



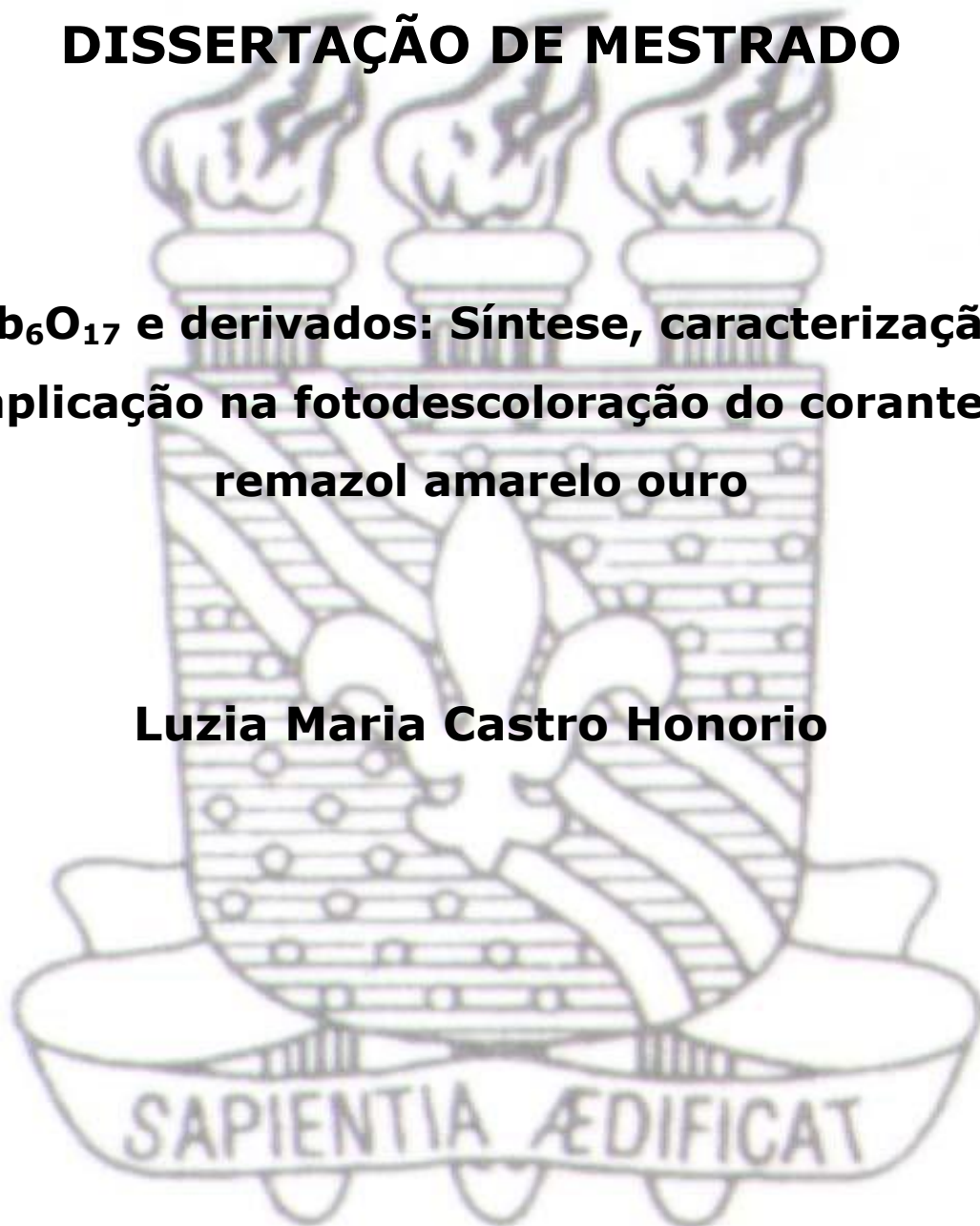
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS DE EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**$K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e
aplicação na fotodescoloração do corante
remazol amarelo ouro**

Luzia Maria Castro Honorio



JOÃO PESSOA – PB – BRASIL
AGOSTO/2014



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

$K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro

Luzia Maria Castro Honorio*

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

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

2º Orientador: Profª. Drª. Iêda Maria Garcia dos Santos

* Bolsista



JOÃO PESSOA – PB – BRASIL
AGOSTO/2014

H774k Honório, Luzia Maria Castro.

K₄Nb₆O₁₇ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro / Luzia Maria Castro Honório.- João Pessoa, 2014.

112f. : il.

*Orientadores: Ary da Silva Maia e Iêda Maria Garcia dos Santos
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN*

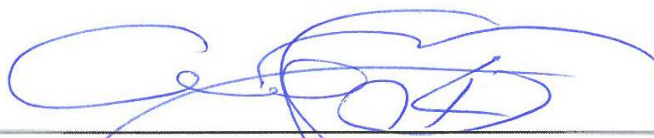
1. Química. 2. Química Inorgânica. 3. Hexaniobato de potássio. 4. Corante aniônico. 5. Descoloração.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

“ $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro”

Dissertação de Mestrado de Luzia Maria Castro Honório aprovada pela banca examinadora em 01 de agosto de 2014:



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
2ª. Orientadora



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Examinadora



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora

Dedicatória

A Deus, pelo seu amor incondicional...

Aos meus pais José Honório (in memoriam) e

Maria Durce, por tanto amor, dedicação, cuidado,

pelos bons ensinamentos...

Enfim, por tudo que sou e pelo o que vocês significam pra mim.

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes".

(Marthin Luther King)

"A nossa recompensa está no esforço, não no resultado. Um esforço total é uma vitória completa".

(Gandhi)

"A vida me ensinou a nunca desistir, nem ganhar, nem perder, mas, procurar evoluir... História, nossas histórias.... Dias de luta, dias de glória"...

(Charlie Brown Jr)

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a ti Senhor, meu Deus que através do seu amor e proteção me fez manter firme e corajosa apesar das dificuldades enfrentadas;
- A minha mãe Maria Durce pelo amor, cuidado, confiança e orações;
- Aos meus irmãos Jailson, Joseilson, Jussara e Leonaldo pelo carinho e incentivo;
- Ao meu orientador, professor Dr. Ary Maia pela orientação, competência e paciência. Por sua valiosa contribuição na realização deste trabalho;
- A minha co-orientadora, Profa. Iêda, por seu auxílio, competência e dedicação;
- A Profa. Gardênnia pela contribuição efetiva no trabalho;
- Ao Prof. Gouveia, pela confiança e oportunidade ao integrar no grupo de pesquisa do LACOM;
- Ao Prof. Jackson e sua equipe pela disponibilização de equipamentos e contribuição;
- Ao professor Marcelo Rodrigues pelas análises de MEV;
- Aos amigos professores Afranio e Vandeci, pela amizade e apoio na realização de mais uma etapa de minha formação acadêmica;
- As amigas de república: Welma e Ivanda, pela paciência, união e amor;
- Aos amigos Antônio João, Guilherme Leocárdio, Fafa, Camila, Lidiane, Mila, Mônica, e Tete pelo apoio e amizade;
- As companheiras de pesquisa: Arnayra Sayonara, Laís Chantelle, Juliana Kelly, Jacqueline Moraes e Thiago Marinho por terem contribuído efetivamente na elaboração da dissertação;
- Aos companheiros Francisco e Kaline pela ajuda nos tratamentos de CHN e TG.
- Aos demais membros do LACOM, em especial: Aline, Abraão, Ana Flávia, Alex, Ana Rosa, Ana Rita, Andréa, André, Anderson Reis, Anderson, Cristiano, Cleibson, Danniely, Denise, Deoclécio, Fátima, Gracy, Herbet, João Jarllys, Kleber, Kiko, Líbia, Leanderson, Sol, Márcia, Mariana, Maristela, Nagib, Pedro, Raquel, Rebeca, Suellen, Valter e todos os demais que compõem o LACOM;
- A CBMM que disponibilizou o reagente de nióbio para a realização das sínteses;
- A Marcos Pequeno (secretário da PPGQ);
- Aos professores da banca examinadora;
- A Capes pelo apoio financeiro;
- Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. Geral	21
2.2. Específicos	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1. Niobatos lamelares.....	23
3.1.1. <i>Hexaniobato de potássio lamelar ($K_4Nb_6O_{17}$).....</i>	<i>24</i>
3.1.2. <i>Obtenção do hexaniobato de potássio ($K_4Nb_6O_{17}$).....</i>	<i>26</i>
3.2. Compostos de intercalação.....	28
3.3. Fotodegradação de corantes têxteis.....	32
3.3.1. <i>Processos oxidativos avançados</i>	<i>34</i>
3.3.1.1 Fotocatálise Heterogênea.....	36
3.3.1.2 Efeitos dos Parâmetros	40
3.3.2. <i>$K_4Nb_6O_{17}$ como fotocatalisador</i>	<i>41</i>
4. METODOLOGIA.....	44
4.1. Reagentes e Equipamentos	44
4.2. Obtenção dos fotocatalisadores.....	45
4.2.1. <i>Síntese do hexaniobato de potássio lamelar ($K_4Nb_6O_{17}$) ...</i>	<i>45</i>
4.2.2. <i>Protonação do hexaniobato de potássio ($H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$)</i>	<i>45</i>

4.2.3.	<i>Intercalação do hexaniobato ácido com hidróxido de tetrabutilamônio ($TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$)</i>	46
4.3.	Caracterização dos materiais	47
4.3.1.	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	48
4.3.2.	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</i>	49
4.3.3.	<i>Espectroscopia Raman</i>	49
4.3.4.	<i>Espectroscopia de absorção na região do UV-vis</i>	50
4.3.5.	<i>Análise elementar</i>	50
4.3.6.	<i>Área superficial específica (BET)</i>	50
4.3.7.	<i>Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA)</i>	51
4.3.8.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	52
4.4.	Testes fotocatalíticos	52
4.4.1.	<i>Características do corante</i>	52
4.4.2.	<i>Teste de fotodegradação</i>	53
4.4.3.	<i>Sistema fotocatalítico</i>	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1.	Otimização da síntese do hexaniobato de potássio	56
5.2.	Troca catiônica e intercalação da matriz hexaniobato do potássio	62
5.3.	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)	67
5.4.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	68
5.5.	Espectroscopia Raman	70
5.6.	Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)	72
5.7.	Análise elementar dos sólidos	74
5.8.	Área superficial específica (S_{BET})	76

5.9.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	76
5.10.	Aplicação dos fotocatalisadores $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ na descoloração da solução contendo azo-corante..	78
5.10.1.	<i>Fotodegradação do azo-corante</i>	80
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
6.1.	Conclusões.....	92
6.2.	Sugestões para estudos posteriores.....	93
7.	REFERÊNCIAS	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1–	Esquema das estruturas dos niobatos lamelares.	23
Figura 2–	Esquema representativo da estrutura do $K_4Nb_6O_{17}$.	24
Figura 3–	(a) poros rígidos com estrutura tridimensionalmente organizados, (b) poros flexíveis com estrutura bidimensionalmente organizada.	28
Figura 4–	Esquema de um composto lamelar.	30
Figura 5–	Esquema da intercalação de uma espécie em um composto lamelar.	31
Figura 6–	Estruturas dos corantes: (a) preto remazol B; (b) alaranjado remazol-3R e (c) amarelo ouro remazol-RNL.	33
Figura 7–	Níveis energéticos dos materiais.	37
Figura 8–	Mecanismo fotocatalítico para um semiconductor: 1) formação das cargas, elétrons (e^-) e buracos (h^+), 2) recombinação ou interação das cargas, 3) processos de redução através da transferência dos elétrons da BC para receptores de elétrons adsorvidos na superfície do semiconductor (neste caso O_2), 4) produção do radical hidroxila ($*OH$) pela transferência de elétrons vinda de grupos hidroxila adsorvida para buracos na BV, 5) ataque dos radicais $*OH$ as moléculas orgânicas	39
Figura 9–	Sólido intercalado após contato com hidróxido de tetrabutylamônio.	46
Figura 10–	a) Imagem do interior do fotoreator; (b) Imagem das placas contendo o corante; e o fotocatalisador, dentro do fotoreator; (c) Esquema do reator.	54

- Figura 11–** Difrátogramas de raios-X das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ 57
obtidos a 1000°C no tempo de 10h, com interrupção em
5h para maceração da amostra. (b). Difrátogramas de
raios-X das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ obtidos a 1100°C
no tempo de 10h, com interrupção em 5h para
maceração da amostra.
- Figura 12–** (a) Difrátogramas de raios-X das amostras de 59
 $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ obtidos a 1000°C no tempo de 9 h, com
interrupções nos tempos de 1,3, 5, 7 e 9 h para
macerações.(b). Difrátogramas de raios-X das amostras
de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ obtidos a 1100°C no tempo de 9 h,
com interrupções nos tempos de 1,3, 5, 7 e 9 h para
macerações.
- Figura 13–** Valores de FWHM (a) e tamanho médio de cristalitos (b) 61
das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$.
- Figura 14–** Difrátograma de raios-X de $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$. 63
- Figura 15–** Difrátograma de raios-X do sólido intercalado $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ 64
após contato com TBAOH.
- Figura 16–** Difrátogramas de raios-X do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ 65
e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes valores
interlamelares.
- Figura 17–** Valores de FWHM (a) e tamanho médio de cristalitos (b) 66
das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.
- Figura 18** Espectros de absorção na região do ultravioleta das 67
amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.

Figura 19–	Espectros vibracionais na região do infravermelho do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ e $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ (a), $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ (b).	68
Figura 20–	Espectros Raman das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ e $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ (a), $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ (b).	70
Figura 21–	Curvas termogravimétricas das amostras $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ (a) e suas derivadas (b).	72
Figura 22–	Curvas de DTA da amostra $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$, com picos exotérmicos.	74
Figura 23–	(a). Micrografias de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ com diferentes ampliações. (b). Micrografias de $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes ampliações. (c). Micrografias de $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes ampliações.	78
Figura 24–	(a). Testes de adsorção realizados na amostra de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, no tempo de 8 h com os respectivos valores descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N). (b). Testes de adsorção realizados na amostra de $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$, no tempo de 8 h com os respectivos valores descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N). (c). Testes de adsorção realizados na amostra de $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$, no tempo de 8 h com os respectivos valores descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N).	80
Figura 25–	Descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg(c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8 h).e os resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N).	83
Figura 26–	Descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg(c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8	85

h).e os resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N).

Figura 27– Descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o 88
 $TbA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg(c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8 h).e os resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N).

Fluxograma 1- Fluxograma da obtenção do $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados. 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Condições de sínteses para obtenção do $K_4Nb_6O_{17}$ de acordo com a literatura.	27
Tabela 2–	Reagentes e equipamentos utilizados no processo de síntese do catalisador.	44
Tabela 3–	Informações sobre o corante.	52
Tabela 4–	Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras.	60
Tabela 5 –	Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$	65
Tabela 6–	Perdas de massas das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$, e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.	73
Tabela 7–	Resultado da análise elementar de CHN dos sólidos preparados.	75
Tabela 8–	Valores da área superficial (S_{BET}) específica, volume de poro e diâmetro de poro das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.	76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Å	Ångström (unidade de comprimento)
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
C_i	Concentração inicial
C_f	Concentração final
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DRX	Difratometria de raios-X
D	Doador
R	Receptor
E_g	Band gap
e⁻	Elétron
eV	Elétron-voltz
E₀	Potencial de redução
FWHM	Largura a meia altura
h⁺	Buraco
IV	Infravermelho
ISR	Acessório de integração esférica
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POAs	Processos oxidativos avançados
SC	Semicondutor
RNL	Remazol amarelo ouro
TBAOH	Tetrabutylamônio
t⁻	Tamanho de cristalito

RESUMO

Título: $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro.

Autora: Luzia Maria Castro Honorio

Orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

O niobato lamelar $K_4Nb_6O_{17}$ apresenta estrutura ortorrômbica (grupo espacial $P2212$), sendo formado basicamente pela repetição de camadas negativas de unidades de octaedros distorcidos de NbO_6 . Neste trabalho, a síntese do $K_4Nb_6O_{17}$ foi realizada pela reação no estado sólido, e os derivados ($H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$) obtidos pelas eventuais mudanças sofridas na matriz lamelar, para aplicação como catalisadores na fotodescoloração do corante Amarelo Remazol Ouro (RNL). Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), 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 pelo método de BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX mostraram que os materiais apresentaram alta organização a longo alcance, e pequena fase secundária de $K_6Nb_{11}O_{30}$. Os espectros de IV confirmaram a presença dos octaedros $[NbO_6]$ caracterizados pelas curtas ligações de $Nb=O$. Os resultados de Raman indicaram uma desorganização a curto alcance nos octaedros altamente e levemente distorcidos, ambos compreendidos por ligações $Nb-O$. Os parâmetros utilizados na descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL) foram: o tempo de radiação (1, 2, 4, 6 e 8 h), a quantidade de catalisador (5, 10 ou 20 mg). Os resultados mostraram que a maior quantidade de catalisador e o fator tempo, proporcionaram elevada eficiência fotocatalítica para o $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ e $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ (94% e 76,38%). Diferentemente dos resultados mencionados, o $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ apresentou eficiência de 84,11% em 5 mg utilizado, destacando a relação de custo/benefício. No geral, os fotocatalisadores apresentaram excelentes resultados na fotodegradação do corante RNL, quando comparado a outros estudados na literatura.

Palavras-chave: hexaniobato de potássio, corante aniônico, descoloração.

ABSTRACT

Title: $K_4Nb_6O_{17}$ and derivatives: Synthesis, characterization and application in photobleaching of the remazol golden yellow dye.

Author: Luzia Maria Castro Honorio

Advisor: Prof. Dr. Ary da Silva Maia

Co-Advisor: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Lamellar niobate $K_4Nb_6O_{17}$ presents orthorhombic structure (spacial group $P2212$) and is basically formed by the repetition of negative layers of distorted octahedra units of NbO_6 . In this work, the synthesis of $K_4Nb_6O_{17}$ was performed by solid state reaction, and the derivatives ($H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ and $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$), obtained by possible changes undergone in the lamellar matrix, were applied as catalysts in the photobleaching of the golden yellow dye (GYD). The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, analysis of the surface area by BET method and scanning electron microscopy (SEM). XRD results showed that the materials had high long-range organization, and small secondary phase of $K_6Nb_{11}O_{30}$. IR spectra confirmed the presence of $[NbO_6]$ octahedra characterized by short Nb = O bonds. The Raman results indicated a short-range disorganization in the slightly and highly distorted octahedra, both comprised of Nb-O bonds. The parameters used in the decolorization of golden yellow dye (GYD) were: radiation time (1, 2, 4, 6 and 8 hours), the amount of catalyst (5, 10 or 20 mg). The results showed that a larger amount of catalyst and the time provided high photocatalytic efficiency to the $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ and $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ (94% and 76.38%), respectively. In contrast with mentioned results, $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ showed efficiency of 84.11% in 5mg used, highlighting the cost/benefit relation. Overall, the photocatalysts showed excellent results in the photodegradation of the GYD dye when compared to others studied in the literature.

Keywords: potassium hexaniobate, anionic dye, decolorization.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de poluentes químicos, provenientes das mais diversas atividades, vem causando muita preocupação na sociedade, principalmente em relação ao que estes agentes podem acarretar ao meio ambiente (CERVANTES *et al*, 2009).

As indústrias têxteis, por exemplo, utilizam diversos corantes, entre eles os do tipo azo, os quais apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos, possuem caráter carcinogênico e mutagênico, sendo difíceis de remover por tratamentos biológicos convencionais de efluentes (PINHEIRO *et al*, 2004; SOTTORIVA, 2002). Sabendo que os corantes apresentam alta carga orgânica e toxicidade, novos métodos estão sendo estudados para degradação dessas substâncias. Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo. Os POAs são processos de oxidação que geram radicais hidroxilas ($HO^{\bullet}$), os quais são espécies altamente reativas com elevado poder oxidante (2,8 eV), em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (NOGUEIRA *et al*, 1998; HOFFMANN *et al*, 1995; SOUTSAS *et al*, 2010; KUSIC *et al*, 2007; SINGH *et al*, 2011). Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, sendo que os radicais podem ser gerados na presença ou ausência de irradiação ultravioleta (CERVANTES *et al*, 2009; NEELAVANNAN *et al*, 2007). Dentre estes processos que abrangem os POAs, a fotocatalise é considerada uma tecnologia eficiente no tratamento de efluentes, frente à descoloração e degradação de corantes orgânicos (JUNPLOY *et al*, 2013; JIA *et al*, 2010). Na fotocatalise pode ser usado um

semicondutor como catalisador e espécies como oxigênio e água para gerar radicais com alto poder de oxidação (BRITTO e RANGEL, 2007). Alguns fatores contribuem no processo de fotocatalise, como área superficial, aditivos, temperatura, pH, o valor do band gap, entre outros (RAUF *et al*, 2009).

