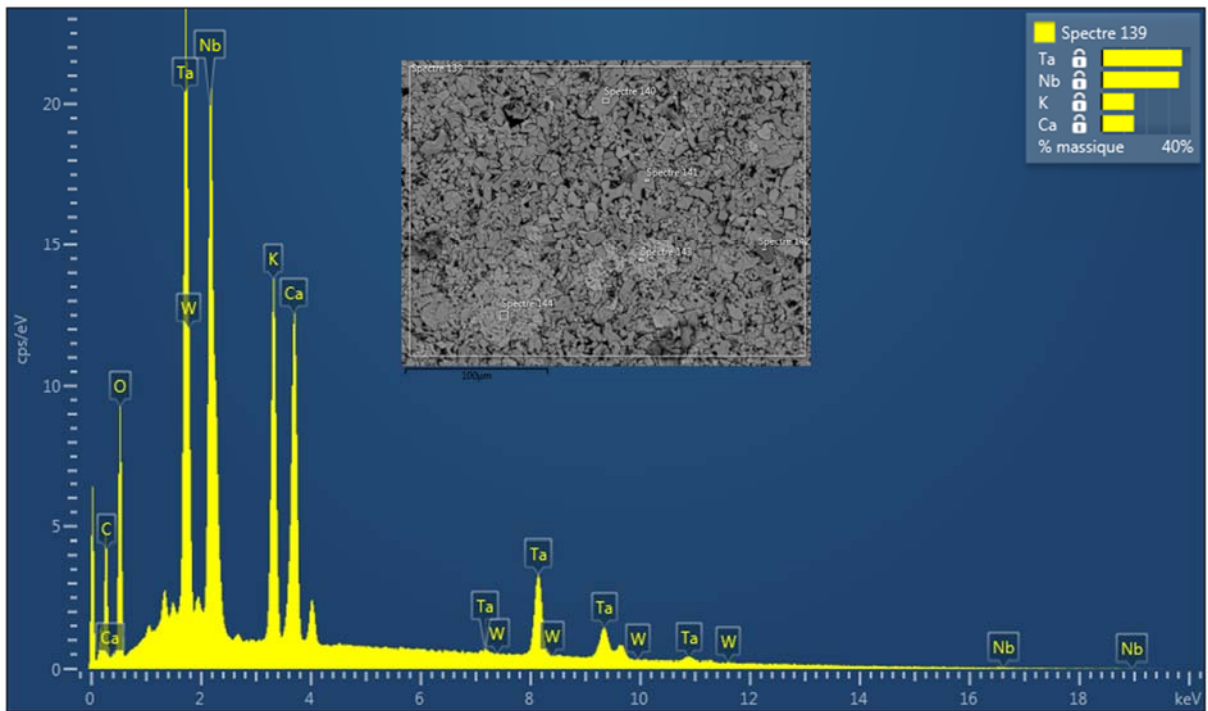
(d)

Figura 7.1. Espectros de EDS para (a)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c)  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e (d)  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .

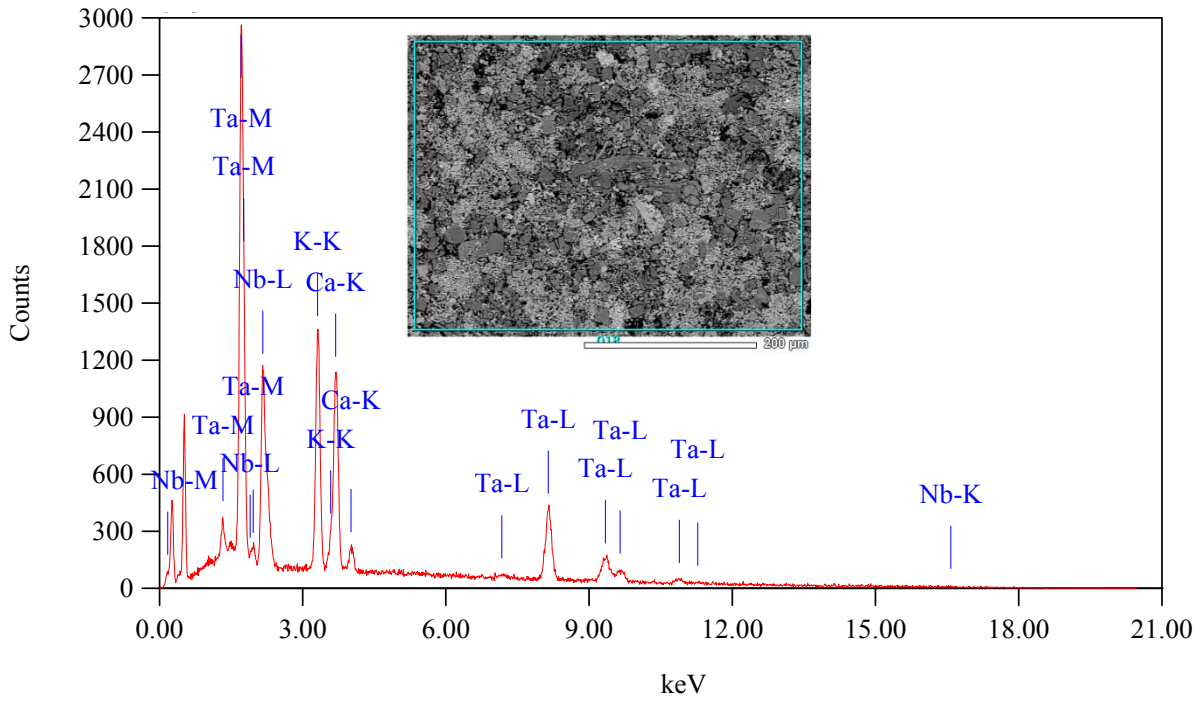
Anexo 3: Espectros de EDS e micrografias MEV dos oxinitretos.



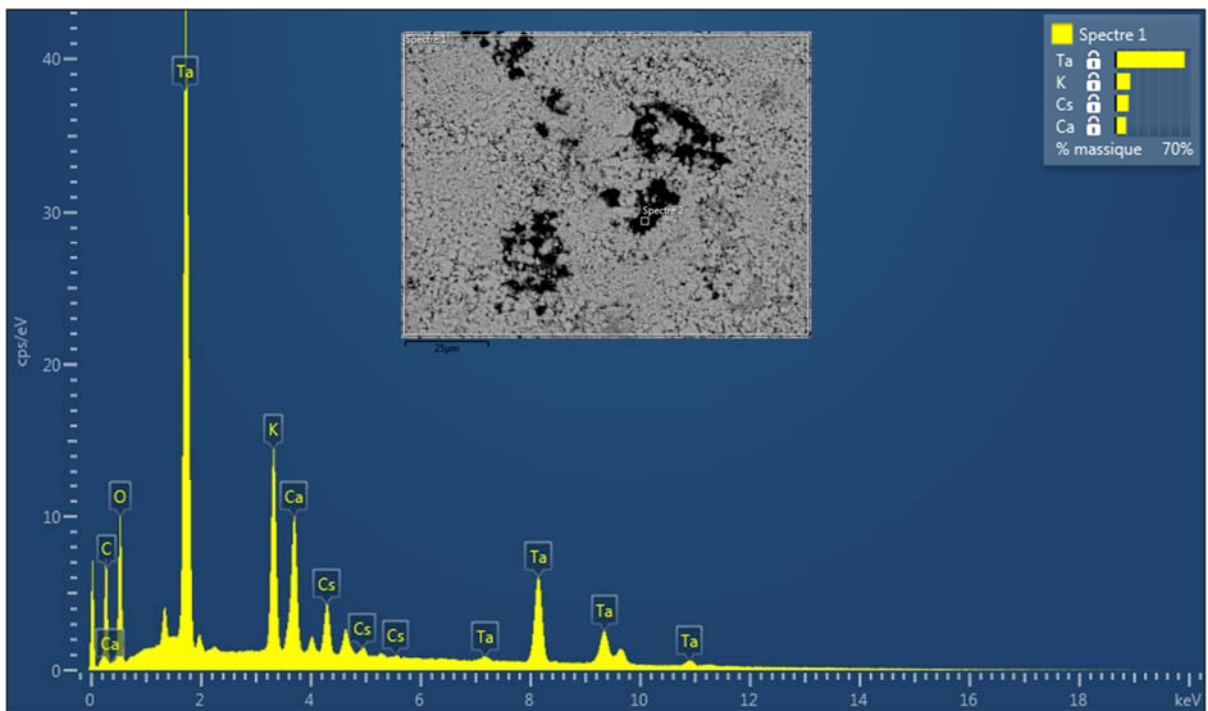
(a)



(b)



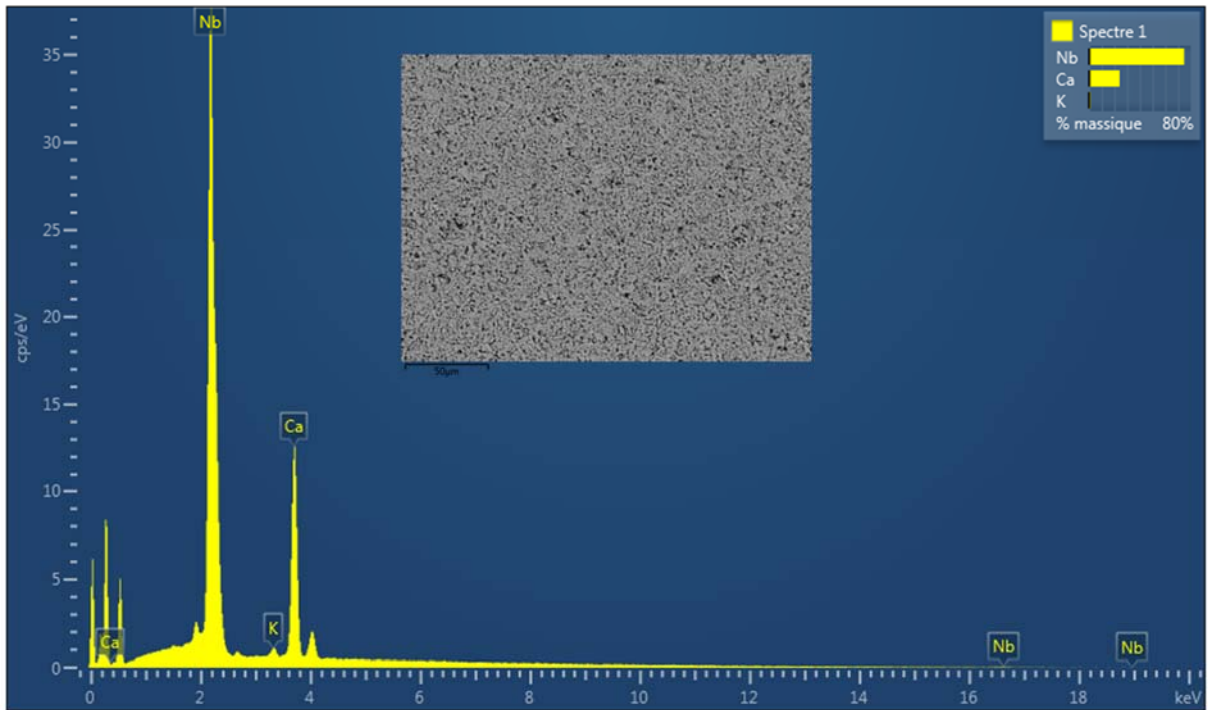
(c)