Diversos semicondutores têm sido empregados neste processo por apresentarem uma boa eficiência fotocatalítica, entre eles, incluem-se os niobatos lamelares (ZHANG *et al*, 2008; ZHOU *et al*, 2011). Os niobatos são considerados uma importante classe de materiais inorgânicos, que apresentam propriedades semicondutoras, fotossensibilidade, caráter de sítios ácidos, estabilidade química, características que possibilitam o processo de troca iônica e propriedades únicas que favorecem o processo de intercalação no interior das lamelas (NUNES *et al*, 2001; ZHANG *et al*, 2008). Em particular, o hexaniobato de potássio ($K_4Nb_6O_{17}$) reúne características favoráveis dentro dos parâmetros citados.

O $K_4Nb_6O_{17}$ apresenta estrutura ortorrômbica (grupo espacial $P2212$), sendo formado basicamente pela repetição de camadas negativas de unidades de octaedros distorcidos de $[NbO_6]$. Acredita-se que os octaedros $[NbO_6]$ da estrutura cristalina apresentam um importante papel na migração de cargas fotogeradas e assim na eficiência fotocatalítica destes materiais, que apresentam camadas bidimensionais em sua estrutura. Dessa maneira, diversos trabalhos relatam que este composto tem sido empregado na fotodecomposição de H_2O para a produção de H_2 (HOSOGI *et al*, 2008; ZHOU *et al*, 2011; DOMEN *et al*, 1986; SAYAMA *et al*, 1990). Além disso, vem sendo utilizado no processo de fotodegradação de corantes orgânicos, mas, ainda não têm sido tão explorado (ZHANG *et al*, 2008; QU *et al*, 2010). Dessa maneira, o interesse deste trabalho foi sintetizar o $K_4Nb_6O_{17}$ e promover modificações em sua estrutura, aplicando-os na fotodegradação de um corante azo.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Sintetizar e caracterizar os fotocatalisadores hexaniobato de potássio ($K_4Nb_6O_{17}$), hexaniobato ácido ($H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$) e sólido intercalado ($TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$) com intuito de avaliar a eficiência fotocatalítica na descoloração do corante remazol amarelo ouro (RNL).

2.2. Específicos

- ✓ Sintetizar o $K_4Nb_6O_{17}$ e verificar a influência dos fatores tempo e processo de maceração na obtenção do material.
- ✓ Promover o processo de troca iônica (ou protonação) para obtenção do $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$.
- ✓ Investigar o processo de intercalação do TBAOH (hidróxido tetrabutylamônio) no hexaniobato ácido.
- ✓ Caracterizar do ponto de vista estrutural, textural, morfológico e térmico dos materiais $K_4Nb_6O_{17}$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.
- ✓ Realizar um estudo comparativo desses materiais no processo fotocatalítico de degradação do azo corante remazol amarelo ouro.

CAPÍTULO 3

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Niobatos lamelares

Os niobatos lamelares são formados basicamente pela repetição de camadas negativas de unidades de octaedros distorcidos de NbO_6 (NUNES et al, 2001). Esses octaedros podem ser ligados tanto pelos vértices quanto pelas arestas, e cátions (K^+ , Rb^+ ou Cs^+) na região interlamelar garantem a eletroneutralidade no sistema. Entre os niobatos lamelares, tem-se: perovskita de cálcio e potássio ($\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$), hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) e triniobato de potássio (KNb_3O_8) (BIZETO, 2003) representados na Figura 1.

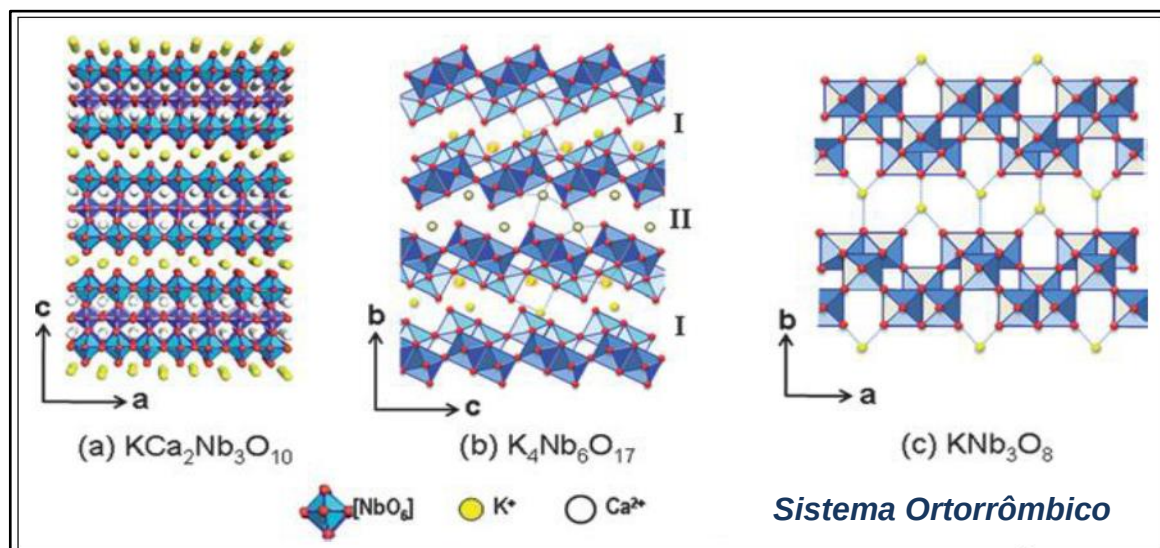


Figura 1. Esquema das estruturas dos niobatos lamelares. (Fonte: BIZETO, 2009).

Os materiais inorgânicos em camadas, como os niobatos, têm sido foco de pesquisa por apresentar propriedades fotoquímicas, semicondutoras, atividade catalítica, estabilidade físico-química e

capacidade de intercalação, esfoliação e troca iônica (LI *et al*, 2004; ZHOU *et al*, 2011; NUNES *et al*, 2001). Os primeiros trabalhos sobre os niobatos lamelares foram escritos na década de sessenta, sendo obtido pelo método cerâmico (síntese no estado sólido) partindo da mistura entre óxido de nióbio com carbonato de metais alcalinos, sob elevadas temperaturas de fusão (BIZETO, 2003). Entre os niobatos apresentados, este trabalho irá se deter apenas na obtenção e avaliação do $K_4Nb_6O_{17}$.

3.1.1. Hexaniobato de potássio lamelar ($K_4Nb_6O_{17}$)

Uma das fases dos niobatos lamelares é o $A_4Nb_6O_{17}$, podendo ser representado por metais como Rb^+ , K^+ ou Cs^+ nos compostos de $Rb_4Nb_6O_{17}$, $K_4Nb_6O_{17}$ e $Cs_4Nb_6O_{17}$, respectivamente. Sua estrutura é formada por lamelas carregadas negativamente, constituídas de cadeias duplas de octaedros distorcidos NbO_6 , compartilhando vértices e arestas (BIZETO *et al*, 2010). Existem dois grupos de octaedros: os altamente distorcidos, nos quais as distorções das ligações Nb-O tendem ao direcionamento para o interior das lamelas, e os levemente distorcidos que ocorrem no interior da estrutura octaédrica (JEHNG *et al*, 1991). A Figura 2 define estruturalmente as camadas do $K_4Nb_6O_{17}$.

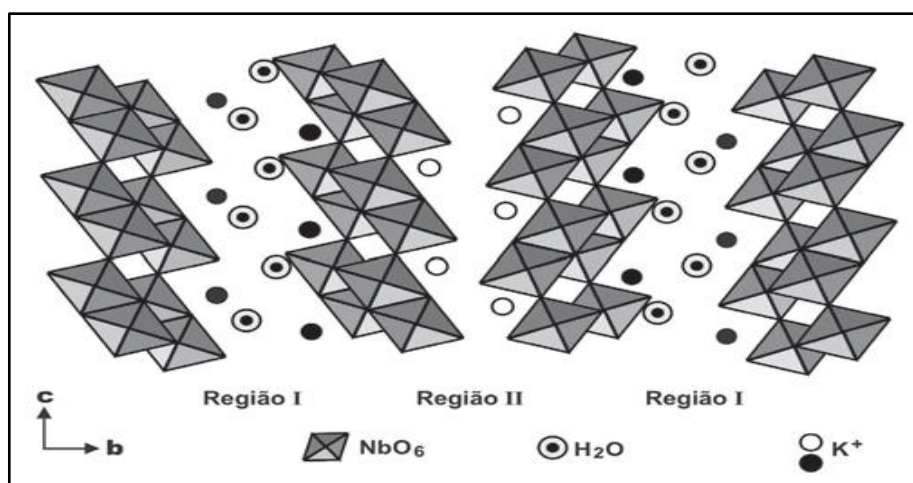


Figura 2. Esquema representativo da estrutura do $K_4Nb_6O_{17}$. (Fonte: BIZETO, 2003, BIZETO, 2004, BIZETO, 2006).

A fase hidratada contendo três moléculas de água é a mais estável, ocorrendo em umidade relativa entre 25-85%. A célula unitária do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pertence ao sistema ortorrômbico, e é formada pelo empilhamento de quatro lamelas ao longo do eixo cristalográfico b. Apresenta dimensões $a = 7,83$, $b = 33,21$ e $c = 6,46 \text{ \AA}$, para o sistema anidro do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (SHIGUIHARA *et al*, 2004). O $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresenta duas regiões interlamelares cristalograficamente diferentes, designadas de região I e II, que apresentam comportamentos distintos quanto às propriedades de hidratação e troca iônica e/ou intercalação de moléculas, ou seja, cada região atua de forma única (ZHONG *et al*, 2005; KINOMURA *et al*, 1985; RAVEAU, 1987). A região I apresenta um grau de hidratação, ao contrário da região II que apresenta baixa reatividade e, por isso, não é tão fácil promover a reação dos cátions inserida nela. Ambas são ocupadas por cátions, geralmente íons de potássio (K^+), que surgem para compensar as cargas das camadas negativas, sendo facilmente trocados por íons monovalentes como lítio, sódio, etc (NUNES *et al*, 2001; RAVEAU, 1987; UCHIDA *et al*, 1998; GASPERIN *et al*, 1982).

Em razão de as regiões apresentarem diferentes propriedades quanto à troca iônica, na região I os cátions são mais facilmente substituídos por grupos como alquilamônios, íons bivalentes e trivalentes, enquanto à região II ocorre somente troca de espécies monovalentes (SHIGUIHARA, 2004; KINOMURA *et al*, 1985). Na reação do hexaniobato com sais de cloreto, observa-se 100% de aproveitamento na troca quando se utiliza cátions monovalentes e menos de 50% para cátions bivalentes, entendendo que, no primeiro caso, as duas regiões parecem ter sido intercaladas, enquanto no segundo somente a região I (SHIGUIHARA, 2004; KINOMURA *et al*, 1985; CONSTANTINO *et al*, 1998; ABE *et al*, 1998).

Lagaly e Beneke (1976) foram os primeiros a explorar o estudo de intercalação com o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, promovendo a troca iônica do potássio

interlamelar por uma série de cátions orgânicos (n-alquilamônio). Nos últimos anos diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com foco na intercalação usando o $K_4Nb_6O_{17}$ como matriz base (YAKABE *et al*, 2003;] UNAL *et al*, 2006; LIN *et al*, 2008; ZHANG *et al*, 2009; QU *et al*, 2010; CUI *et al*, 2013).

A intercalação de espécies volumosas pode resultar no processo de esfoliação, que se entende como um aumento gradativo da distância entre as lamelas, até certo limite em que as folhas se separam formando uma dispersão coloidal (BRASIL, 2008). O uso de agentes esfoliantes é de fundamental importância para promover com maior facilidade a separação das lamelas. Entre os diversos reportados, o hidróxido tetrabutilamônio (TBAOH) destaca-se como sendo o mais utilizado em niobatos lamelares, em especial o $K_4Nb_6O_{17}$ devido suas propriedades (SHIGUIHARA, 2004).

3.1.2. Obtenção do hexaniobato de potássio ($K_4Nb_6O_{17}$)

Na maior parte dos trabalhos, o $K_4Nb_6O_{17}$ é obtido por reações no estado sólido, procedimento que envolve altas temperaturas e se baseia na reação de um precursor de nióbio como (Nb_2O_5) com carbonatos de metais alcalinos (SANTOS, 2008).

A reação no estado sólido é uma técnica bastante simples e de alta produtividade, havendo a necessidade a priori da mistura estequiométrica dos precursores de partida, seguida de procedimentos de moagem e calcinação. A moagem consiste na homogeneização e redução do tamanho de partículas, cuja eficiência depende de uma série de fatores: energia cinética entre as bolas, a frequência dos choques e da quantidade de energia cedida, que varia com o método de moagem utilizado e as condições experimentais (SOUZA, 2012; ZAHARESCU *et al*, 1994). Algumas desvantagens do método são formação de materiais com baixas áreas superficiais, materiais não totalmente homogêneos devido à

dificuldade de difusão entre as partículas e a necessidade de altas temperaturas, acarretando em um elevado custo operacional (SANTOS, 2008; VIEIRA, 2011; VIEIRA *et al.*, 2011; KAKIHANA *et al.*, 1999).

A literatura apresenta vários trabalhos de síntese do $K_4Nb_6O_{17}$ por diferentes métodos, entre eles, destaca-se o estado sólido (WANG *et al.*, 2010; método sol-gel (CHOU *et al.*, 2011) hidrotermal convencional (LIU *et al.*, 2003), e precipitação (ZHOU *et al.*, 2011), descrito de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Condições de sínteses para obtenção do $K_4Nb_6O_{17}$ de acordo com a literatura.

Referência	Descrição
Wang <i>et al.</i> (2010)	Sintetizaram o $K_4Nb_6O_{17}$ pelo método de estado sólido convencional. A mistura de Nb_2O_5 e K_2CO_3 em proporções molares de 2.1:3 respectivamente, e calcinado a 1100 °C durante 10 h num cadinho de platina. O $K_4Nb_6O_{17}$ foi submetido à troca iônica e através do processo de esfoliação, houve a formação do nano compósito SnO_2 -hexaniobato aplicado em fotocatalise.
Chou, <i>et al.</i> (2011)	Sintetizaram o $K_4Nb_6O_{17}$ pelo método sol-gel para evolução de H_2 a diferentes condições de pH. O esquema para obtenção usa $NbCl_5$ com acido cítrico (CA) numa relação molar de 1:2 de $NbCl_5$: CA. Os resultados experimentais mostram que o valor de pH da solução precursora é importante para afetar a taxa de produção de hidrogénio global.
Liu <i>et al.</i> (2003)	Sintetizaram o $K_4Nb_6O_{17}$ pelo método hidrotermal de baixa temperatura usando Nb_2O_5 e KOH como precursores. O trabalho tem como objetivo apresentar diferentes obtenções de niobatos lamelares.
Zhou <i>et al.</i> (2011)	Sintetizaram o microesferas de $K_4Nb_6O_{17}$ por método de precipitação homogênea, usando Nb_2O_5 , KOH e ureia como matéria prima. Sendo o mesmo utilizado em estudo de fotocatalise.

3.2. Compostos de intercalação

Atualmente, uma atenção especial é dirigida ao estudo de compostos de inclusão, cujas características são baseadas em modelos de estrutura estática que permitem auto-organização das moléculas com arranjo de arquitetura organizada (SHIGUIHARA, 2004; PETRUCELLI, 2008). Dentre essa classe de inclusão, destacam-se os compostos de intercalação que se refere ao ato da inserção reversível das espécies denominadas “convidadas” na região interlamelar, dentro de uma matriz cristalina, que oferece condições em atuar como “hospedeira” (NUNES *et al*, 2001).

Esses compostos apresentam cavidades (ou poros) na sua estrutura que de acordo com natureza e dimensionalidade podem ser diferenciadas entre duas classes de sistemas de intercalação. A primeira classe é caracterizada por poros rígidos com estrutura tridimensionalmente organizada, como por exemplo, as peneiras moleculares. A segunda classe contém poros flexíveis com estrutura bidimensionalmente organizada, podendo os poros se ajustar ao tamanho da espécie convidada, como ocorre nos sólidos lamelares (SCHÖLLHORN, 1996). A Figura 3 exemplifica o modelo para estruturas hospedeiras de acordo com as classificações citadas.

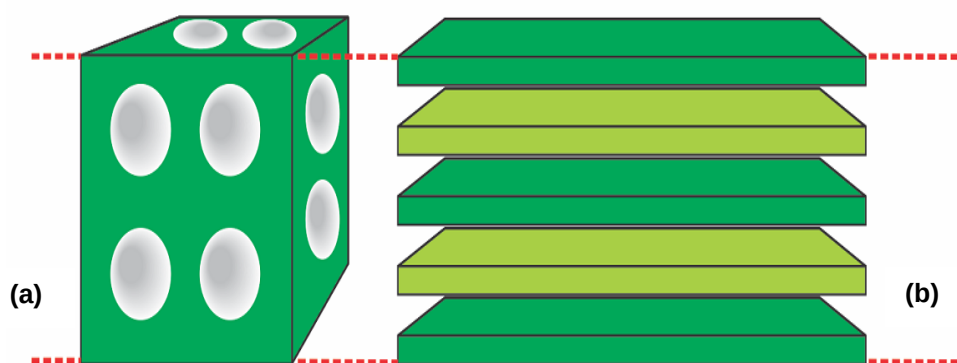


Figura 3. (a) poros rígidos com estrutura tridimensionalmente organizados, (b) poros flexíveis com estrutura bidimensionalmente organizada. (Fonte: Adpt. SHIGUAHARA, 2004).

Considerando especificamente as matrizes hospedeiras com estrutura bidimensionalmente organizada, estas são constituídas por lamelas que podem ou não apresentar cargas fixas. Em estruturas com camadas eletricamente neutras (grafite), a região interlamelar está vazia e as camadas estão ligadas por forças de van der Waals. Já em compostos lamelares que possuem cargas fixas (niobatos, argilas) a neutralidade é mantida por contra íons que ocupam o espaço interlamelar (SHIGUAHARA, 2004).

Os sólidos lamelares apresentam uma organização em camadas em que as unidades lamelares são conhecidas como matriz hospedeira ou simplesmente matriz lamelar. Por definição, compostos lamelares são materiais cristalinos, cuja estrutura apresenta uma organização dos átomos de tal modo que esses formem camadas que se sobrepõem em uma determinada orientação e de maneira regular ao longo de um determinado eixo cristalográfico. São unidos por interações eletrostáticas ou do tipo ligações de hidrogênio ou de van der Waals (SOLYMOSSY, 2005). A classificação de um sistema lamelar pode ser distinguida de três diferentes maneiras: considerando a natureza orgânica ou inorgânica do constituinte, presença ou ausência de cargas fixas na superfície lamelar do constituinte, e de acordo com a espessura da lamela do constituinte lamelar (MACEDO, 2009). Estas matrizes inorgânicas estão associadas a uma alta estabilidade térmica, seletividade a certos íons e moléculas, bem como uma relativa resistência química à oxidação (MACEDO, 2009).

Nos compostos lamelares a região interlamelar (d_1) é definida como a distância existente entre duas camadas adjacentes, enquanto, à distância interplanar (d_2) ou espaçamento basal, pode ser compreendido como o espaço interlamelar acrescido da espessura da lamela (MACEDO, 2009), conforme modelo apresentado na da Figura 4.

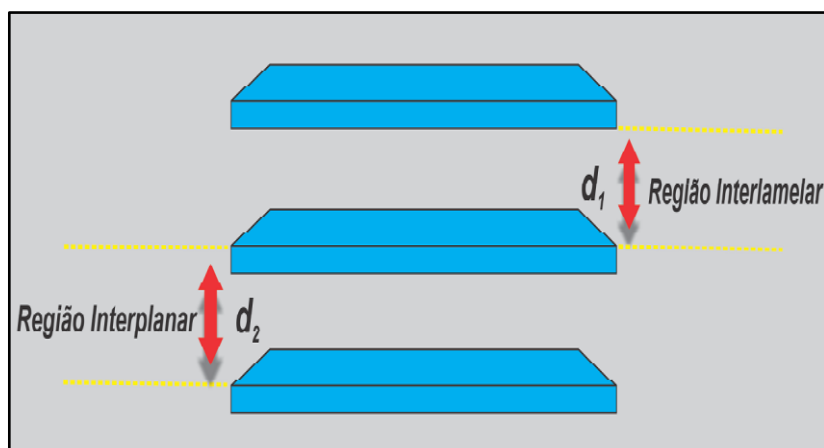


Figura 4. Esquema de um composto lamelar (Fonte: Adapt. MACEDO, 2009).

O processo de intercalação é comutantemente monitorado através do aumento no espaçamento basal entre as camadas adjacentes, observados pela técnica de difratometria de raios-X (DRX) e outras técnicas (SCHOONHEYDT *et al*, 1999).

Um considerável número de compostos orgânicos/inorgânicos com capacidade de incorporação na região interlamelar, somado à capacidade de formação de dispersões de partículas esfoliadas a partir de materiais lamelares, possibilita perspectivas para o desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas (SHIGUIHARA, 2010). Entre eles podemos citar: argilominerais, fosfatos e fosfonatos, silicatos lamelares, niobatos, titanoniobatos, arsenatos, oxicloreto, sulfetos metálicos, óxidos de metais de transição e hidróxidos duplos lamelares (VILELA, 2010). Além de despertar interesse em virtude das propriedades químicas inerentes, destacam-se os comportamentos relacionados a reações de troca iônica (NUNES *et al*, 2001; LI *et al*, 2004; NUNES *et al*, 2001). Por estas razões, são inúmeras as aplicações desses materiais, como: catalisadores, condutores iônicos, carregadores de fármacos, suporte catalítico em reações heterogêneas, dispositivos eletrônicos, entre outras. (NUNES *et al*, 2001; VACCARI, 1998).

Existem diferentes maneiras de como as espécies podem ser incorporadas no interior das lamelas, ou seja, como se alojam no interior da lamela. A Figura 5 mostra alguns possíveis modos de intercalação na matriz lamelar.

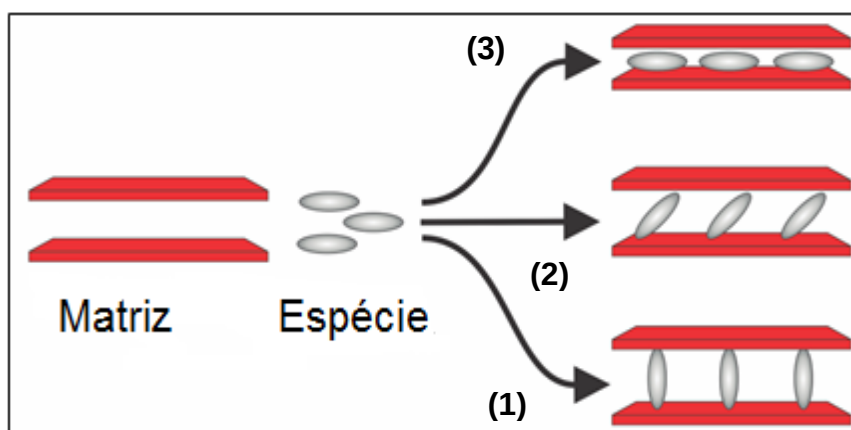


Figura 5. Esquema da intercalação de uma espécie em um composto lamelar
(Fonte: Adapt. PETRUCELLI, 2008).

Para o primeiro caso, onde o intercalante se posiciona de modo paralelo às lamelas, o valor do espaçamento basal não aumenta em relação ao espaçamento da matriz. A orientação inclinada no segundo caso indica que o espaçamento basal é mantido de modo intermediário, sem acréscimo ou decréscimo relevante. Já no terceiro caso, a orientação vertical indica um espaçamento basal comparável ao da molécula inserida no espaço interlamelar. Para indicar um dos modelos de inserção acima, o tamanho da molécula convidada é um fator fundamental (PETRUCELLI, 2008).

Entre os métodos de intercalação, destaca-se o processo da troca iônica que por definição é uma reação química reversível na qual um íon (um átomo ou molécula que perdeu ou ganhou um elétron e, assim, adquiriu uma carga elétrica) de solução é trocado por um íon ligado a uma partícula sólida imóvel. O fenômeno da troca iônica ocorre da região externa do cristal e prossegue lentamente para o interior das lamelas. No

modo geral, alguns fatores são responsáveis para que reações de troca iônica sejam favorecidas, são eles: pH do meio reacional, dimensão da cavidade, tamanho e raio de hidratação do cátion a ser trocado e a temperatura em que está acontecendo o processo de troca (NUNES *et al*, 2001; PETRUCELLI, 2008; <http://www.remco.com/ix.htm>. Acesso: 14 de maio, 2014).

3.3. Fotodegradação de corantes têxteis

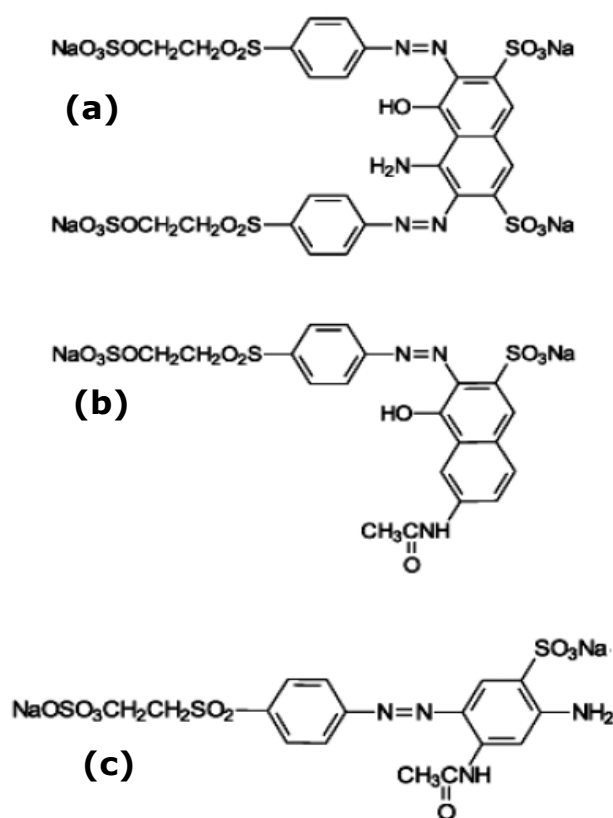
O aumento do parque industrial instalado em nosso país e no mundo tem trazido muitos benefícios à população, proporcionando uma sensível melhora na economia e qualidade de vida. No entanto, isso também tem trazido vários efeitos negativos como o esgotamento dos recursos naturais não renováveis e a destruição de ecossistemas, principalmente em países em desenvolvimento onde as legislações ambientais ainda não são suficientemente rígidas e eficientes (KUNZ *et al*, 2002).

Dentro deste contexto, os corantes têxteis representam uma importante fonte de poluição por compostos coloridos, uma vez que aproximadamente 15% dos efluentes são perdidos durante o processo de tingimento, além dos produtos de degradação altamente tóxicos e carcinogênicos provenientes dos azocorantes, como as aminas aromáticas (LUCILHA *et al*, 2009).

Os corantes são compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver seletivamente luz visível, razão pela qual são coloridos (ZOLLINGER, 1991; BRUNELLI *et al*, 2009). São classificados em corantes reativos, ácidos, básicos, diretos, dispersos, entre outros (GUARATINI *et al*, 2000; CATANHO *et al*, 2006). Compreendem duas particularidades principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido. As fibras têxteis podem ser classificadas como naturais e sintéticas. A fixação

da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas, covalentes, ligações de hidrogênio e de Van der Waals (GUARATINI *et al*, 2000; DURÁN *et al*, 2000).

Cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis são corantes azo, caracterizados pelo grupo $-N=N-$ ligado a sistemas aromáticos, sendo que a função azo inclui os principais tipos de corantes reativos (VANDEVIVERE *et al*, 1998). A quebra dessas ligações leva a descoloração do corante (RAUF *et al*, 2009).



Figuras 6. Estruturas dos corantes: (a) preto remazol B; (b) alaranjado remazol-3R e (c) amarelo ouro remazol-RNL. (Fonte: Adapt. CATANHO *et al*, 2006).

Nos últimos anos, diversas normas e projetos têm sido implantados buscando ações sustentáveis e mudanças na legislação. Diante disso, o

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), publicou uma resolução que dispõe sobre os padrões de lançamentos de efluentes. A resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011 diz que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis. A Figura 6 mostra exemplos de corantes caracterizados pelo grupo -N=N-.

Sabendo que os corantes apresentam alta carga orgânica e toxicidade, novos métodos estão sendo estudados para degradação dessas substâncias (SALGADO *et al*, 2009). Nesse sentido, a busca por técnicas capazes de imobilizar e eliminar parcialmente ou totalmente a toxicidade dos efluentes tem aumentado efetivamente devido a exigência e rigidez das leis ambientais. Diversos processos químicos de alta eficiência são apresentados para a descoloração de efluentes têxteis, como: adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação, oxidação química, processos oxidativos avançados (POAs) e outros (CHEN *et al*, 2012; KUMAR *et al*, 2010; HATHAISAMITA *et al*, 2012; MANDAL *et al*, 2010; GUARATIN *et al*, 2000; DANESHVAR *et al*, 2007).

3.3.1. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo discutido como alternativa no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos, sobretudo, em processos fotocatalíticos (MOURÃO *et al*, 2009). Os POAs apresentam uma série de vantagens sobre outros métodos de tratamento de efluentes, mas o principal seria o fato de que

mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase. São abundantemente usados para compostos refratários a outros tratamentos, transformando-os em compostos biodegradáveis. Eles podem ser usados associados a outros processos (pré e pós-tratamento), pois como apresentam uma cinética de reação elevada, geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada e em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo (PALÁCIO, 2009; TAMBOSI, 2005).

Por definição, POAs são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um poderoso agente oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Este radical é não seletivo e promove a degradação de todos os compostos orgânicos, reagindo de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (MOURA, 2013). Devido à sua alta reatividade pode reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, promovendo total transformação a compostos como CO_2 e H_2O (MOURÃO *et al*, 2009; MALATO *et al*, 2003; GRZECHULSKA *et al*, 2000; HAMOUDI *et al*, 2000; VILLASEÑOR *et al*, 2002). Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos (NEELAVANNAN *et al*, 2007; GARCIA *et al*, 2007), e nestes os radicais podem ser gerados na presença ou ausência de irradiação eletromagnética (CERVANTES *et al*, 2009; NEELAVANNAN *et al*, 2007).

Os compostos orgânicos uma vez oxidados pela ação dos POAs, podem se tornar mais facilmente biodegradáveis. Os POAs são limpos e não seletivos, podendo atuar seja em fase aquosa, gasosa ou adsorvida em uma matriz sólida (TEIXEIRA *et al*, 2004).

Uma das maneiras de gerar radicais responsáveis pelas reações de fotodegradação está no uso de semicondutores fotoativados. Embora, muitos processos não permitam chegar à oxidação completa do composto, observa-se a formação de subprodutos (MOURÃO *et al*, 2009).

Existem dois prováveis mecanismos de fotodegradação para esse sistema: o mecanismo direto e o mecanismo indireto (SILVA, 2014; RAUF *et al*, 2009). O primeiro pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do catalisador, nesse caso, a molécula do corante adsorve diretamente sobre a superfície do catalisador, para formar um estado reativo onde ocorrerá a oxidação direta (SERPONE *et al*, 2002; DA SILVA *et al*, 2003). Enquanto o segundo mecanismo, está relacionado com a produção de pares *elétron-buraco* onde são fotogerados, na superfície do catalisador, os radicais responsáveis pela fotodegradação. Esse processo ocorre quando o buraco atrai moléculas de água que conduzem à formação das espécies $\text{HO}^\bullet$ e H^+ , fazendo com que os elétrons levem à formação de H_2O_2 que, se decompõe em radicais hidroxilas, por meio da sua reação com o oxigênio fornecido no meio (YUE *et al*, 2002).

3.3.1.1. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um tipo de POA, que tem se mostrado uma tecnologia promissora para degradação de compostos orgânicos. A técnica se torna mais efetiva quando comparada com demais processos, por facilitar a mineralização de compostos orgânicos e tratar-se de um processo de baixo custo, principalmente porque facilita a remoção dos catalisadores que estão em fase sólida e com isso os custos de separação dos catalisadores são diminuídos (SILVA, 2010).

O princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor (SC) por luz solar ou artificial. Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de baixa energia (banda de valência) onde os elétrons não possuem movimento livre e região de alta energia (banda de condução), onde os elétrons são

livres para se moverem, gerando condutividade elétrica. Entre essas regiões existe zona proibida também conhecida como 'band-gap'(E_g), ou seja, a energia mínima para excitar elétron e promovê-lo da BV a BC (TEIXEIRA *et al*, 2004; SANTOS, 2010). A Figura 7 mostra, esquematicamente, a diferença entre os materiais condutores, semicondutores e isolantes.

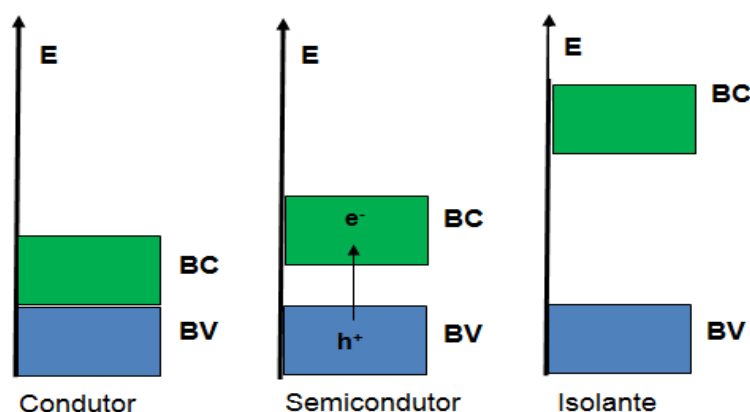
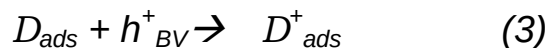
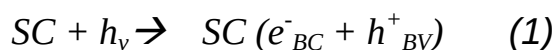


Figura 7. Níveis energéticos dos materiais.

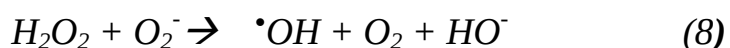
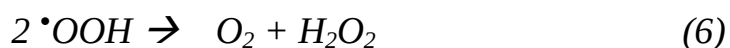
(Fonte: Adapt. TEIXEIRA *et al*, 2004; SANTOS, 2010).

Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor (SC) com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de band gap (E_g) do semicondutor, um elétron (e) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h) na banda de valência (MOURÃO *et al*, 2009; ASSALIN, 2001). Os pares elétrons-buracos (e/h) então gerados dão ao semicondutor suas propriedades oxi-redutoras. Estes pares podem se recombinar, seja diretamente ou indiretamente via defeitos de superfícies, por processos radiativos ou não, sem dar origem a uma reação química (recombinação de cargas). Por outro lado, se as cargas fotogeradas migrarem à superfície e encontrarem um receptor (R) e um doador de elétrons (D) adsorvidos, uma transferência de cargas ocorre, conforme descrito nas equações (1) a (3) (NOGUEIRA *et al*, 1998; OLIVEIRA, 2014).

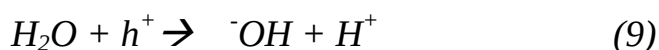


Nos processos fotocatalíticos, além dos radicais hidroxilas ($\bullet OH$) outros compostos intermediários reativos também são formados, segundo as reações apresentadas a seguir.

Na presença de oxigênio e água, o receptor de elétrons é geralmente oxigênio. O O_2 é então reduzido a um radical aniônico superóxido $\bullet O_2^-$ ou, dependendo do pH, em sua forma protonada, o radical hidroperóxido $\bullet OOH$ (5). Estes radicais podem reagir entre eles para formar o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , ou ainda o radical hidroxila, $\bullet OH$, extremamente reativo.



A via mais direta da formação do radical $\bullet OH$ é a oxidação por um buraco, h^+ , dos doadores H_2O ou íons hidróxidos (^-OH), adsorvidos na superfície do semiconductor (SC):



Finalmente, os radicais formados por este mecanismo são responsáveis pela oxidação da molécula orgânica, produzindo intermediários e produtos finais (HOFFMANN *et al*, 1995). A representação esquemática do processo de foto-excitação envolvendo um semiconductor é apresentada pelo esquema da Figura 8.

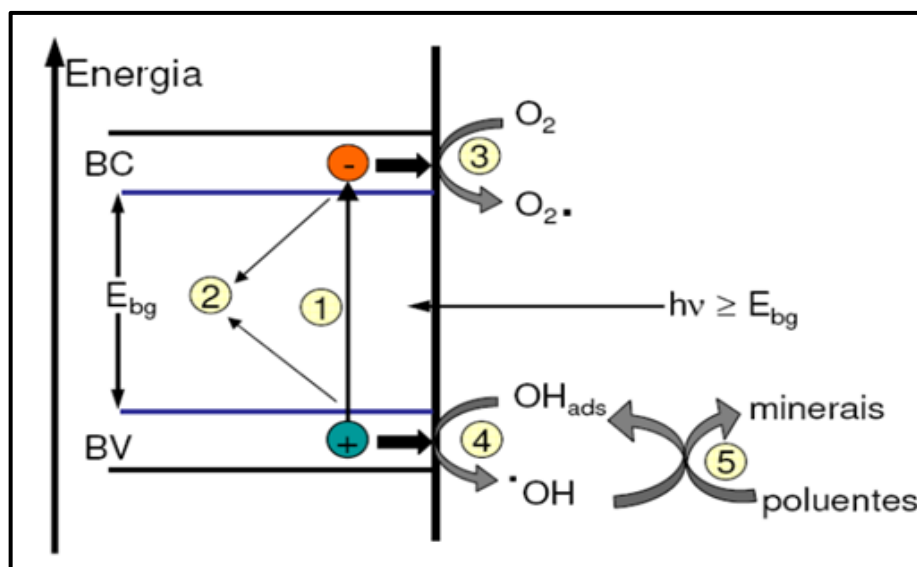


Figura 8. Mecanismo fotocatalítico para um semiconductor: 1) formação das cargas, elétrons (e^-) e buracos (h^+), 2) recombinação ou interação das cargas, 3) processos de redução através da transferência dos elétrons da BC para receptores de elétrons adsorvidos na superfície do semiconductor (neste caso O_2), 4) produção do radical hidroxila ($\cdot OH$) pela transferência de elétrons vinda de grupos hidroxila adsorvida para buracos na BV, 5) ataque dos radicais $\cdot OH$ as moléculas orgânicas. (Fonte: Adapt. MENDONÇA, 2010).

Levando-se em consideração a particularidade de cada semiconductor, para ser considerado um bom catalisador, deve-se apresentar algumas características ideais: elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, cristalinidade do material, natureza e quantidade de grupos ou espécies presentes na superfície do semiconductor (SILVA, 2014).

Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas, existem alguns inconvenientes que ainda limitam-na como tratamento em escala industrial: necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresenta um “band gap” correspondente à região ultravioleta; dificuldades na penetração da radiação no meio de reação; dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões e dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala (KUNZ *et al*, 2002).

3.3.1.2. Efeito dos parâmetros operacionais

Existem diversos fatores que podem alterar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação de corantes por semicondutores. Entre esses fatores, podem ser citados: pH da reação, a concentração de compostos orgânicos, quantidade de catalisador e a presença de aditivos.

Efeito do pH: o pH tem um grande efeito na eficiência da fotodegradação de corantes. Sua variação pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de valência e condução, bem como o comportamento da molécula do corante (TEIXEIRA *et al*, 2004). Em particular, o corante RNL possui três pKas (3; 3,5 e 6) devido aos grupos sulfato, sulfônico e amino, presentes em sua estrutura. Estes valores implicam em comportamentos distintos em cada intervalo de pH (TEIXEIRA, 2011).

Efeito da concentração inicial do corante: A concentração inicial do corante precisa ser levada em conta, uma vez que a porcentagem de degradação diminui com o aumento da concentração do corante, mantendo-se fixa a quantidade de catalisador, baseado no fato de que,

com o aumento da concentração do corante, mais substâncias orgânicas são absorvidas na superfície do catalisador. (RAUF *et al*, 2009). Diante disso, um menor número de fótons está disponível para alcançar a superfície do catalisador e assim menos $\cdot\text{OH}$ são formados (SHEN *et al*, 2013).

Efeito da quantidade de fotocatalisador: a quantidade de catalisador que também pode afetar o processo de degradação. A partir de certo limite, a solução começa a ficar turva e impedir a entrada da radiação, com isso diminui a atividade do fotocatalisador (WANG *et al*, 2008; MEHTA *et al*, 2011).

3.3.2. $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como fotocatalisador

Em especial, materiais em camadas vêm atuando como fotocatalisadores altamente ativos sob irradiação (DOMEN *et al*, 1996; NAKATO *et al*, 2003). Grande parte dos niobatos são utilizados como fotocatalisadores heterogêneos, principalmente para decomposição total da água em H_2 e O_2 (KUDO *et al*, 1988; SAYAMA *et al*, 1990). Entre eles, o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ é especialmente interessante devido sua capacidade fotocatalítica. Segundo Inoue e colaboradores apud Hattori *et al.*, (2006) o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pode atuar não só como um catalisador fotoquímico eficaz, mas, também como um material hospedeiro semiconductor para a decomposição de água e outras reações fotoquímicas seletivas.

Unal *et al.* (2006), discutiram as propriedades fotoeletroquímicas de compostos intercalados em termos da interação entre as moléculas e as camadas do $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$. Além disso, a atividade fotocatalítica da amostra intercalada de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ foi capaz de produzir H_2 em sistemas de água-metanol, sob iluminação de luz visível.

Zhang *et al.* (2008), mostraram que a atividade fotocatalítica do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foi muito maior quando comparado ao P25-TiO_2 . A superfície

altamente distorcida de sítios octaédricos NbO_6 e os íons de potássio desempenharam um papel importante na degradação fotocatalítica do corante vermelho ácido G, segundo os autores.

Zhou *et al.* (2011), mostraram que microesferas de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ não só apresentaram alta atividade de degradação da Rodamina (RhB), como também uma excelente atividade para evolução de H_2 na fotólise da água, a partir de um sistema com metanol.