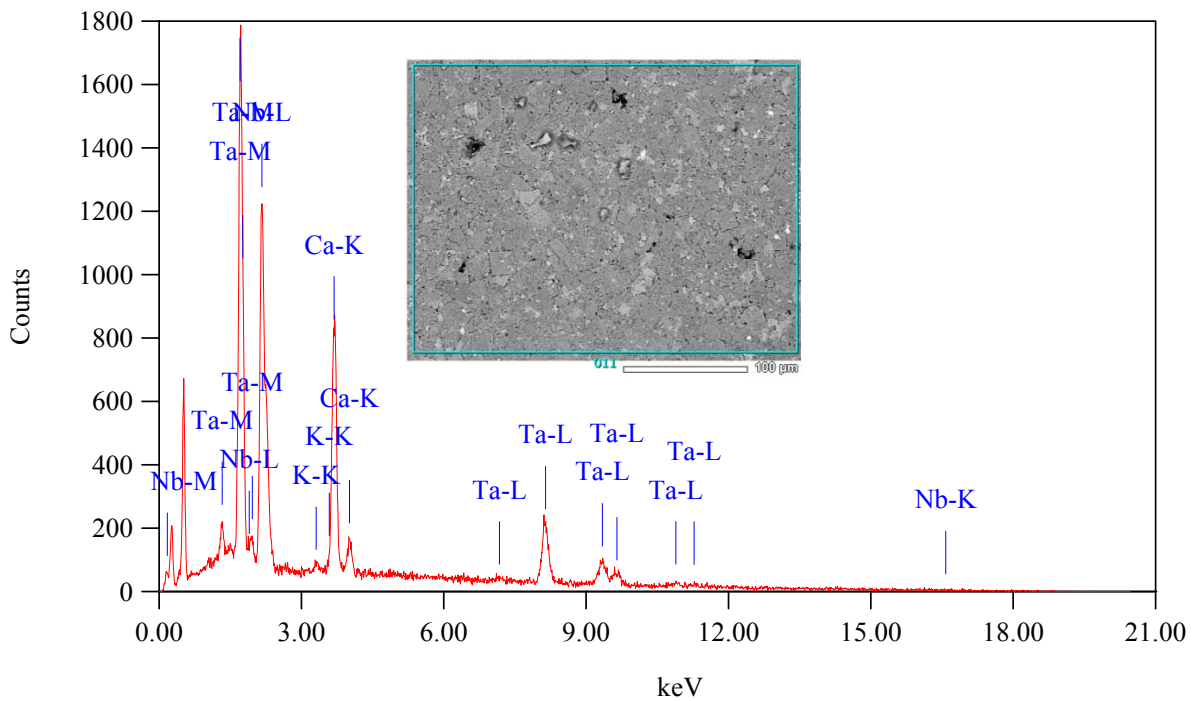
(d)

**Figura 7.2.** Espectros de EDS para (a)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ , (b)  $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}\text{-N}$ , (c)  $\text{KCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}\text{-N}$  e (d)  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}\text{-N}$ .

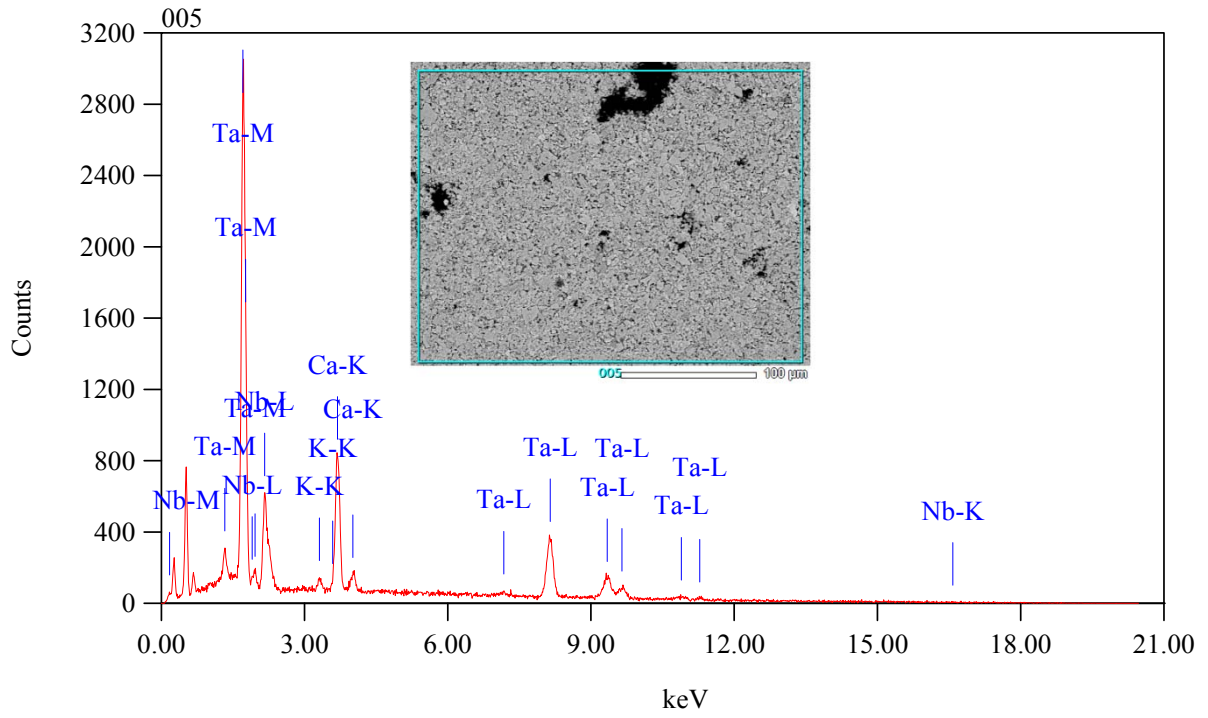
**Anexo 4:** Espectros de EDS e micrografias MEV dos óxidos protonados.



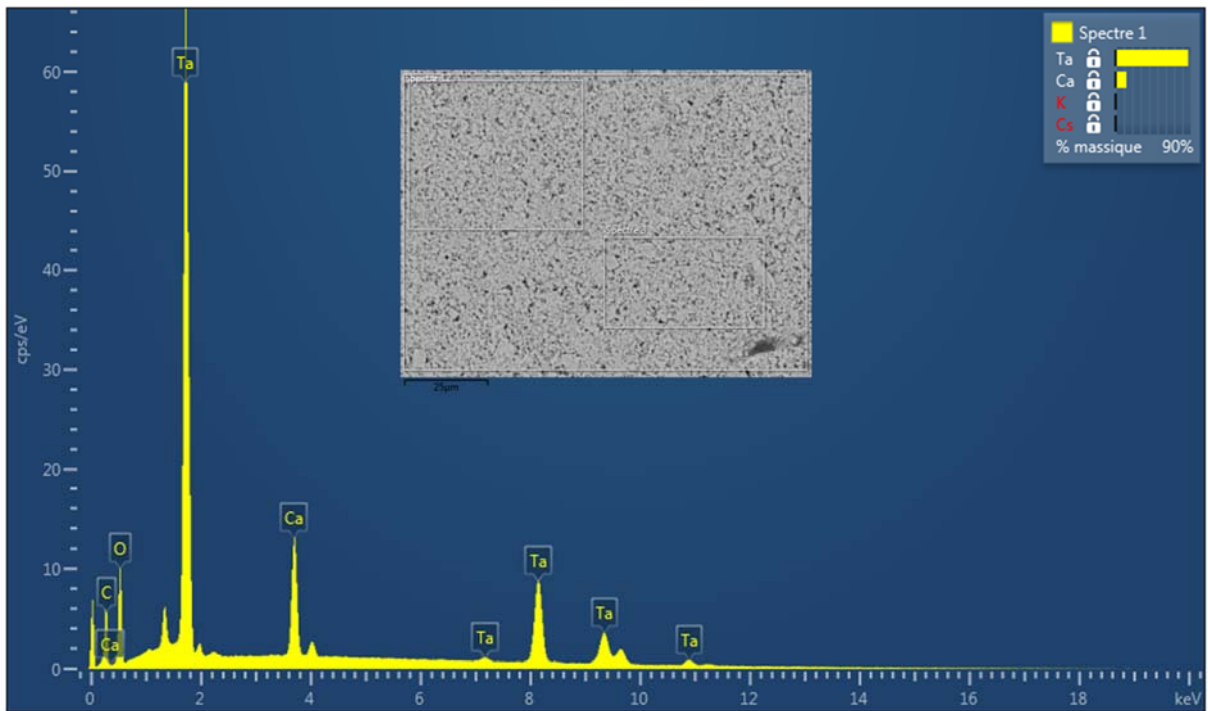
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.3. Espectros de EDS para (a)  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , (b)  $\text{HCa}_2\text{Nb}_2\text{TaO}_{10}$ , (c)  $\text{HCa}_2\text{NbTa}_2\text{O}_{10}$  e (d)  $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ .



Anexo 5: Análise térmica para os oxinitretos.