CAPÍTULO 4

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes e Equipamentos

Para preparação das sínteses dos materiais lamelares foram usados os reagentes e equipamentos disposto na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes e equipamentos utilizados no processo de síntese do catalisador.

Reagentes	Fórmula química	Fabricante
Óxido de nióbio	Nb_2O_5	CBMM*
Carbonato de potássio	K_2CO_3	Vetec
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec
Hidróxido de tetrabutilamônio	$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO} \cdot 30(\text{H}_2\text{O})$	Aldrich
Corante amarelo remazol	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{S}_3 \cdot 2\text{Na}$	DysterLtda
Equipamentos	Modelo	Fabricante
Balança Analítica	AX 200	Shimadzu
Moinho planetário	800 M	Spex
Agitador/ Aquecedor	PC-420D	Corning
Centrífuga	Himac CF 5RX	Hitachi
Estufa	315 SE	Fanem

4.2. Obtenção dos fotocatalisadores

4.2.1. Síntese do hexaniobato de potássio lamelar ($K_4Nb_6O_{17}$)

A síntese para obtenção do $K_4Nb_6O_{17}$ foi realizada pela mistura de 4,04 g de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e 1,14 g de carbonato de potássio (K_2CO_3), em proporções estequiométricas em cadinho de porcelana. A mistura foi moída em moinho planetário do tipo spex, antes do tratamento térmico. Foi usado excesso de 10% de K_2CO_3 para minimizar as perdas do potássio por volatilização. O material foi sintetizado num tempo máximo de 9 h a 1100°C , sendo que nos tempos pré-estabelecidos de 1, 3, 5 e 7 h a reação foi interrompida para macerações, onde alíquotas do sólido foram removidas do sistema em cada um destes tempos, para análise de DRX. As macerações foram efetuadas com intuito de aperfeiçoar a síntese do produto desejado. A taxa de aquecimento usada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura programada, sendo a mesma usada para resfriamento. O sólido obtido foi lavado com água morna para eliminação de espécies não reagida, e seca em estufa a 60°C .

4.2.2. Protonação do hexaniobato de potássio ($H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$)

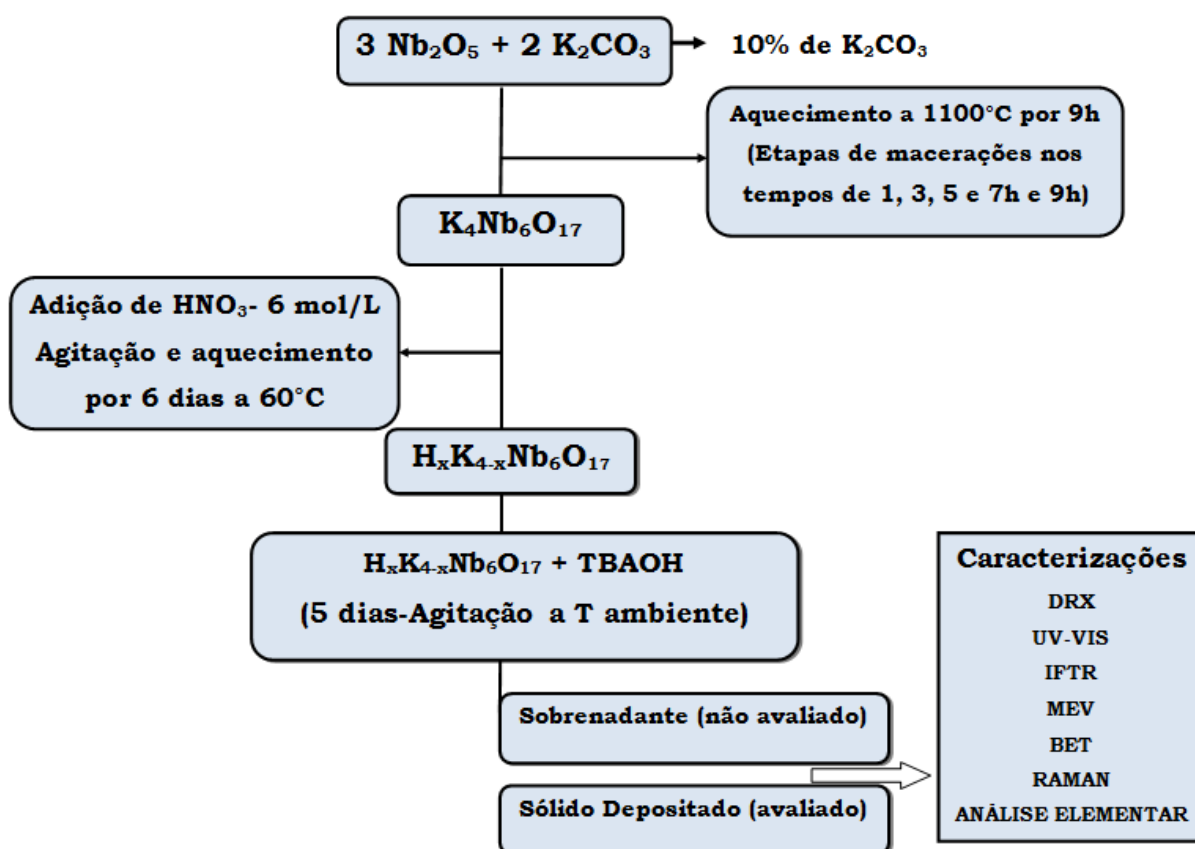
Para obtenção da fase ácida, cerca de 3 g do $K_4Nb_6O_{17}$ foram suspensos em 120 mL de uma solução 6 mol/L de ácido nítrico (HNO_3), mantidos sob agitação e aquecimento em sistema de refluxo (SHIGUIHARA, 2004). O procedimento exigiu a troca diária do ácido por cinco dias. A solução foi levada à centrifugação de modo a isolar o sólido que, em seguida foi lavado com água deionizada até atingir o pH da mesma. O material foi seco em estufa a 60°C e, posteriormente, caracterizado por DRX.

4.2.3. Intercalação do hexaniobato ácido com hidróxido de tetrabutilamônio ($\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)

Uma amostra de 0,5 g de $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ reagiu com 37,5 mL de hidróxido de tetrabutilamônio, com concentração de 0,125 mol/L. O sistema foi mantido sob agitação em mesa agitadora a 200 rpm à temperatura ambiente. Após cinco dias, a solução sobrenadante (não analisada no trabalho) foi separada do sólido depositado (intercalado), por centrifugação a 5000 rpm, durante 30 min e imediatamente lavado com água destilada. O sólido de aparência floculada, foi seco em estufa a 60°C e submetido à análise DRX. A Figura 9 mostra o sólido intercalado com hidróxido de tetrabutilamônio. O Fluxograma 1 resume a sequência das etapas para obtenção do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e derivados.



Figura 9. Sólido intercalado após contato com hidróxido de tetrabutilamônio



Fluxograma 1. Fluxograma da obtenção do $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados.

4.3. Caracterização dos materiais

As técnicas de caracterizações utilizadas tiveram como principal objetivo identificar a formação do material e as eventuais modificações ocorridas pelo método de síntese. As condições de análise estão descritas nos seus respectivos tópicos.

4.3.1. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um Difratorômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com radiação de $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na temperatura ambiente. Foram feitas varreduras no intervalo $2\theta = 5 - 80^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ s^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais-LACOM na UFPB.

O cálculo dos parâmetros de rede da fase ortorrômbica do $K_4Nb_6O_{17}$ foi realizado pelo método dos mínimos quadrados. Os planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1297 e calculados para os planos: (020), (040), (060), (151), (231), (0121) para $K_4Nb_6O_{17}$ ortorrômbico.

Os valores de largura a meia altura (FWHM) foram obtidos utilizando gaussianas dos picos dos difratogramas de raios-X, em especial o pico referente ao plano (040), que é o de maior intensidade da estrutura. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados empregando a equação 11, de Scherrer e o volume da célula unitária ortorrômbica foi determinado a partir equação 12.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta^2 = B^2 - b^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde:

D = tamanho de cristalitos

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada

θ = ângulo de difração de Bragg

β = valor da FWHM do pico mais intenso

B = FWHM da amostra

b = FWHM do quartzo (padrão- SiO₂)

$$V = a \cdot b \cdot c$$

(Eq.12)

Em que:

V = volume da célula (Å³)

a,b e c são os parâmetros de rede em (Å)

4.3.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro modelo IR PRESTIGE-21 da Shimadzu, na região de 400 a 4000 cm⁻¹ em pastilhas de KBr. Cerca de 1,0 mg de amostra foi misturada a 100 mg do brometo de potássio previamente seco em estufa, homogeneizado em almofariz de ágata e comprimidas com um pistão a 80 kN/mm². A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar as possíveis espécies químicas adsorvidas na superfície do K₄Nb₆O₁₇. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM na UFPB.

4.3.3. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia micro-Raman foram realizadas em um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon, model IHR-550. As análises foram realizadas na UFSCar – Departamento de química.

4.3.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550 da SHIMADZU, no modo refletância, utilizando para isso um modo ISR (acessório de integração esférica). As amostras foram analisadas no modo contínuo, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. A partir das curvas de absorbância foram realizados os cálculos de energia do "gap", medida através da extrapolação da região linear do espectro de absorção com o eixo de comprimento de onda, como descrito no método de WOOD *et al.*, (1972). Para análise das soluções do corante, foi utilizado o modo de transmitância, com acessório para líquido, tubos de quartzo e água como padrão. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM na UFPB.

4.3.5. Análise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram realizados num analisador elementar da Perkin Elmer modelo PE-2400, no Instituto de Química da USP. Foram determinadas as quantidades dos elementos (C, H, N) nas amostras $K_4Nb_6O_{17}$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$. Esta análise é importante para determinar a efetividade da incorporação da molécula do grupo orgânico (TBAOH) sobre a superfície do esqueleto inorgânico na estrutura do lamelar.

4.3.6. Área superficial específica (BET)

As amostras foram tratadas a 250 °C por 2 h em um BelprepII, da BEL, com fluxo de N_2 gasoso, para eliminação de impurezas adsorvidas na superfície. As amostras foram, então, analisadas em um instrumento de

adsorção volumétrica BELSORPII, da BEL JAPAN, utilizando $N_{2(g)}$ e padrão de He, na temperatura de 77 K. O cálculo da área superficial (S_{BET}) foi realizado utilizando o método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, e Edward Teller (1938), considerando os dados de fissisorção de nitrogênio, utilizando a regressão linear a partir do gráfico de $1/v[(p/p_0)-1]$ vs (p/p_0) considerando a equação descrita por BET na equação 13. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais-LACOM na UFPB.

(Eq. 13)

$$\frac{1}{V[(P_0 - P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0}$$

Sendo:

P/P_0 = pressão de vapor relativa do adsorbato, V = volume de gás adsorvido, V_m = volume de gás adsorvido em uma monocamada, C = constante relacionada à energia de adsorção.

4.3.7. Análise térmica (TG) e térmica diferencial (DTA)

As medidas termogravimétricas (TG) e (DTA) das amostras foram realizadas em um analisador térmico modelo DTG-60H da Shimadzu, com objetivo de avaliar a evolução térmica dos materiais. Para obtenção das curvas de TG/DTG foram utilizados, aproximadamente, 10 mg de material. A análise foi realizada em cadinhos de alumina sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar sintético no intervalo de temperatura entre 28 – 900°C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM na UFPB.

4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

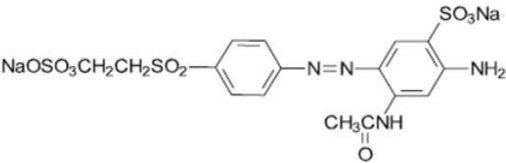
As caracterizações por MEV foram realizadas para o estudo da morfologia das partículas. Com auxílio de ultrassom, pequenas quantidades dos pós foram dispersas em acetona, e por sua vez depositados sobre substrato de silício, que foi colocado sobre porta amostra do equipamento. As imagens foram obtidas por um microscópio JEOL-300. As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida – CT/UFPB.

4.4. Testes fotocatalíticos

4.4.1. Características do corante

O corante azo utilizado na reação fotocatalítica foi o remazol amarelo Ouro (RNL). As características do corante são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Informações sobre o corante. (MACEDO *et al*, 2006; RUTZ *et al*, 2008; MOURA, 2013; TEIXEIRA, 2011).

Características	RNL
Fórmula molecular	$C_{20}H_{12}N_4O_{11}S_3 \cdot 2Na$
Peso molecular (g/mol)	636
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	411
pKa	3; 3,5 e 6
Fórmula estrutural	

4.4.2. Teste de fotodegradação

Para os ensaios fotocatalíticos, a concentração do corante na solução foi fixada em 10 ppm, a qual foi obtida a partir da diluição da solução estoque de 100 ppm, guardada ao abrigo da luz. Para os testes, 15 mL de solução do corante foram colocados em placas de petri, juntamente com 5 mg, 10 mg ou 20 mg de cada fotocatalisador: $K_4Nb_6O_{17}$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$. As soluções foram submetidas à radiação em tempos de (1, 2, 4, 6 e 8h) em pH 6. Após a reação, realizou-se a centrifugação das amostras durante 30 minutos a 5000 rpm em temperatura ambiente, seguida da filtração em papel de filtro quantitativo de faixa azul (1-2 μ m) para separar o fotocatalisador da solução corante. Os testes foram realizados em triplicata visando melhor confiabilidade nos testes. O progresso da descoloração fotocatalítica das soluções foram monitoradas através da medida da absorbância em 411 nm, comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorção do remazol na região do visível. Para os testes fotocatalíticos, os nomes dos catalisadores foram abreviados por KNbO, HKNbO, TBAHK para o $K_4Nb_6O_{17}$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$, respectivamente. Os testes fotocatalíticos foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM/UFPB. O percentual de descoloração da solução do RNL foi calculado usando a equação 14.

$$\text{Descoloração (\%)} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

Em que:

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

C_f = concentração final do corante (mg/L)

4.4.3. Sistema fotocatalítico

O fotoreator utilizado tem estrutura em madeira e com dimensões de: 10 cm (altura) x 20 cm (largura) x 100 cm (comprimento) com aberturas nas laterais para saída dos gases formados como ozônio e resfriamento do sistema reacional. A lâmpada é forrada com papel manteiga para diminuir a incidência luminosa, já o interior da caixa é envolvida com TNT preto para que não ocorra dispersão da radiação. As amostras foram irradiadas por uma lâmpada da marca Super Niko, modelo ZG-30T8, UVC (254 nm $\approx$ 4,9 eV) localizada na tampa ou parte superior do reator. O esquema do fotoreator e o sistema experimental são apresentados na Figura 10.

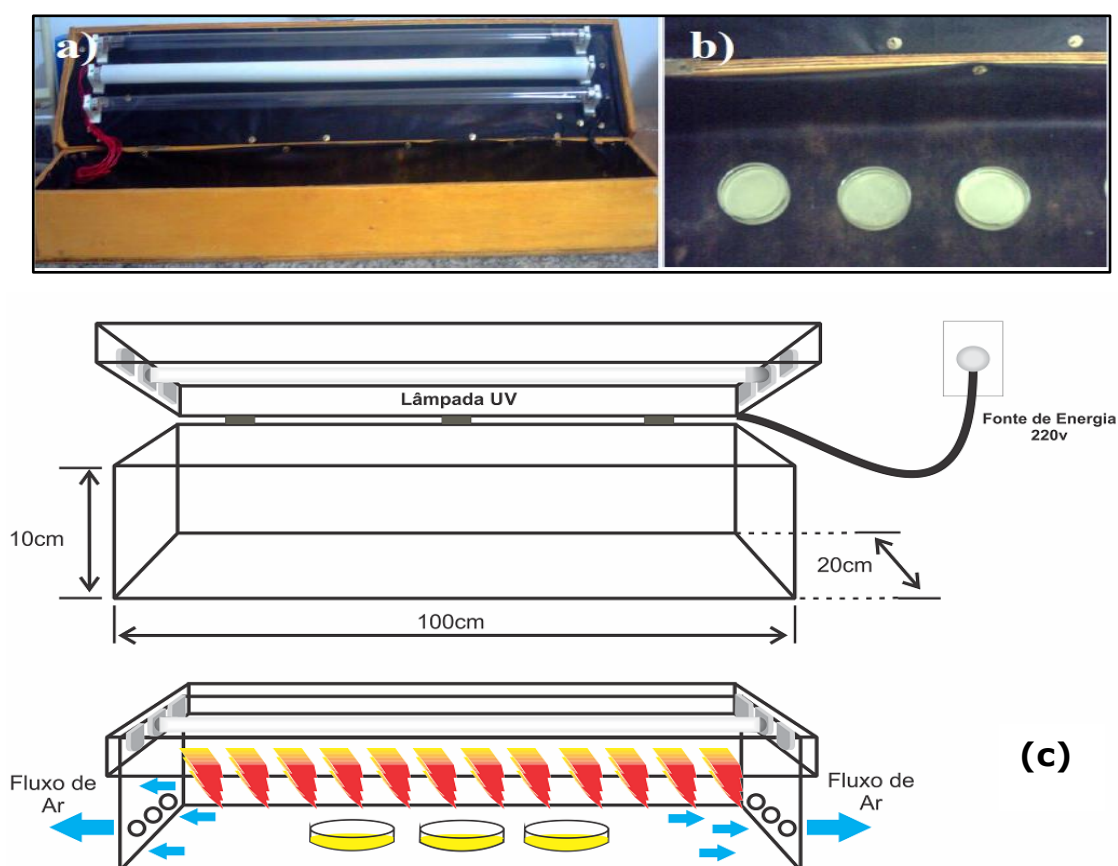


Figura 10. (a) Imagem do interior do fotoreator; (b) imagem das placas contendo o corante; e o fotocatalisador, dentro do fotoreator; (c) esquema do reator.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados provenientes da obtenção e caracterizações do $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados, bem como sua avaliação fotocatalítica na degradação do corante remazol amarelo ouro.

5.1. Otimização da síntese do hexaniobato de potássio

Visando otimizar os parâmetros experimentais que melhor possibilitem a obtenção do $K_4Nb_6O_{17}$, foi avaliada a condição do tempo de síntese, temperatura e quantidade de macerações da mistura durante a síntese. Os materiais foram submetidos a 1000 °C e 1100 °C por 10 h cada, com interrupção no tempo de 5 h para maceração. Os resultados são apresentados nas figuras 11(a) e 11(b), respectivamente.

Os planos de difração foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1297 para $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ de sistema ortorrômbico. O material foi obtido na forma hidratada com três moléculas de água, além da fase secundária $K_6Nb_{11}O_{30}$, que pode ser devido à perda dos íons potássio, que estão sujeitos a volatilização.

Para a síntese de 1000 °C / 10 h, o difratograma apresenta maior quantidade da fase secundária $K_6Nb_{11}O_{30}$, além da baixa quantidade do $K_4Nb_6O_{17}$. No entanto, a síntese a 1100 °C / 10 h apresenta menor quantidade da fase secundária e uma maior organização nos picos característicos do material desejado. Os resultados indicam que na temperatura a 1100°C, foi possível estabilizar o íon potássio dentro da estrutura cristalina do niobato, evitando perdas por volatilização.