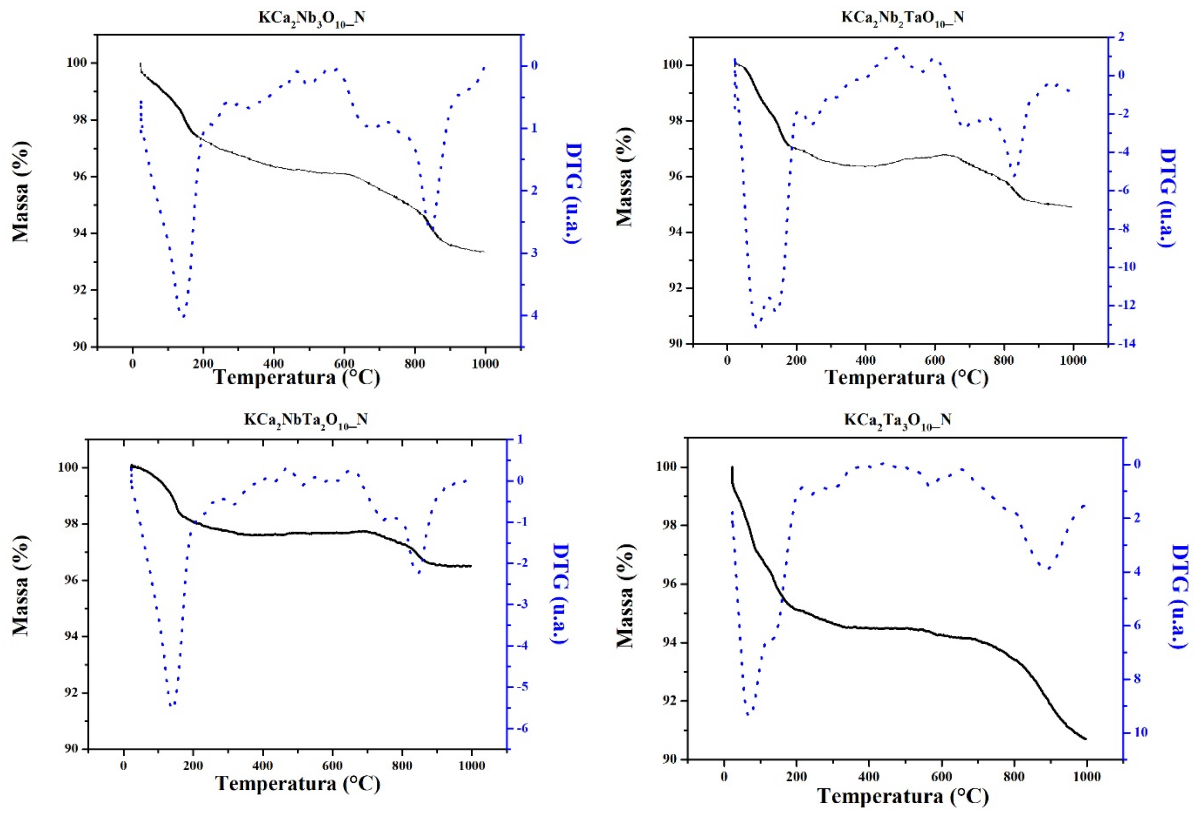


Figura 7.4. Curvas termogravimétricas para o sistema  $\text{K}_{1+x}\text{Ca}_2\text{Nb}_{(3-y)}\text{Ta}_y\text{O}_{(10-x)}\text{N}_x$ .

**Anexo 6:** Tabelas e gráficos comparativos dos deslocamentos Raman para os materiais sintetizados

**Tabela 18.** Comparação dos valores de deslocamento Raman entre os óxidos puros e oxinitretos.

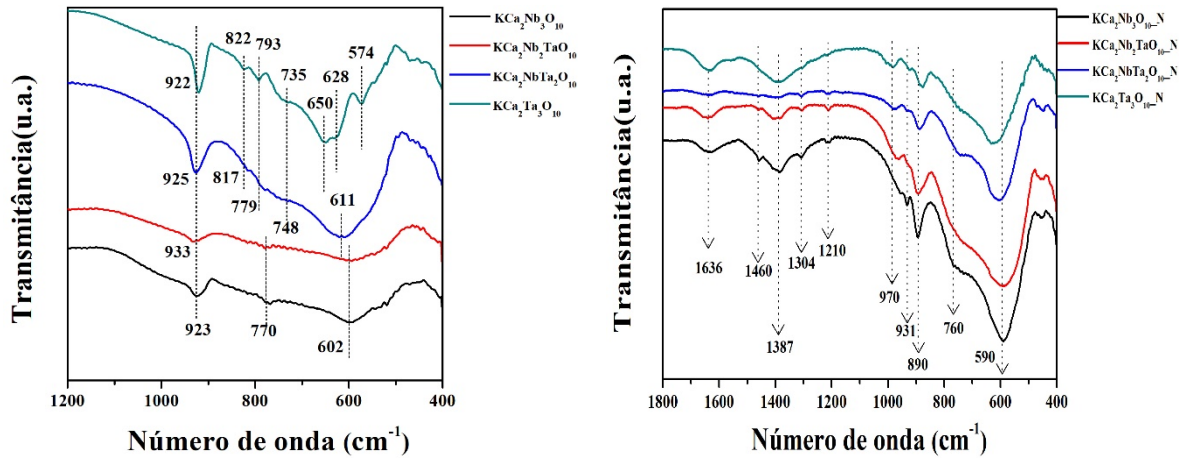
Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )		
Fórmula	Óxidos Puros	Oxinitretos
KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	936	932 / 905*
	760	759
	575	568
	497	480
	320	310
	240	236
KCa <sub>2</sub> NbTa <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	936	932 / 901*
	768	767
	584	576
	493	470
	326	305
	241	229
KCa <sub>2</sub> NbTa <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	934	934 / 902*
	775	781
	593	598
	485	469
	324	317
	242	236
KCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	932	925 / 892*
	779	784
	617	600
	488	466
	329	322
	243	235

\* Surgimento dessa nova banda, após o processo de nitretação.

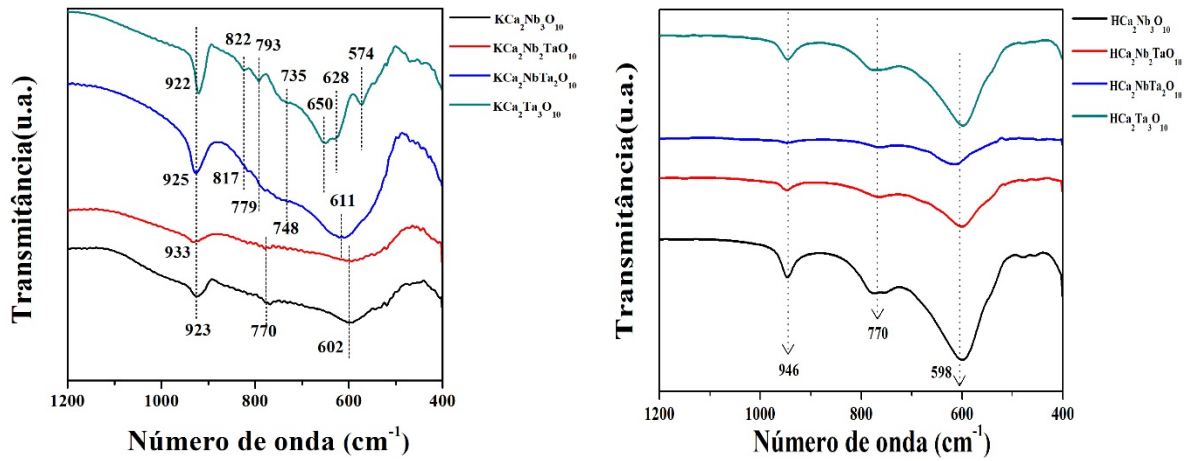
**Tabela 19.** Comparação dos valores de deslocamento Raman entre os óxidos puros e óxidos puros protonados.

Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )		
Fórmula	Óxidos Puros	Óxidos puros protonados
KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	936	970
	760	771
	575	581
	497	488
	320	310
	240	212
KCa <sub>2</sub> NbTa <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	936	960
	768	778
	584	586
	493	488 / 456**
	326	312
	241	219
KCa <sub>2</sub> NbTa <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	934	958
	775	784
	593	597
	485	487 / 457**
	324	316
	242	224
KCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	932	952
	779	786
	617	622 / 518**
	488	490 / 465**
	329	328
	243	242 / 215**

\*\* Surgimento de bandas duplas, após o processo de protonação.

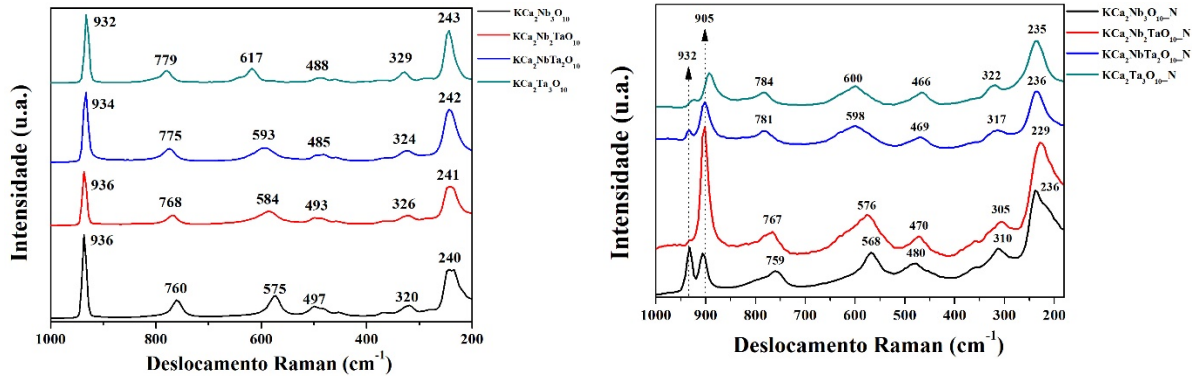


(a)

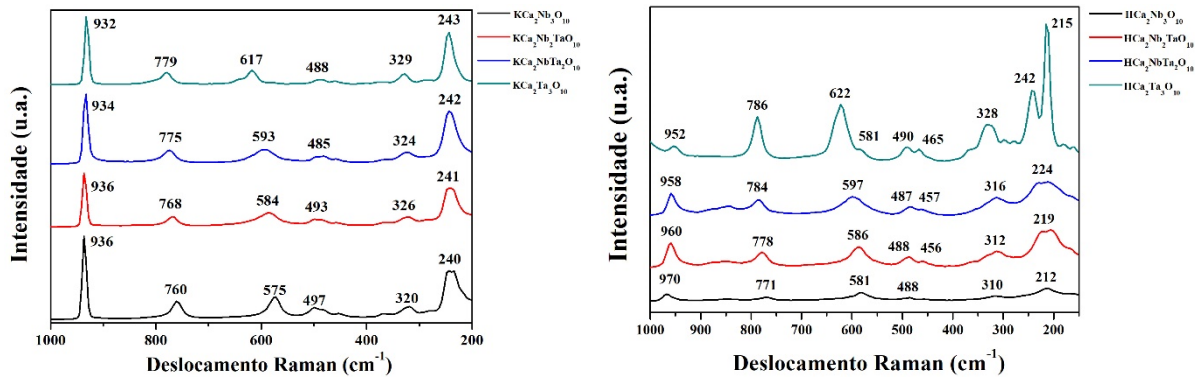


(b)

Figura 7.5. Comparação dos IV dos óxidos puros com oxinitretos (a) e protonados (b).



(a)



(b)

Figura 7.6. Comparação dos Raman dos óxidos puros com oxinitretos (a) e protonados (b).

**Anexo 7:** Estudo teórico do sistema  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{10}$  ( $x = 0, 1, 2$  e  $3$ ).

- Descrição dos cálculos computacionais:

Todos os cálculos computacionais foram realizados utilizando condições de contorno periódicas, para melhor reproduzir os efeitos cooperativos e outras propriedades de longo alcance em sólidos na fase *bulk*. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando o funcional híbrido global PBE0 foi adotada para todos os cálculos, como implementado no pacote CRYSTAL17, que utiliza o conjunto de base do tipo Gaussiano para representar orbitais cristalinos, como uma combinação linear de funções de Bloch, definido em termos de funções locais (orbitais atômicos). Os centros atômicos foram representados por um conjunto de base *all-electrons*: Ca 8/6511/3 (s / sp / d) e O 6/31/1 (s / sp / d) e bases pseudo-potenciais de Hay e Wadt modificadas, com camadas de valência denominadas: K 31/1 (sp / d), Nb 31/31 (sp / d) e Ta 31/31/1 (sp / d / f), conforme disponível na Biblioteca da base de dados do Crystal.