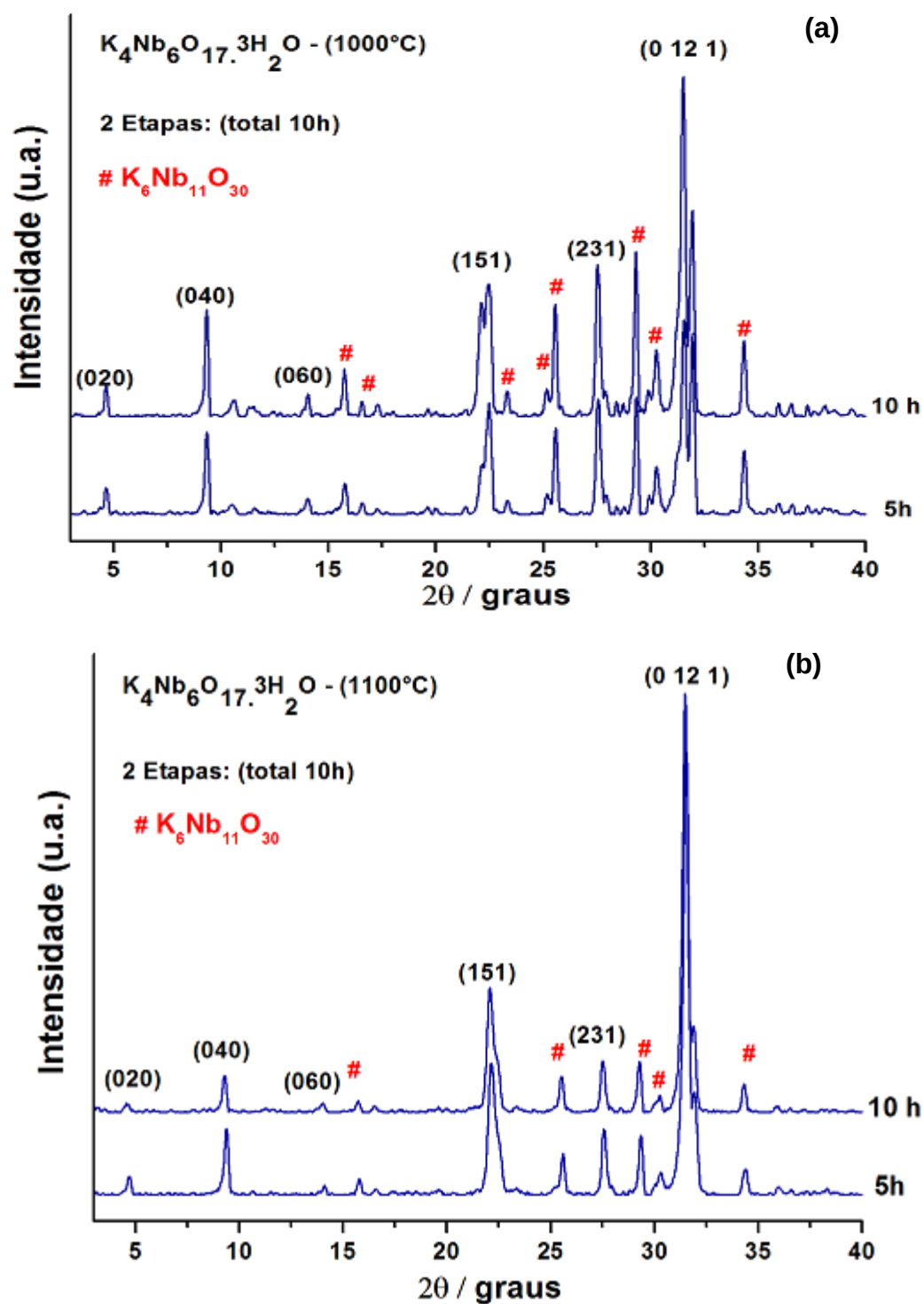
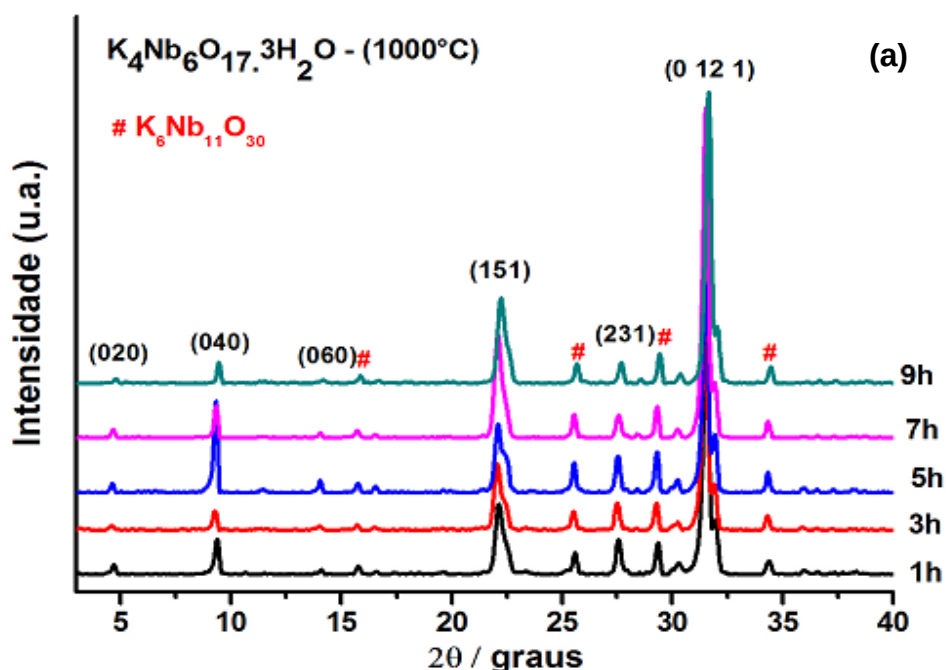


Figura 11 . (a). Difratoigramas de raios-X das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ obtidos a 1000°C no tempo de 10h, com interrupção em 5 h para maceração da amostra; (b) difratoigramas de raios-X das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ obtidos a 1100°C no tempo de 10h, com interrupção em 5 h para maceração da amostra.

Para avaliar a influência da homogeneidade da mistura durante a síntese, foi adotado procedimento semelhante ao anterior, com calcinações nas temperaturas de 1000 °C/9 h e 1100 °C/9 h, porém, a síntese foi interrompida para maceração, nos tempos pré-estabelecidos de 1, 3, 5, 7 e 9 h, totalizando cinco macerações ao todo. Os difratogramas dos materiais estão apresentados nas figuras 12(a) e 12(b).

O aumento no número de macerações favoreceu a síntese da fase desejada, já que promoveu uma maior homogeneidade no sistema, facilitando o contato entre os precursores de modo a beneficiar a formação do produto final, com menor volatilização do potássio.



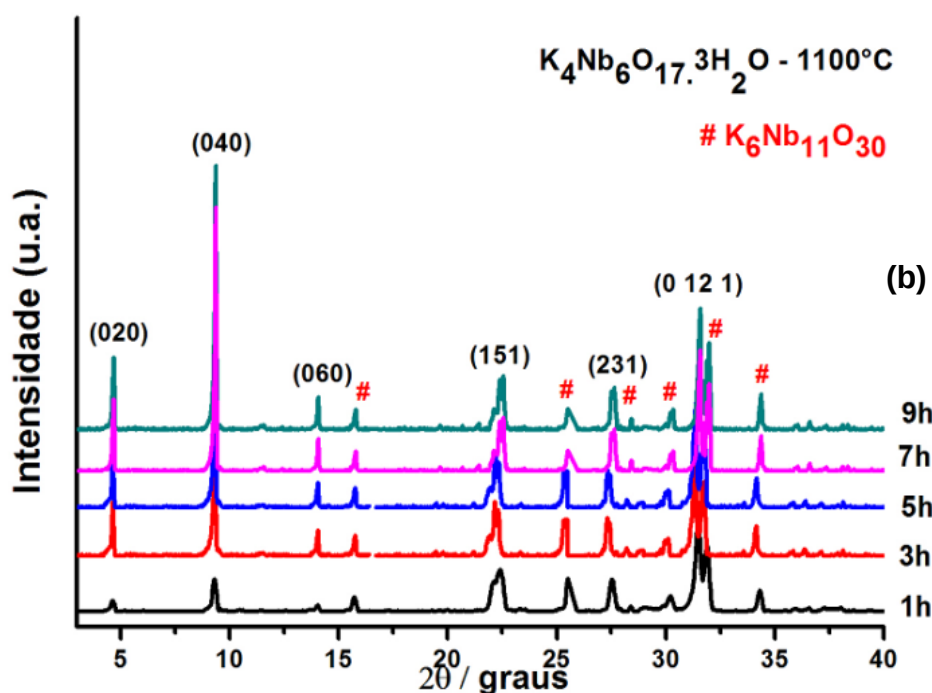


Figura 12. (a) Difrátogramas de raios-X das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ obtidos a $1000^\circ C$ no tempo de 9 h, com interrupções nos tempos de 1,3, 5, 7 e 9 h para macerações; (b) difratogramas de raios-X das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ obtidos a $1100^\circ C$ no tempo de 9 h, com interrupções nos tempos de 1,3, 5, 7 e 9 h para macerações.

Com relação ao estudo das temperaturas avaliadas, a calcinação a $1000^\circ C$ / 9 h apresentou menor quantidade da fase secundária e baixa intensidade nos picos das regiões lamelares, com picos mais intensos para os planos (1 5 1) e (0 12 1), sugerindo uma orientação preferencial que não favorece a formação de regiões interlamelares. Entretanto, na calcinação a $1100^\circ C$ foi possível observa-se a inversão, com aumento nas intensidades dos picos (020) e (040), relativos às regiões interlamelares. A síntese com tratamento térmico a $1100^\circ C$ / 9 h, no tempo de 7 h, com interrupção para maceração a 1, 3 e 5 h representa a obtenção do $K_4Nb_6O_{17}$ em melhor condição.

Pode-se observar que diferentemente dos demais niobatos lamelares, o $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ apresenta características diferenciadas, como o não aparecimento do pico de difração (020) quando na forma anidra,

além do pico de difração de primeira ordem (020) ser menor que o de segunda ordem de difração (040) (ABE *et al*, 1998; ZHONG *et al*, 2005). Esse comportamento pode ser explicado devido às diferentes dimensões das regiões I e II.

Os valores dos espaçamentos interlamelares (d), observados por Nassau *et al* (1969) para fase do niobato com três moléculas de água é compatível com o resultado obtido nesse trabalho $d_{020}=18.18 \text{ \AA}$, $d_{040}=9.35 \text{ \AA}$, $d_{060}=6,26 \text{ \AA}$. Pequenas variações destes valores são atribuídas a uma série de fatores, como: método de síntese, cinética de cristalização e quantidade macerações efetuadas.

A partir da ficha cristalográfica, foram calculados os parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (V) da amostra de $K_4Nb_6O_{17}$, conforme apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras.

Sistemas	Parâmetros de rede (Ortorrômica)			Volume de célula unitária $V(\text{\AA}^3)$
	$a (\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	
$K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O^*$ (JCPDS 21-1297)	7,85	37,87	6,46	1910
1h: $K_4Nb_6O_{17}$	7,76	37,66	6,45	1895
3h: $K_4Nb_6O_{17}$	7,76	37,63	6,42	1874
5h: $K_4Nb_6O_{17}$	7,68	37,48	6,37	1834
7h: $K_4Nb_6O_{17}$	7,71	37,57	6,59	1909
9h: $K_4Nb_6O_{17}$	7,60	36,96	6,28	1764

*(Ficha Cristalográfica JCPDS 21-1297)

De acordo com os valores apresentados, observou-se pequenas variações nos parâmetros de rede quando comparados com os valores padrões. Com aumento do tempo pode-se perceber uma diminuição nos parâmetros até o tempo de 5 h, havendo uma inversão a partir de 7 h de reação. Tratando de parâmetros diretamente proporcionais, o mesmo

comportamento pode ser visto no volume da célula unitária. Através do cálculo da largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração de raios-X, é possível verificar a ordem a longo alcance e o tamanho de cristalito ($\bar{t}$) do material lamelar. Para isso, foi realizada a deconvolução do pico referente ao plano (040) da amostra $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$. Os valores de FWHM (a) e tamanho de cristalitos (b) para $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ são apresentados na Figura 13.

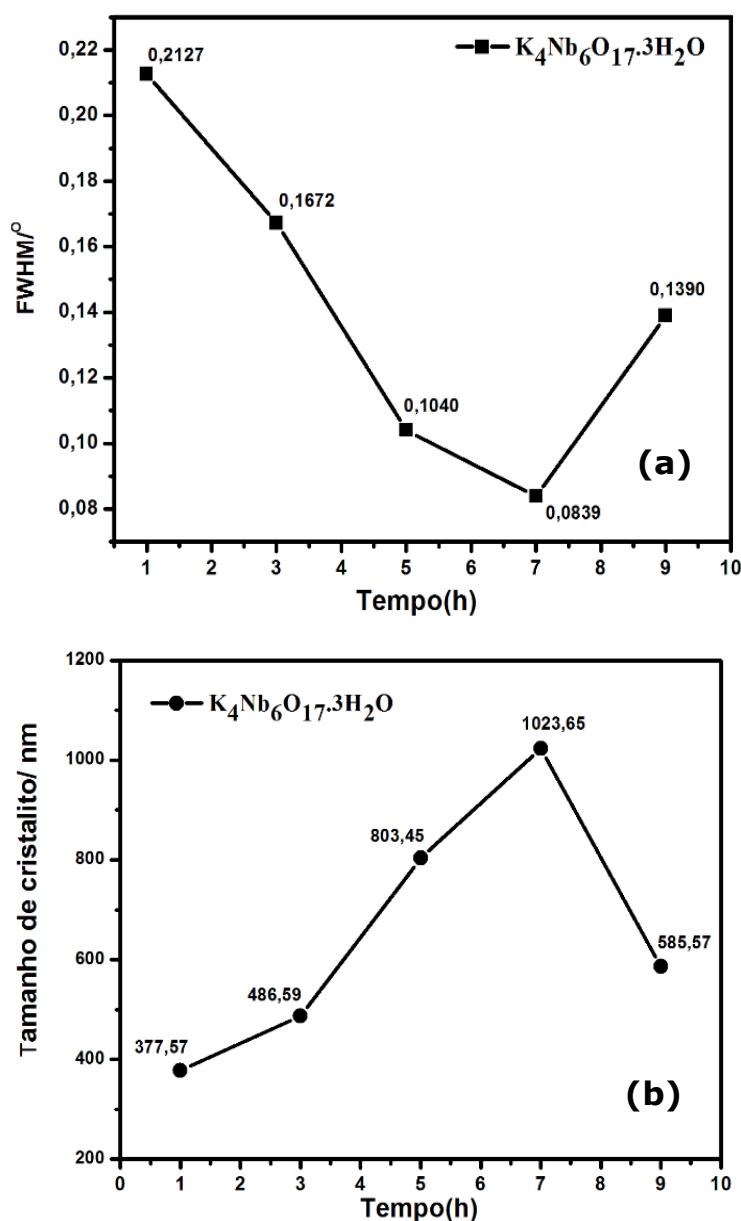


Figura 13. Valores de FWHM (a) e tamanho médio de cristalitos (b) das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$.

Pode-se notar que os valores de FWHM vão diminuindo e o tamanho médio de cristalito torna-se maior com o aumento de tempo de reação. De acordo com a equação de Scherrer o tamanho médio dos cristalitos é inversamente proporcional ao FWHM, indicando que os resultados estão coerentes, já que o material vai se tornando mais cristalino a longo alcance.

5.2. Troca catiônica e intercalação da matriz hexaniobato do potássio

No DRX do hexaniobato protonado ($H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$), observa-se que com a troca do íon K^+ pelo íon H_3O^+ , houve a redução do pico (020) e a diminuição do espaçamento interlamelar 'd' em relação a fase potássica ($d=9,35$ Å), calculado a partir do plano (040). Para Nakato *et al.* (1992), o desaparecimento ou redução é justificado devido o fato das regiões se tornarem indistinguíveis após promover a troca iônica, visto o mesmo comportamento para a fase anidra do material. Segundo Shiguahara (2004), o fato do pico (020) aparecer ou não nos difratogramas de raios-X ainda requer estudos para melhor explicação sobre o comportamento, não parecendo aceitável o fato das regiões se tornarem idênticas com a troca. A Figura 14 apresenta o difratograma de raios-X do $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$.

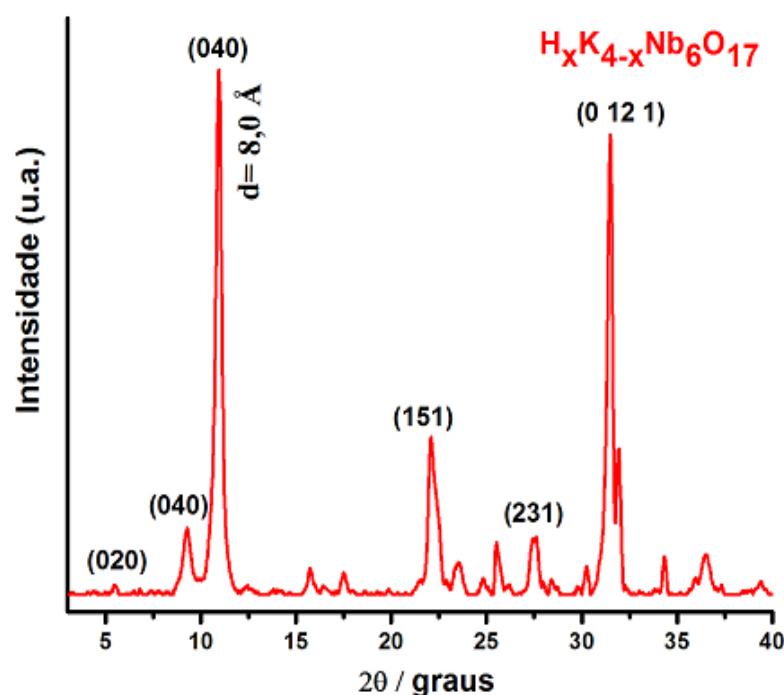


Figura 14: Difratoograma de raios-X de $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$.

O aparecimento de dois picos referente ao plano (040) indica que a protonação foi incompleta. O de maior intensidade ($d = 8,01 \text{ \AA}$) é indicativo da fase protonada, enquanto que o de menor intensidade ($d = 8,50 \text{ \AA}$) é remanescente da fase $K_4Nb_6O_{17}$ que não foi protonada.

Uma explicação para diminuição do espaçamento pode estar associada ao raio do íon K^+ (0,133 nm), que é maior que raio do íon H_3O^+ (0,032 nm) (CUI *et al*, 2013). Portanto, à medida que ocorre a substituição, o pico de difração d_{040} é deslocado, evidenciando a entrada do íon H_3O^+ na camada intermediária de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$. O processo da troca iônica ocorre preferencialmente na região I (BIZETO *et al*, 2010). Por ser considerada hidratada, nessa região, as interações das moléculas de água com a estrutura são mais fáceis de serem quebradas, enquanto, as ligações dos íons de potássio e oxigênio presentes na região II são mais difíceis de romperem. Com isso, a substituição ocorre de forma parcial.

O difratograma de raios-X do sólido intercalado ($\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), apresentado na Figura 15, mostrou um deslocamento significativo no pico (040) em relação à $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (8,0 Å para 21,37 Å), reforçando a intercalação do íon TBA^+ na matriz lamelar.

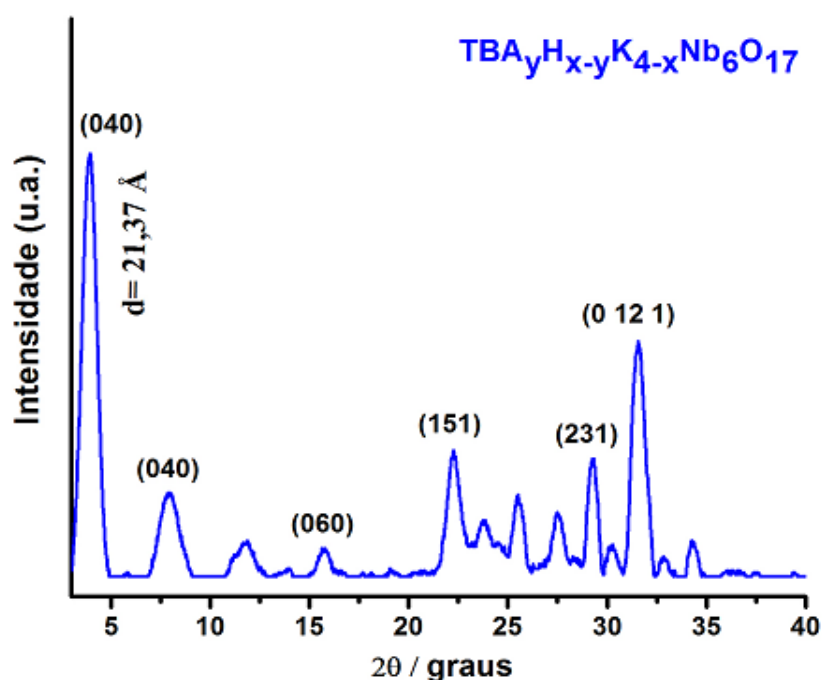


Figura 15: Difratograma de raios-X do sólido intercalado $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ após contato com TBAOH.

Pode-se observar que os deslocamentos ocorrem especificamente nos picos (020) e (040) que correspondem às regiões interlamelares, mantendo semelhantes os demais picos da estrutura. A técnica de difração de raios-X é de fundamental importância na avaliação do processo de intercalação, que pode ser monitorado pelo aumento gradativo do espaçamento basal ou interlamelar. Na literatura, pouco é discutido sobre a intercalação do TBA^+ na matriz do hexaniobato de potássio. Um estudo semelhante realizado por Shiguihara (2004) mostrou pequeno deslocamento quando comparado à fase $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, concluindo que não houve intercalação do TBA^+ no $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. No trabalho de

Siguahara, foi utilizado um tempo de 20 dias para intercalação o que levou à esfoliação do material.

No presente trabalho, o tempo de reação entre o TBAOH e o $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ foi de apenas 5 dias, o que, provavelmente, fez com que ocorresse apenas a intercalação da molécula na matriz lamelar, sem que a esfoliação fosse atingida.