$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  e  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  são perovskitas em camadas com estruturas ortorrômbicas (grupos espaciais *C222* e *Cmcm*, respectivamente) e uma lamela constituída pelo empilhamento de três octaedros compartilhando o vértice  $[\text{Nb} / \text{TaO}_6]$ . Todos os materiais foram calculados no grupo espacial  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  (*C222*), devido à ausência de informações sobre o grupo espacial de simetria do  $\text{KCa}_2\text{Ta}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$  e do  $\text{KCa}_2\text{Ta}_2\text{NbO}_{10}$ . Existem duas posições cristalográficas distintas para o octaedro, a borda da lamela ocupada por dois octaedros equivalentes (Oct1) e o centro ocupado pelo outro (Oct2). Para fins dos modelos computacionais, partimos da substituição parcial ou total de átomos Ta no  $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ , em diferentes posições cristalográficas até obter a estrutura  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .

A precisão dos cálculos foi controlada por cinco parâmetros limites definidos por 10, 10, 10, 10 e 20. O *shrinking factor* (Pack-Monkhorst e rede de Gilat) foi ajustado para 8, correspondendo a 170 *k-points* na parte irredutível da zona de Brillouin. A convergência dos critérios do *SCF* foi governada por um limite na energia de  $10^{-10}$  Hartree. Todas as estruturas foram otimizadas com o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) para *Hessian updating*, considerando os critérios de convergência (0,000031 a.u.) no gradiente e (0,00012 a.u.) para deslocamentos nucleares. A estrutura eletrônica foi estudada por meio de cargas atômicas, superfícies de densidade eletrostática e de carga, estrutura de bandas e densidade de

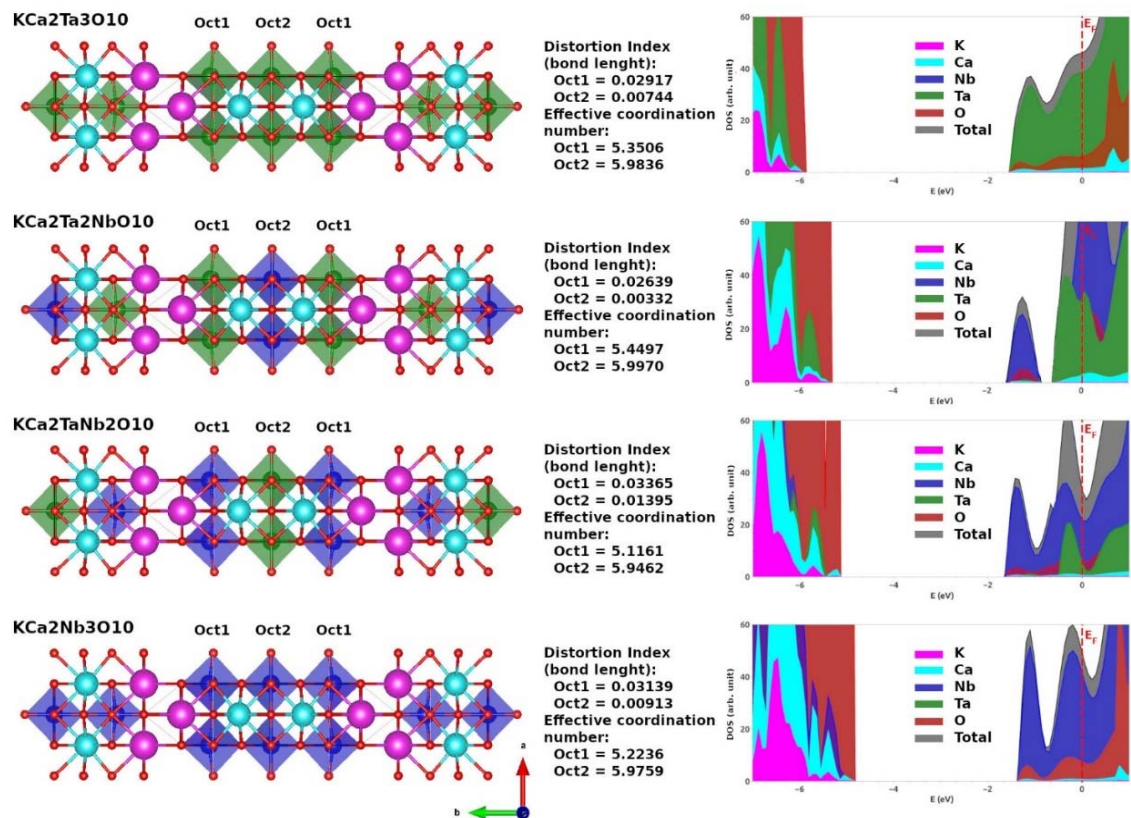
estados (DOS), analisadas utilizando a rotina de propriedades do CRYSTAL17, considerando a mesma configuração utilizada na otimização.

- Resultados dos cálculos computacionais:

**Tabela 20.** Composição Experimental e energia de *band gap* ( $E_g$ ) dos materiais sintetizados comparados aos resultados teóricos.

Resultados Experimentais			Resultados teóricos			
Amostras	Composição	$E_g$ (eV)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$E_g$ (eV)
KCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	K <sub>0.8</sub> Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2.9</sub> O <sub>10</sub>	4.2	3.9272 (+1.59 %)*	28.533 (-4.18 %)*	3.8856 (+0,87 %)*	4.29
KCa <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> NbO <sub>10</sub>	K <sub>1.1</sub> Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2.1</sub> Nb <sub>0.8</sub> O <sub>10</sub>	3.8	3.9708	28.539	3.8810	3.68
KCa <sub>2</sub> TaNb <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	K <sub>1.2</sub> Ca <sub>2</sub> TaNb <sub>1.9</sub> O <sub>10</sub>	3.6	3.9530	28.552	3.9161	3.46
KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	K <sub>1.2</sub> Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2.8</sub> O <sub>10</sub>	3.5	3.9824	28.480	3.9169	3.41

\* Desvios percentuais para os parâmetros de rede do padrão ICDD 01-089-8542.