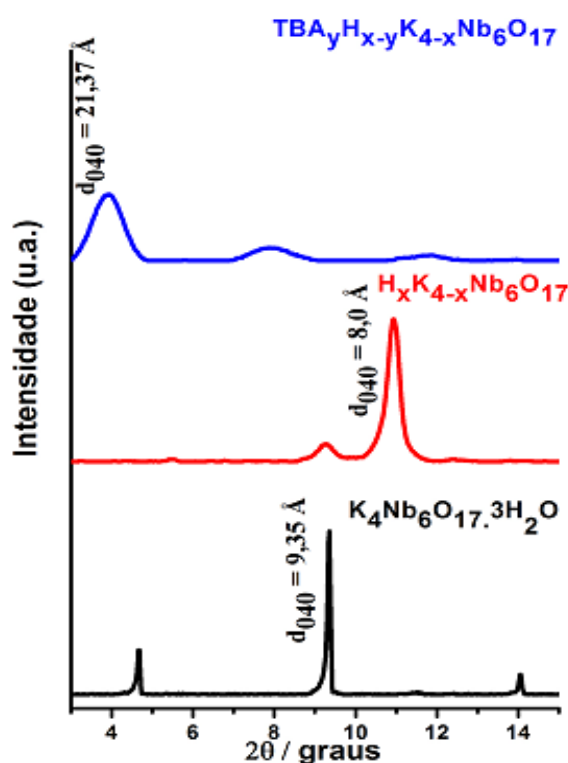


Figura 16. Difratogramas de raios-X do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes valores interlamelares.

A partir dos resultados de DRX, os parâmetros de rede e volume da célula unitária foram calculados para as amostras de $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$, conforme apresentada na Tabela 5. Os valores de FWHM e tamanho de cristalitos do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ (1100°C / 7 h), do $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ são apresentados na Figura 17.

Tabela 5. Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.

Sistemas	Parâmetros de rede (Ortorrômica)			Volume de célula unitária $V(A^3)$
	a (Å)	b(Å)	c (Å)	
$H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$	8,08	38,60	5,94	1853
$TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$	8,18	38,84	5,75	1827

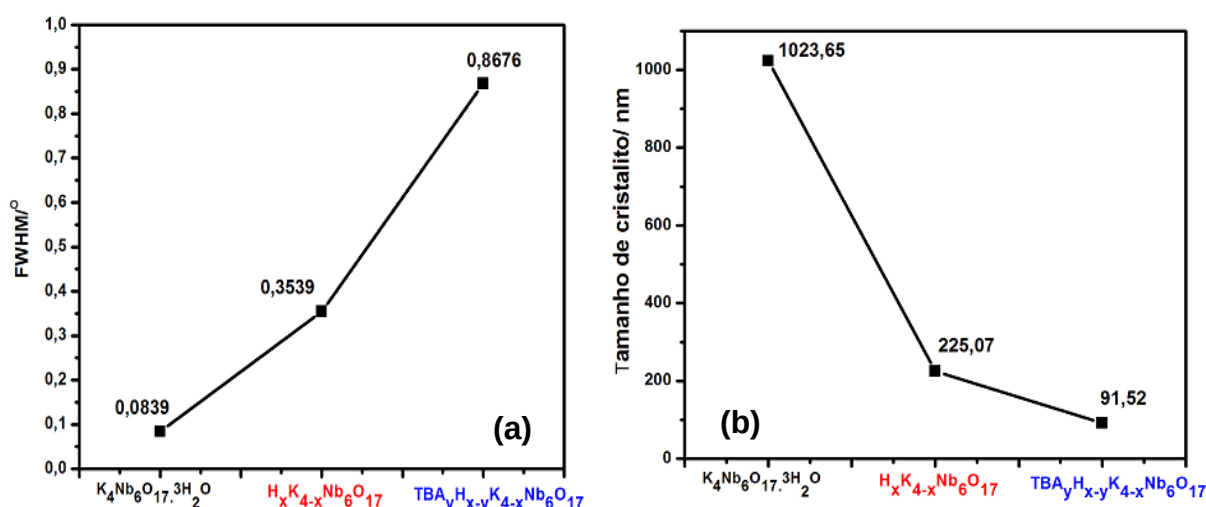


Figura 17. Valores de FWHM (a) e tamanho médio de cristalitos (b) das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.

As pequenas variações nos parâmetros de rede e volume da célula unitária são esperadas devidas distorções entre os octaedros. Nas amostras de $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$, foram observadas pequenas diminuições nos valores do volume da célula unitária em comparação com o padrão de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, que, pode indicar uma desordem nos derivados modificados.

5.3. Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

A análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) permite avaliar a organização do sistema a curto alcance e efetuar o cálculo do band-gap. Desta forma, é possível avaliar como as transições eletrônicas são modificadas para cada material. A partir das curvas de absorção foram calculados os valores do band-gap para as amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, utilizando o método descrito por WOOD e TAUC (1972). Os espectros UV-vis são apresentados na Figura 18. O espectro eletrônico de absorção apresenta duas bandas: uma mais intensa em torno de 300 nm e outra com menos intensidade em torno de 360 nm (SHIGUAHARA, 2004). Essas bandas são atribuídas à transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Nb}^{+5}$ (SHIGUIHARA, 2004; BLASSE e GRABMAIER, 1994).

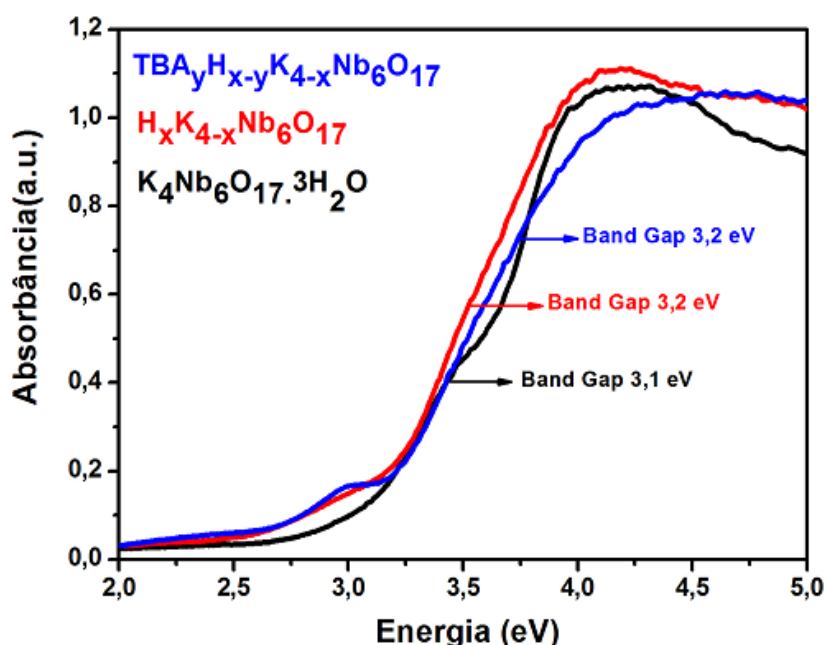


Figura 18. Espectros de absorção na região do ultravioleta das amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

Zhang *et al.* (2008) sintetizaram o $K_4Nb_6O_{17}$ pelo método hidrotermal convencional e obtiveram um gap de 3,1 eV. Liang *et al.* (2013) calcularam o gap teórico do $K_4Nb_6O_{17}$ utilizando cálculos quânticos e o valor encontrado foi de 3,1 eV. Cui *et al.* (2013) sintetizaram o $K_4Nb_6O_{17}$ pelo método cerâmico e obtiveram gap de 3,1 eV. Esse valor indica que o material em estudo exibe gap na faixa do visível, não havendo mudança significativa após os processos de troca e intercalação.

5.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos sistemas $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ são mostrados na Figura 19.

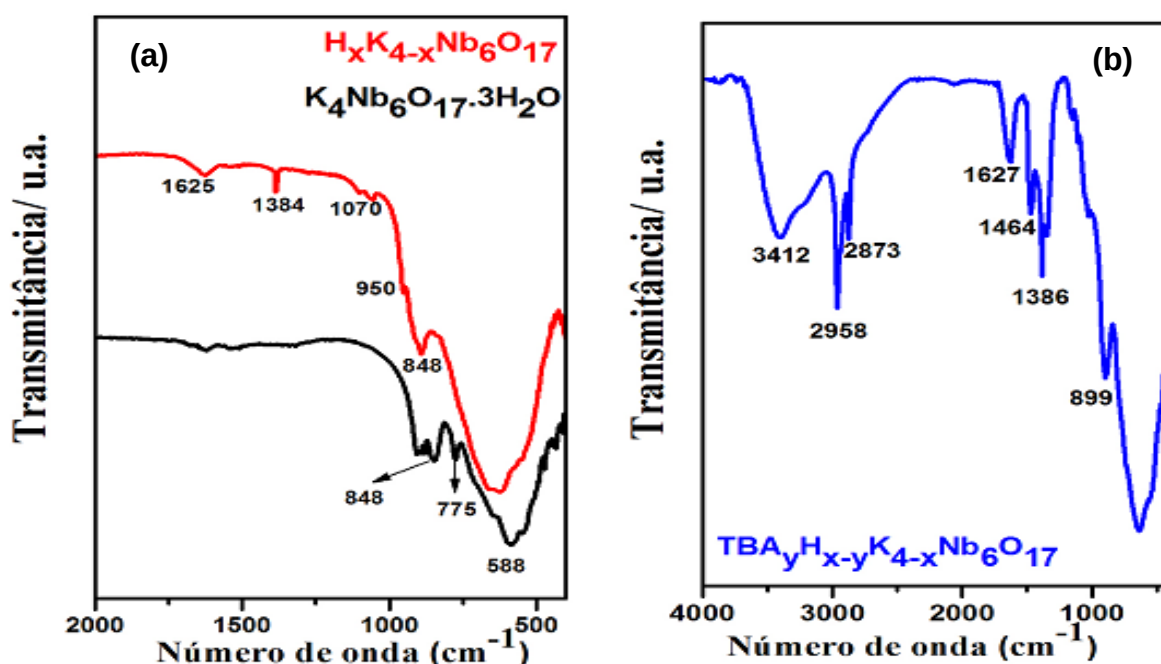


Figura 19. Espectros vibracionais na região do infravermelho do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ e $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ (a), $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ (b).

De acordo com dados da literatura, as bandas observadas na região de 700-500 cm^{-1} correspondem aos octaedros levemente distorcidos (distorção da ligação Nb-O no interior da estrutura lamelar), enquanto as bandas entre 848 e 775 cm^{-1} são vibrações referentes aos octaedros altamente distorcidos (distorções das ligações Nb-O com direcionamento tendendo para o interior das lamelas) na estrutura do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (SHIGUIHARA, 2004). Ambos os octaedros são caracterizados pelas curtas ligações de Nb=O (MACZKA *et al*, 2011). As bandas de absorção representam vibrações O-Nb-O do modo ν_3 dos octaedros que constituem a estrutura, sendo estes ligados pelo compartilhamento das unidades negativas unidas por vértices e arestas na região entre 700-600 cm^{-1} (ZHANG *et al*, 2013; LIU *et al*, 2003; SHIGUIHARA *et al*, 2010). Pode-se notar que as bandas em torno de 3200-3400 cm^{-1} são associadas à molécula de H_2O na estrutura da amostra (ZHANG *et al*, 2013).

O comportamento do $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresenta semelhanças com o espectro do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nas regiões de menores energias (900-600 cm^{-1} relacionados às unidades NbO_6). A pequena banda em torno de 950 cm^{-1} pode ser atribuída ao íon H_3O^+ , referente à forma ácida obtida pela protonação. O espectro ainda mostra algumas pequenas bandas: em 1070 cm^{-1} corresponde ao M-OH (metal-OH), em torno de 1650 cm^{-1} uma banda de H_2O , designados por radicais OH, em 1380 cm^{-1} uma banda de média intensidade que está relacionada com o CO_2 que são adsorvidos na superfície do material (ZHANG *et al*, 2013; SHIGUIHARA *et al*, 2010; SHIGUIHARA, 2010). Pode-se ainda observar o deslocamento das bandas na região de baixa energia, devido à distorção dos octaedros levemente distorcidos.

O espectro vibracional do sólido depositado apresenta bandas atribuídas a aminas (ν_s N-C₄; ν_{ass} N-C₄ entre 750 e 950 cm^{-1}) e a estrutura inorgânica formada por unidades (NbO_6) em aproximadamente 900 cm^{-1} . Pode-se notar bandas intensas e bem pronunciadas mais

precisamente para modos: ν_{as} C-H (2958 cm^{-1}), ν_s C-H (2873 cm^{-1}), $\delta\text{H}_2\text{O}$ (1627 cm^{-1}) e νCH_3 (1464 cm^{-1} e 1386 cm^{-1}) que estão relacionados a sais de tetrametil amônio (OLIVEIRA *et al*, 2013; UNAL *et al*, 2006; SHIGUIHARA, 2004). Em torno de $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda de estiramento OH da água (SILVERSTEIN *et al*, 1979).

5.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica essencial na compreensão da periodicidade dos materiais a curto alcance. Assim como a espectroscopia vibracional no IV, os espectros Raman auxiliam na avaliação das possíveis modificações a curto alcance dos materiais. A Figura 20 apresenta os espectros Raman das amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

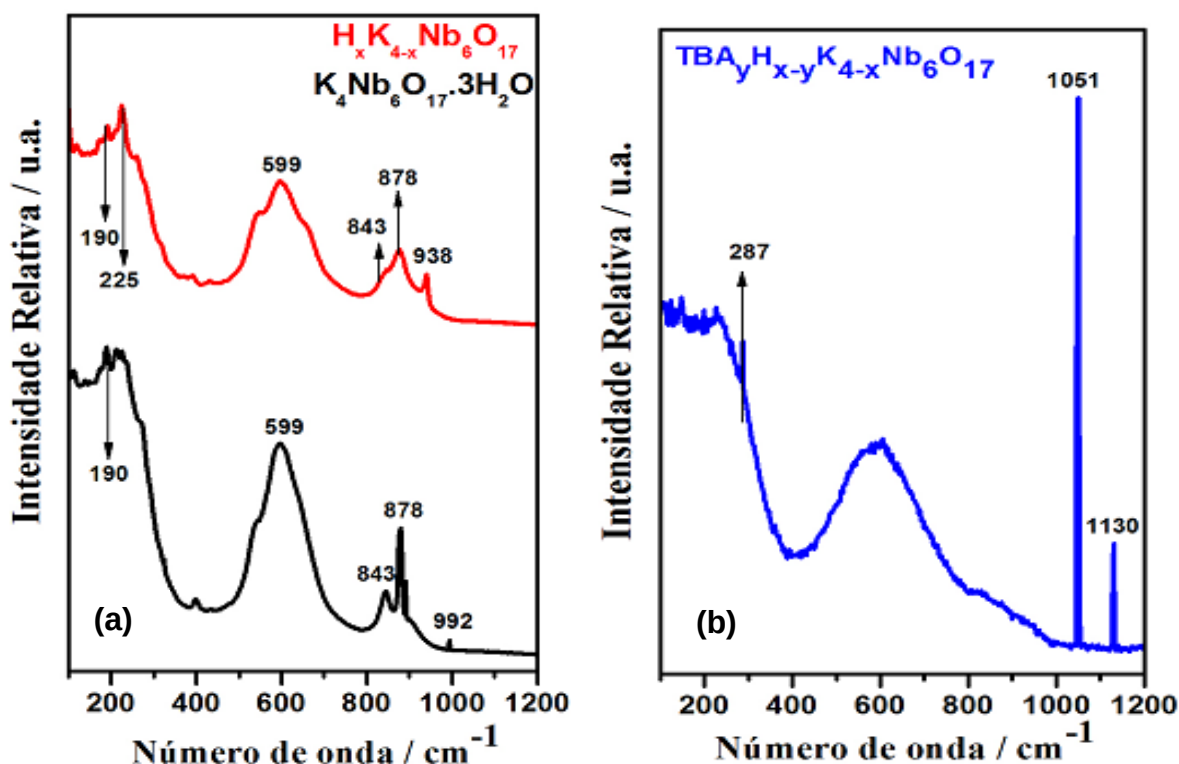


Figura 20. Espectros Raman das amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (a), $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (b).

A literatura reporta que os niobatos lamelares são constituídos por dois grupos de octaedros: os altamente e levemente distorcidos. Ambos compreendidos por ligações Nb-O direcionadas para o interior das lamelas e no interior da estrutura octaédrica, respectivamente.

Devido às diferenças nas distorções nos octaedros, suas ligações Nb-O apresentam alterações nas frequências do Raman (JEHNG *et al*, 1991; SHIGUIHARA, 2010). A região que absorve na região 200-300 cm⁻¹ compreende modos de ligação característicos da deformação angular (alongamento) das ligações Nb-O-Nb (JEHNG *et al*, 1991; SHIGUIHARA, 2010). A região compreendida entre 400-800 cm⁻¹ é atribuída às vibrações simétricas e antissimétricas dos modos de ligação Nb-O, com baixo grau de distorção nos octaedros. Na região 850-1000 cm⁻¹, os octaedros são altamente distorcidos devido ao modo de estiramento simétrico apresentado pela ligação Nb=O terminal (JEHNG *et al*, 1991; SHIGUIHARA, 2010). As distorções podem ser atribuídas ao pequeno tamanho do nióbio (Nb), o que o torna difícil de formar estruturas octaédrica de modo regular.

O espectro de H_xK_{4-x}Nb₆O₁₇ obtido pela troca iônica do íon K⁺ pelo H₃O⁺, apresenta uma significativa mudança entre as bandas de 800-1000 cm⁻¹, especialmente na banda 878 cm⁻¹ com formato mais largo, além do aparecimento de uma banda na região de maior energia, 938 cm⁻¹. A interação entre os íons H₃O⁺ com o oxigênio compreendido nas lamelas dificulta a ligação Nb-O, diminuindo a ordem de ligação.

O espectro para amostra do sólido intercalado TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb₆O₁₇, ainda não foi totalmente esclarecido em função das diferenças entre as regiões I e II. Vale ressaltar um alargamento das bandas, indicando aumento na desordem a curto alcance, mantendo as bandas nas regiões que compreendem os octaedros altamente e levemente distorcidos.

Observa-se o surgimento das bandas 1051-1130 cm⁻¹, que pode estar relacionada ao íon tetraalquilamônio. De acordo com a literatura

bandas entre $700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ correspondem aos grupos n-butil da molécula TBAOH. Especificamente, duas bandas em torno de 900 e 1150 cm^{-1} estão relacionadas às diferenças entre as fases aquosa e cristalina que o material pode apresentar (OSHIMA *et al.* 2010). O perfil do espectro também pode mudar significativamente no processo de intercalação, conforme relatado por Chen *et al.* (2013), que observou bandas em 980 , 998 , 1058 , 1315 , 1451 , 2874 , 2937 , 2977 cm^{-1} atribuídas ao TBAOH intercalado na magadeíta. No presente caso, apenas picos em 1050 e 1130 cm^{-1} são observados, o que pode estar relacionado a mudanças na simetria da molécula.

5.6. Análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

Os perfis das curvas termogravimétricas para as amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, estão apresentados na Figura 21, sendo os dados obtidos apresentados na Tabela 6.

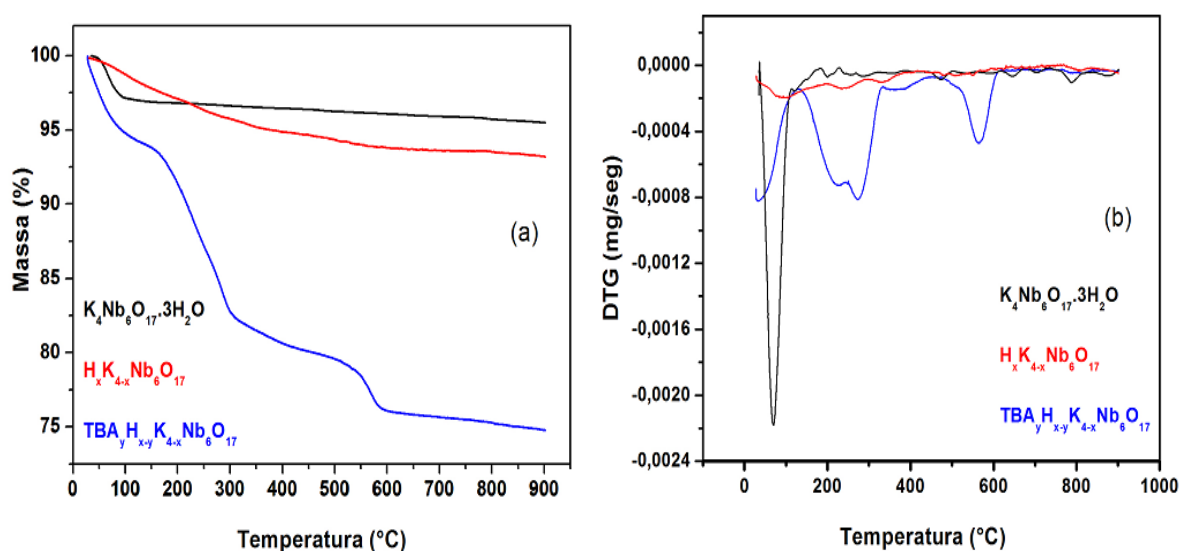


Figura 21: Curvas termogravimétricas das amostras $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (a) e suas derivadas (b).

Tabela 6. Perdas de massas obtidas por termogravimetria das amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$, e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$.

Amostra	$K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$			$H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$			$TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$		
	T max (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	T max (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)	T max (°C)	Perda de massa (%)	Ti (°C)
Primeiro Evento	69	3,0	114	95	3,0	198	45	6,1	134
Segundo Evento	---	1,5	---	238	1,0	294	274	12,0	334
Terceiro Evento	---	---	---	329	1,0	393	564	2,0	617
Quarto Evento	---	---	---	---	1,0	715	---	4,0	845
Quinto Evento	---	---	---	---	1,0	904	---	---	---
Resíduo		95,5			93,0			76,9	

Para o $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ foram observados dois eventos de perda de massa, referente à saída de água. O primeiro evento associada à água adsorvida e o segundo evento à saída de água intercalada e grupos OH terminais.

Para o $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$, observou-se cinco eventos de perda de massa, associadas à saída de diferentes tipos de água, indicando que o material se encontra na forma hidratada. O primeiro estágio está atribuído à água adsorvida superficialmente. O segundo, terceiro e quarto evento são atribuídos à água intercalada na região I, H_3O^+ na região II e condensação dos grupos OH ligados à superfície do sólido, apresentando perdas consecutivas sem distinções claras na curva TG. O quinto pode estar associado à perda de potássio.

Analogamente foram observados quatro eventos de perda de massa para a amostra de $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$. Observa-se o incremento do teor de água adsorvida superficialmente referente ao primeiro estágio, comparado às amostras de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ e $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$. Esse fato pode estar relacionado ao aumento da hidrofilicidade do material proporcionada

pela solvatação do TBA incorporado. O segundo e terceiro evento são atribuídos à água e ao TBA intercalados na região I. Além disso, entre esses eventos, ocorre uma reação de combustão com pico exotérmico na curva DTA (Figura 22), indicando uma reação de combustão de matéria orgânica do TBA^+ , com pico em 333°C . O quarto evento mostra que a perda de massa da DTG coincide com pico exotérmico na curva de DTA, em torno de 574°C , indicando que nesse estágio predomina a combustão de matéria orgânica.

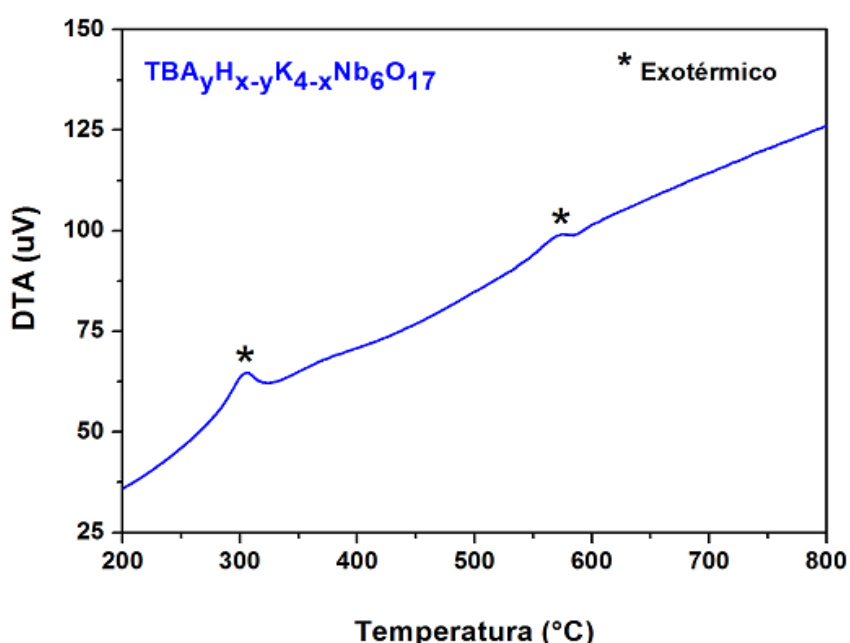


Figura 22: Curva de DTA da amostra $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, com picos exotérmicos.

5.7. Análise elementar dos sólidos

As quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio para as amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foram determinadas a partir dos percentuais fornecidos pela análise elementar de CHN, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Resultado da análise elementar de CHN dos sólidos preparados.

Amostra	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	C/N _t	C/N _{exp}
K₄Nb₆O₁₇	%				
	0,17	0,20	0,02	---	---
	Mmol				
	0,14	1,98	0,01	---	---
H_xK_{4-x}Nb₆O₁₇	%				
	0,23	0,43	0,05	---	---
	Mmol				
	0,19	4,21	0,04	---	---
TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb₆O₁₇	%				
	18,91	4,51	1,51	---	---
	Mmol				
	15,75	44,65	1,08	14,61	16,00

Observa-se que as quantidades de carbono e nitrogênio foram desprezíveis para o K₄Nb₆O₁₇ e H_xK_{4-x}Nb₆O₁₇, como esperado. Pelas quantidades de carbono e nitrogênio encontrados para o TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb₆O₁₇, infere-se que houve a incorporação do TBAOH na estrutura do hexaniobato, cujo valor foi de 1,08 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos. Esse resultado corrobora os dados obtidos pelo DRX que indica a intercalação do TBAOH. Como o valor da razão C/N_{exp} encontrado foi aproximadamente igual ao valor teórico calculado, sugere-se que a intercalação da molécula se deu na sua forma integral.

É possível concluir-se que o processo de protonação e/ou intercalação não foi 100% efetivo. Este dado reforça os resultados da análise de DRX (Figura 14 e 15), onde se evidencia uma protonação incompleta do K₄Nb₆O₁₇.

5.8. Área superficial específica (S_{BET})

Os resultados da área superficial específica (S_{BET}) das amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores da área superficial (S_{BET}) específica das amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

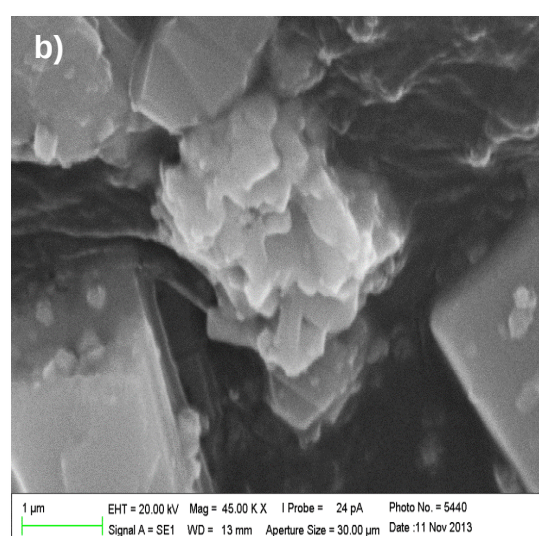
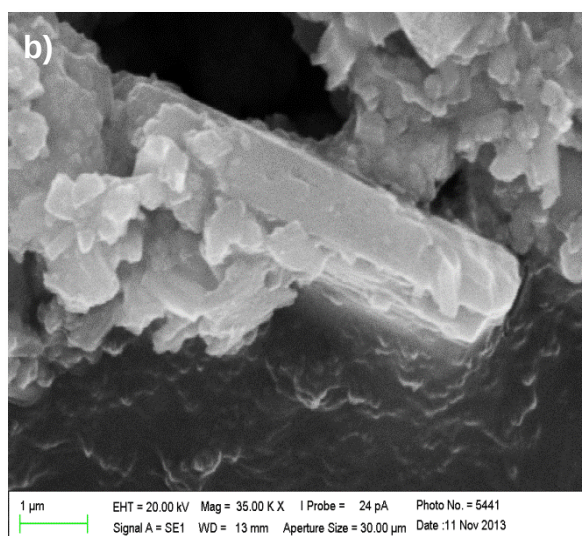
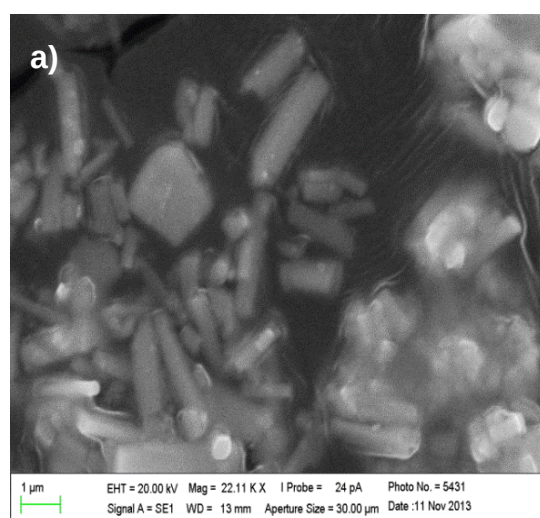
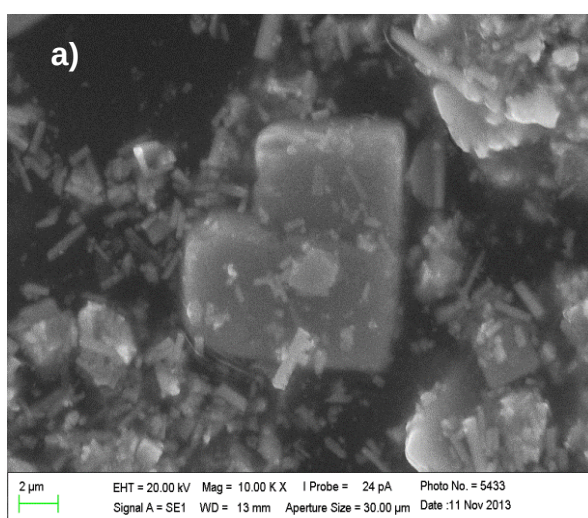
SISTEMA	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,3
$\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	4,5
$\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	5,0

O valor de área superficial dos materiais depende muito do método de síntese. Particularmente, materiais sintetizados com elevadas temperaturas de calcinação, apresentam baixos valores de áreas superficiais, corroborando como observado neste trabalho. Vários autores avaliaram a área superficial do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sintetizado por outras rotas (hidrotermal, sol-gel), encontrando valores bem superiores quando comparado com o material sintetizado nesse trabalho (CAMEREL *et al*, 2002; SAUPE *et al*, 2000).

5.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 23 apresenta as imagens de MEV para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (b) e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (c). Na amostra de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, observa-se partículas de diferentes tamanhos, sendo que algumas apresentam morfologias diferenciadas na forma de bastonetes ou cilindros. Os tamanhos das partículas são influenciados por fatores, como: tempo e temperatura de síntese, condições de maceração. No entanto, a

formação de partículas em formatos de bastões pode ser influenciada pelo pH do meio ou cátions que possam modificar a estrutura do material, levando-o a mudanças de morfologias. Diferentemente da morfologia do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, as amostras de $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresentam partículas com formato de placas, características de lamelas empilhadas no interior do material lamelar. Particularmente, as amostras do material $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ mostram partículas aglomeradas, cujo formato pode estar associado à quantidade de água presente no TBAOH.



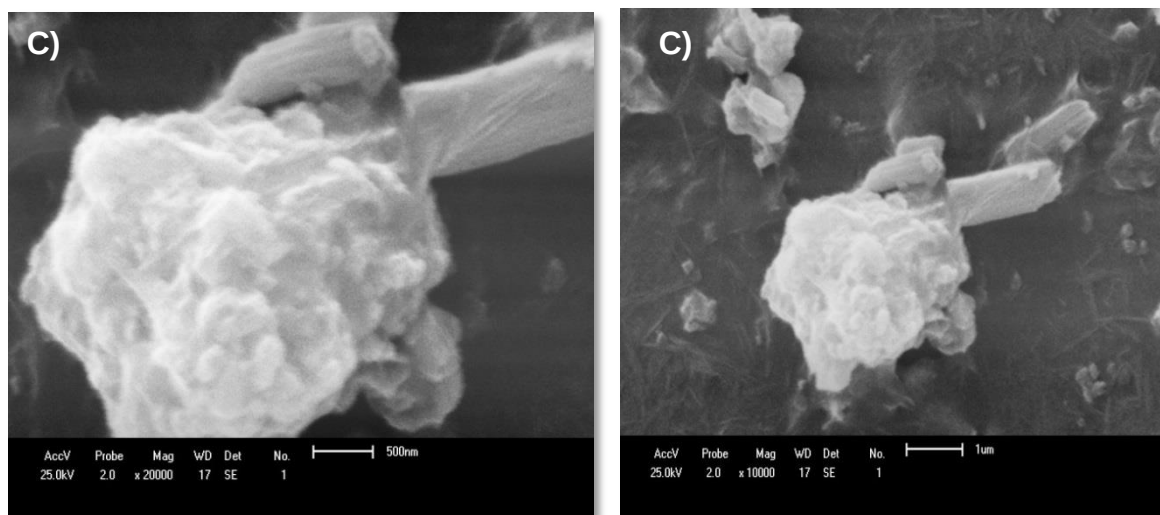
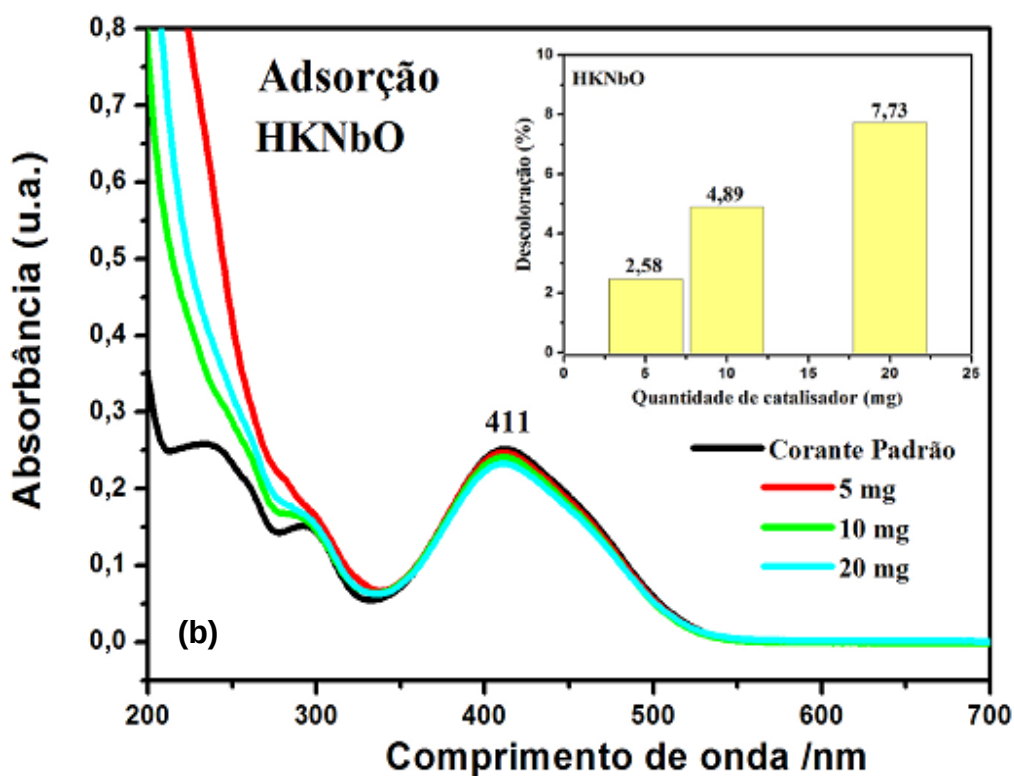
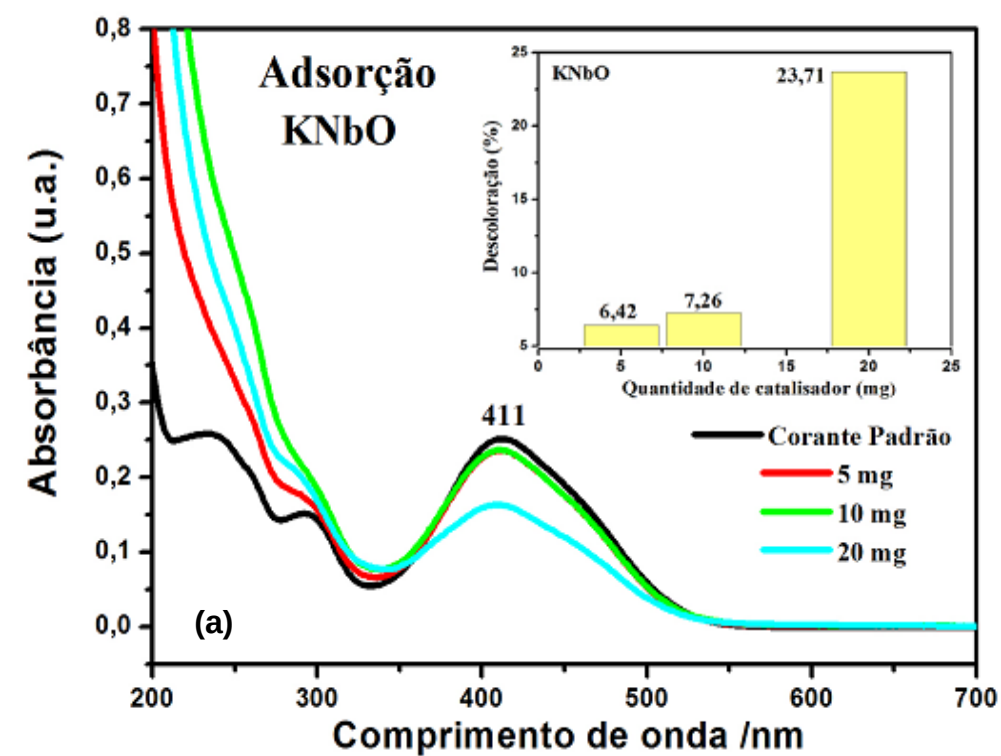


Figura 23. a) Micrografias de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, b) $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e c) $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes ampliações.

5.10. Aplicação dos fotocatalisadores $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ na descoloração da solução contendo azo-corante.

Foram efetuados testes de adsorção (sem irradiação) visando auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nos testes de fotocatalise. O tempo de 8 h (tempo de melhor atividade catalítica) com as diferentes quantidades de massa (5,10 e 20 mg) dos catalisadores $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ (a), $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ (b) e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ (c) foram apresentados, de acordo a Figura 24.



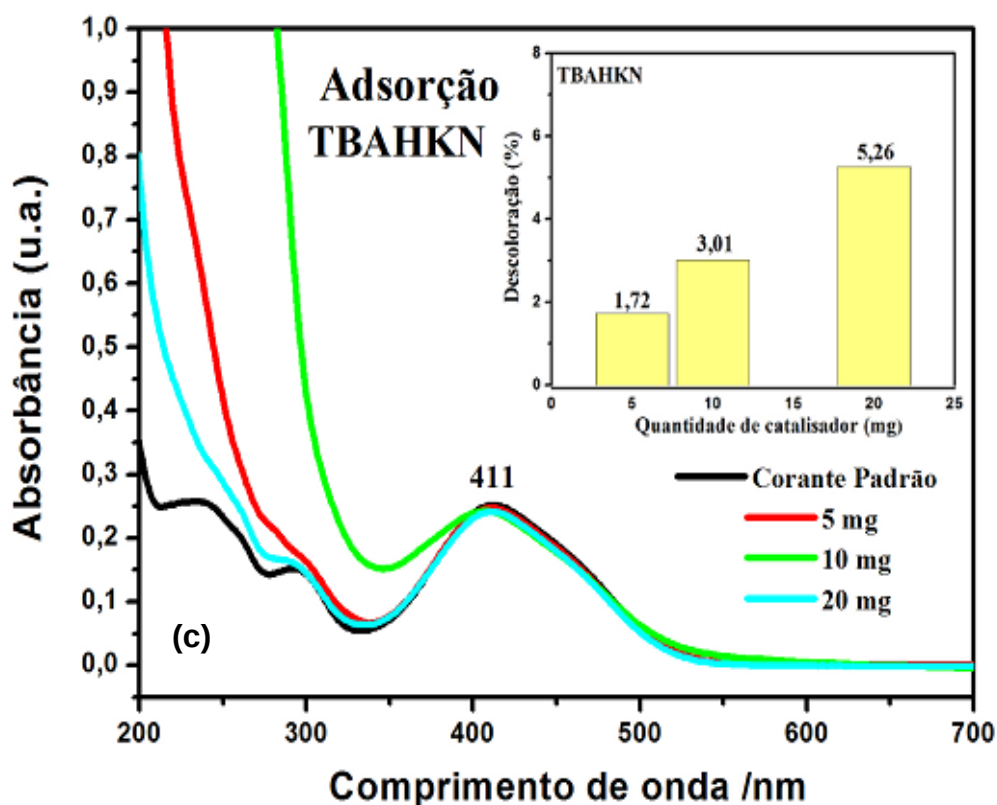


Figura 24. Testes de adsorção realizados nas amostras de a) $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, b) $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e c) $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$, no tempo de 8 h com os respectivos valores de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo ($-N=N$).

A Figura 24 mostra que houve adsorção com descoloração de 23,71%, 7,73% e 5,26%, respectivamente para massa de 20 mg de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$. O $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ apresentou maior descoloração em termos de adsorção, acreditando-se que há uma interação significativa do corante com o catalisador.