**Figura 7.7.** Representação estrutural do sistema KCa<sub>2</sub>Ta<sub>3-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>10</sub>, com os índices de distorção dos octaedros, o número de coordenação efetiva dos átomos de Nb/Ta e os resultados de DOS (Densidade de estados).

**Tabela 21.** Valores dos índices de distorção e número de coordenação efetivo para os resultados de DOS (Densidade de estados).


<b>Densidade de estados (DOS)</b>		<b>KCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>	<b>KCa<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>TaO<sub>10</sub></b>	<b>KCa<sub>2</sub>NbTa<sub>2</sub>O<sub>10</sub></b>	<b>KCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>
Índice de distorção (Comprimento de ligação)	Oct 1	0,03139	0,03365	0,02639	0,02917
	Oct 2	0,00913	0,01395	0,00332	0,00744
Número de coordenação efetivo	Oct 1	5,2236	5,1161	5,4497	5,3506
	Oct 2	5,9759	5,9462	5,9970	5,9836



## 7.1 Artigos

- Artigo aceito (*Theoretical-experimental evaluation of the photocatalytic activity of  $KCa_2Ta_{3-x}Nb_xO_{10}$* );


Materials Letters 253 (2019) 392–395



Contents lists available at ScienceDirect

### Materials Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mlblue](http://www.elsevier.com/locate/mlblue)




---

## Theoretical-experimental evaluation of the photocatalytic activity of $KCa_2Ta_{3-x}Nb_xO_{10}$

Arnayra S. Brito<sup>a</sup>, Valerie Bouquet<sup>b</sup>, Valerie Demange<sup>b</sup>, François Cheviré<sup>b</sup>, Maryline Guilloux-Viry<sup>b</sup>, Thiago D. Marinho<sup>a</sup>, Juliana K.D. Souza<sup>a</sup>, Lais C. Lima<sup>a</sup>, Nayara A. Pinheiro<sup>a</sup>, Ieda M.G. Santos<sup>a</sup>, Julio R. Sambrano<sup>c</sup>, Anderson R. Albuquerque<sup>d</sup>, Ary S. Maia<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>NPF-LACOM – Federal University of Paraíba, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil  
<sup>b</sup>Univ. Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, ScanMat – UMS 2001, F-35000 Rennes, France  
<sup>c</sup>Modeling and Molecular Simulation Group, INCTMN-LINESP, São Paulo State University, Bauri, SP, Brazil  
<sup>d</sup>Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, RN, Brazil



---

**ARTICLE INFO**

*Article history:*  
 Received 17 May 2019  
 Received in revised form 21 June 2019  
 Accepted 1 July 2019  
 Available online 2 July 2019

*Keywords:*  
 DFT  
 Dion-Jacobson perovskite  
 Tantaloniobates  
 Octahedra distortion

**ABSTRACT**

$KCa_2Ta_{3-x}Nb_xO_{10}$  samples were synthesized by solid-state reaction and evaluated on the hydroxylation of terephthalic acid under UVC irradiation. Computational simulations via DFT were carried out in order to study their structural and electronic properties. Theoretical results show good agreement with experimental data, regarding lattice parameters and band-gap energy values and indicated that the photocatalytic performance for hydroxyl radicals production is directly related to the degree of octahedral distortions in these materials.

© 2019 Published by Elsevier B.V.

---

### 1. Introduction

Dion-jacobson-type (D-J) perovskites have drawn attention for their physical and chemical properties, particularly for their photocatalytic activity [1–4]. They have molecular formula  $A_nB_{m-1}M_nO_{3n+1}$  (where A is an alkaline ion; B an alkaline earth ion; M a transition metal and n indicates the number of  $[MO_6]$  octahedra that form each perovskite-like slab) [5]. Some authors relate the photocatalytic activity of perovskites to the degree of octahedron distortion [6–8]. The main objective of this work was to study tantaloniobates ( $KCa_2Ta_{3-x}Nb_xO_{10}$   $x = 0, 1$  and 2) with D-J perovskite structure and to evaluate the effect of Ta:Nb ratio on their structural and photocatalytic properties.

### 2. Experimental

Materials were synthesized by solid-state reaction using carbonates or oxides as precursors under temperatures between 1100 and 1200 °C. Synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance, CuK $\alpha$ 1), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS, Varian Cary 100 UV-Vis, 250–800 nm),

### 3. Computational details

Periodic DFT calculations were performed with CRYSTAL17 software [11] by using the global hybrid functional PBE0.  $KCa_2Ta_3O_{10}$  and  $KCa_2Nb_3O_{10}$  are layered perovskites with orthorhombic structures (C222 and Cmc21 space groups respectively) and a slab constituted by the stacking of three corner-connected octahedra [Nb/TaO<sub>6</sub>]. In the absence of information about  $KCa_2Ta_3O_{10}$  and  $KCa_2Ta_2NbO_{10}$  symmetry space group and for purpose of comparison, all materials were calculated in the  $KCa_2Ta_3O_{10}$  (C222)

\* Corresponding author.  
 E-mail address: [arymaia@quimica.ufpb.br](mailto:arymaia@quimica.ufpb.br) (A.S. Maia).

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.006>  
 0167-577X/© 2019 Published by Elsevier B.V.

- Artigo (*Orientation control of  $KNbO_3$  film grown on glass substrates by  $Ca_2Nb_3O_{10}$  nanosheets seed layer*) submetido, aguardando resposta.