5.10.1. Fotodegradação do azo-corante

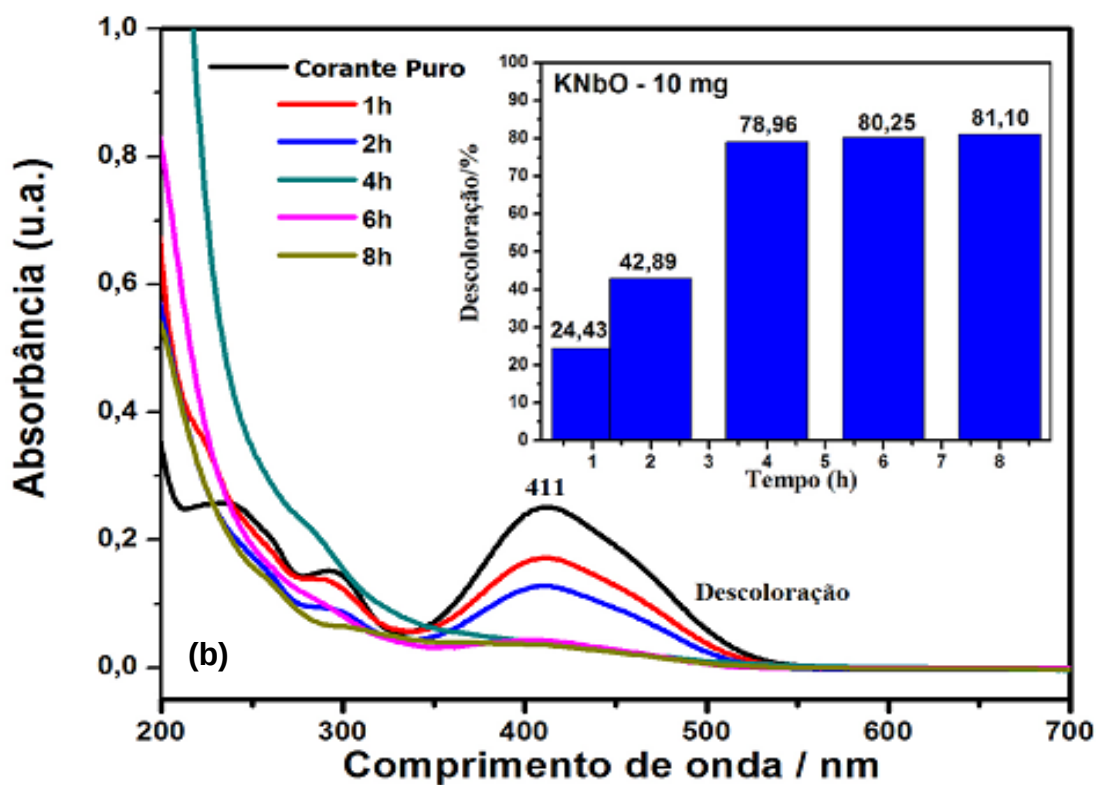
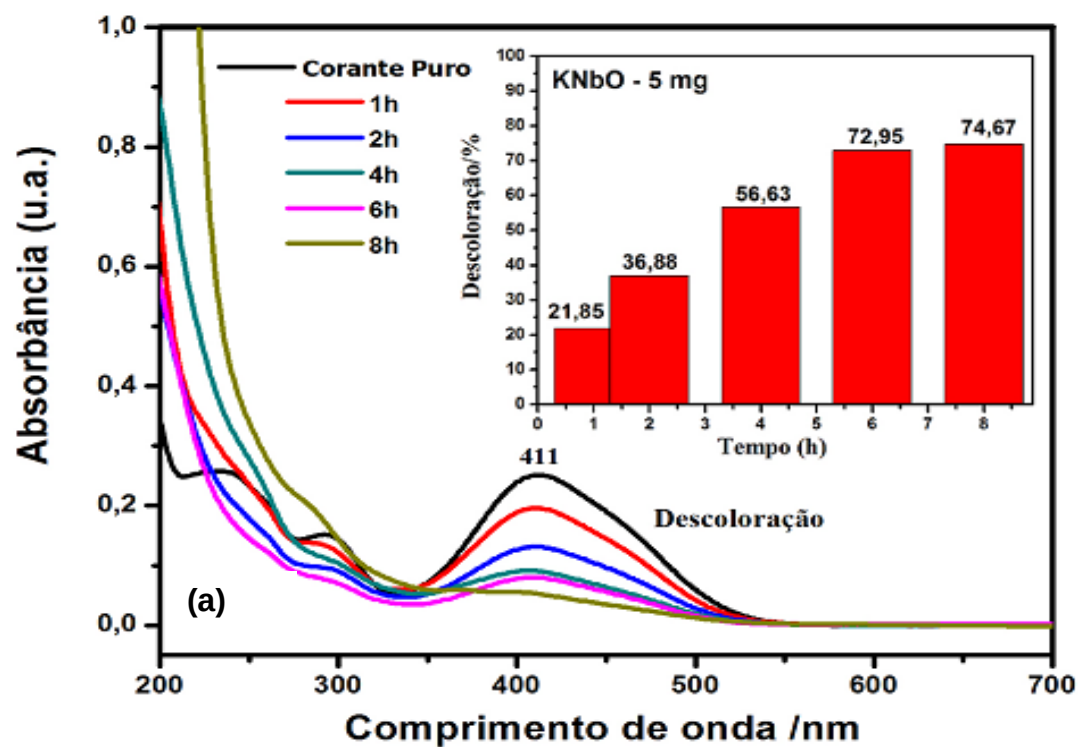
A eficiência fotocatalítica dos pós de $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ e $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ foi avaliada frente à degradação do corante RNL em solução e quantificada a partir do espectro de absorção da solução deste

corante. O processo da descoloração fotocatalítica das soluções foi monitorado através da medida da absorbância a 411 nm, que é o comprimento de onda da ligação N=N, que corresponde ao máximo de absorção do remazol na região do UV-Vis, sendo o sitio mais propício à oxidação (CERVANTES *et al*, 2009; RAUF *et al*, 2009; MOURA, 2013). As análises espectroscópicas demonstraram que o procedimento de fotodegradação na presença dos fotocatalisadores promove significativa diminuição nas bandas de absorção do RNL, quando alguns parâmetros foram modificados (tipo de catalisador, quantidade de catalisador e tempo de fotodegradação). A descoloração do corante em função da irradiação (fotólise), sem uso do catalisador, foi quantificada e observou-se que quase não houve diminuição significativa nas bandas de absorção do corante.

A Figura 25 apresenta os espectros de UV-vis obtidos para a descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o $K_4Nb_6O_{17}.3H_2O$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg(c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8 h). Os resultados mostraram que uma maior quantidade de catalisador proporciona uma melhor eficiência fotocatalítica, bem como o aumento do tempo ajuda na diminuição dos valores de absorbância. A razão para a eficiência de fotodegradação do RNL com o aumento da quantidade de catalisador foi provavelmente devido ao aumento no número de sítios ativos disponíveis na reação (LIANG *et al*, 2013). O corante RNL apresenta outras bandas de absorção em 238 e 292 nm, que são atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ relacionado com o anel aromático ligado ao grupo -N=N (INCE *et al*, 1997). Essas bandas mudam de perfil quando em contato com o catalisador, indicando a possível degradação do corante.

Os resultados quantitativos indicam uma eficiência de 94% de descoloração do corante RNL quando em contato com o $K_4Nb_6O_{17}.3H_2O$,

levando a uma solução praticamente incolor ao final do teste fotocatalítico.



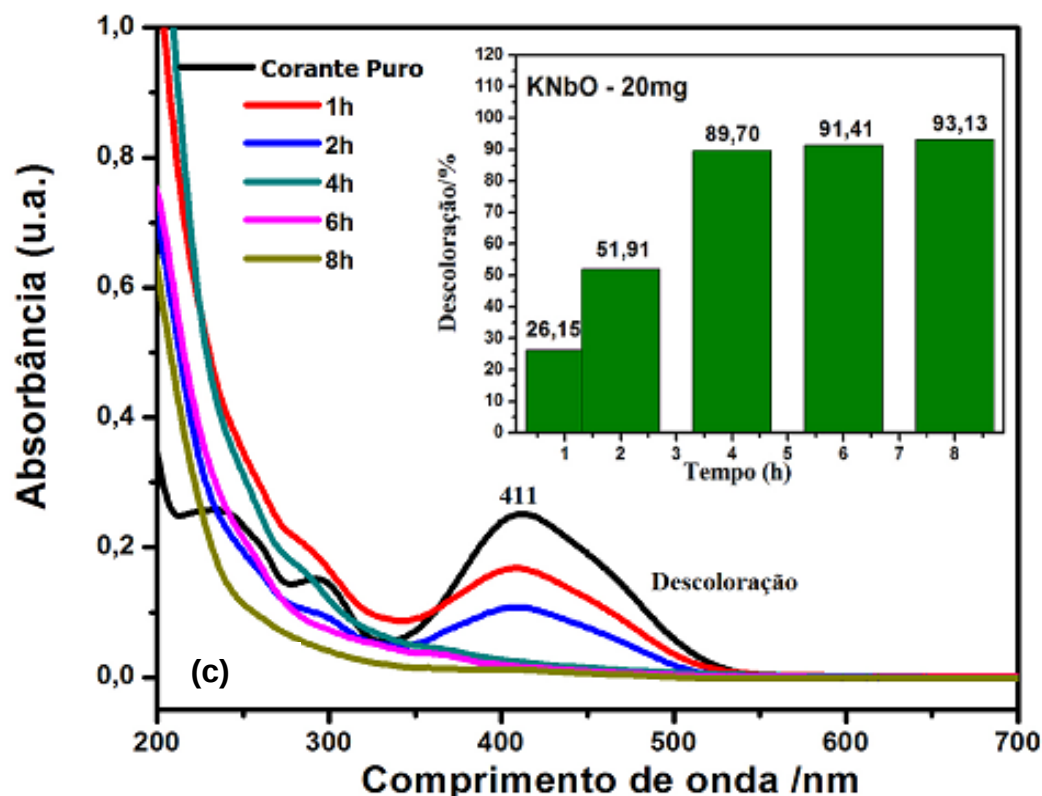


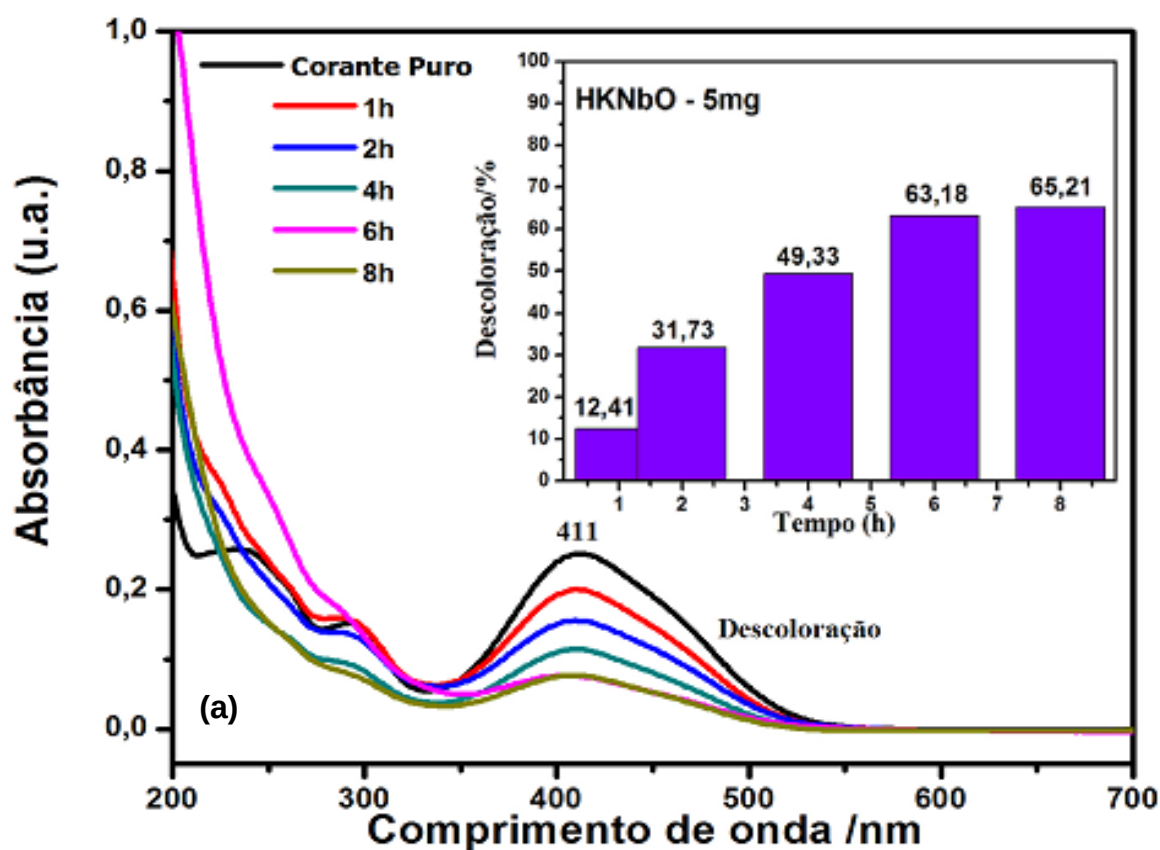
Figura 25. Descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg (c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8 h) com resultados de decoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N).

A eficiência fotocatalítica do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ pode ser atribuída a sua estrutura cristalina, que é constituída por octaedros NbO_6 distorcidos [122]. Estas distorções presentes na estrutura desempenham um importante papel na degradação da solução do corante em estudo. Outro fator relevante é a presença do íon potássio, que é considerado um fácil receptor de elétrons e possui forte capacidade de transferência de oxigênio (KAMEYAMA *et al*, 1990; ZHANG *et al*, 2008).

Diante dos resultados, conclui-se que o $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ é bastante eficiente na fotodegradação do corante RNL, sendo considerado um material promissor no processo fotocatalítico, quando comparado a outros fotocatalisadores estudados na literatura (SALES *et al*, 2014). Esta eficiência também foi comprovada por Zhang *et al*.(2008) que observaram

uma boa eficiência fotocatalítica de partículas de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na fotodegradação do corante vermelho ácido G, mostrando uma descoloração do corante acima de 90% após exposição à luz UV.

A Figura 26 apresenta os espectros de UV-vis obtidos para a descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg(c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8 h). Em linhas gerais, ambos catalisadores mostram resultados de fotocatalise mais eficientes quando utilizam tempo máximo de radiação e maior quantidade de catalisador, já que há uma diminuição significativa na banda de descoloração em 411 nm do corante RNL. Em termos quantitativos, pode-se observar que a amostra $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresentou menor grau de degradação e descoloração (76,38%) quando comparado ao $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



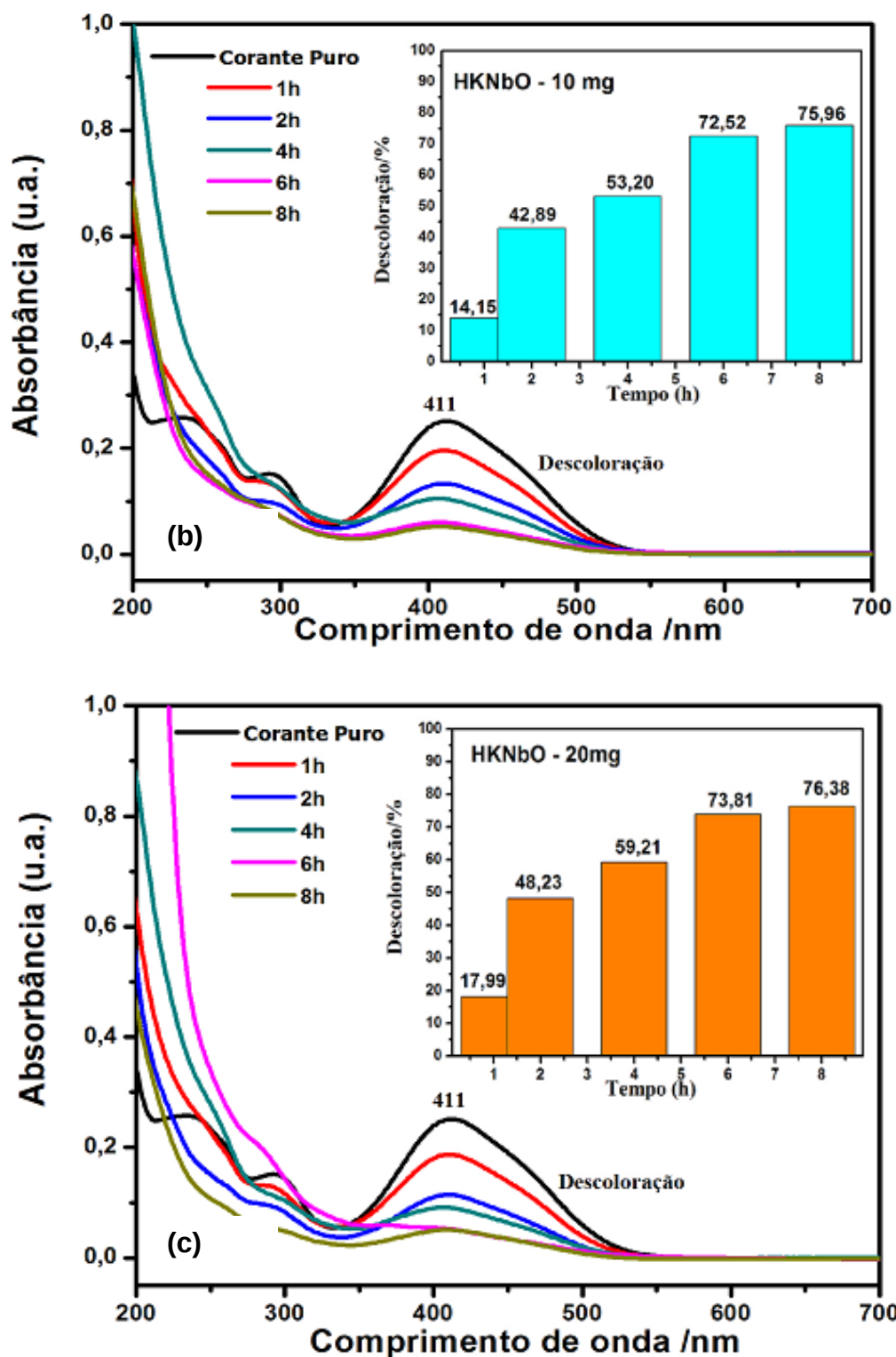
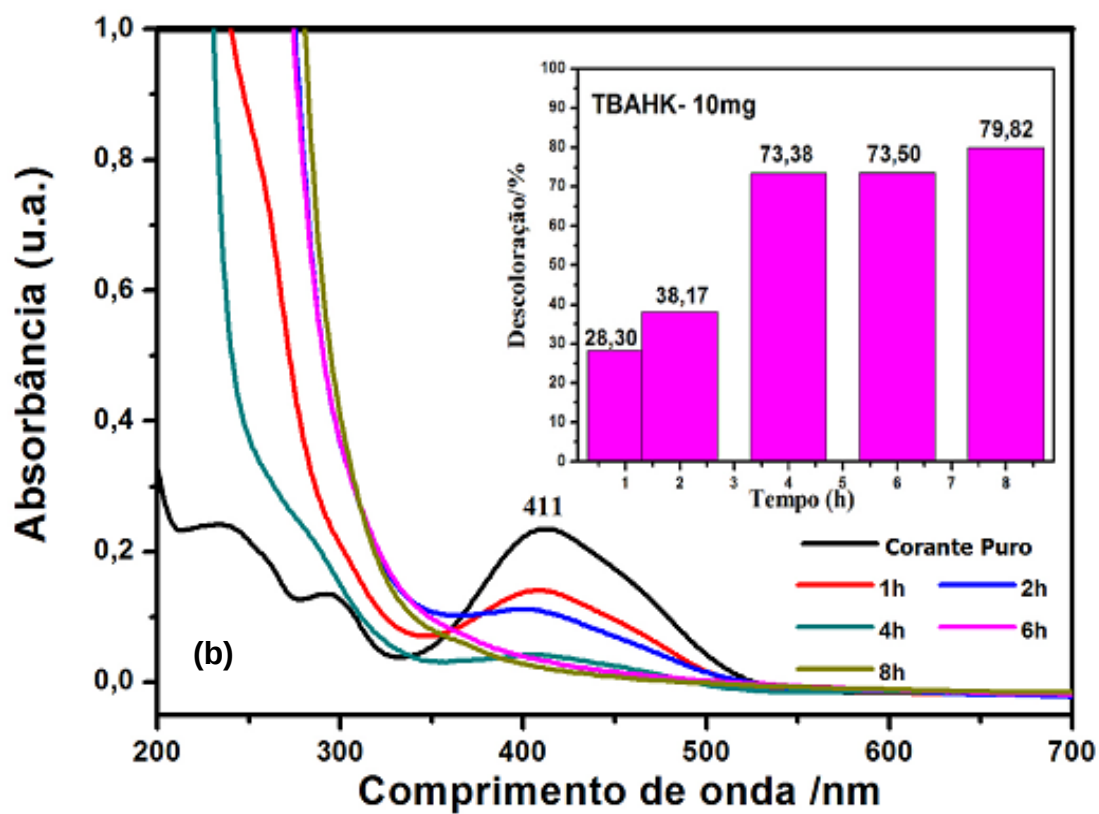
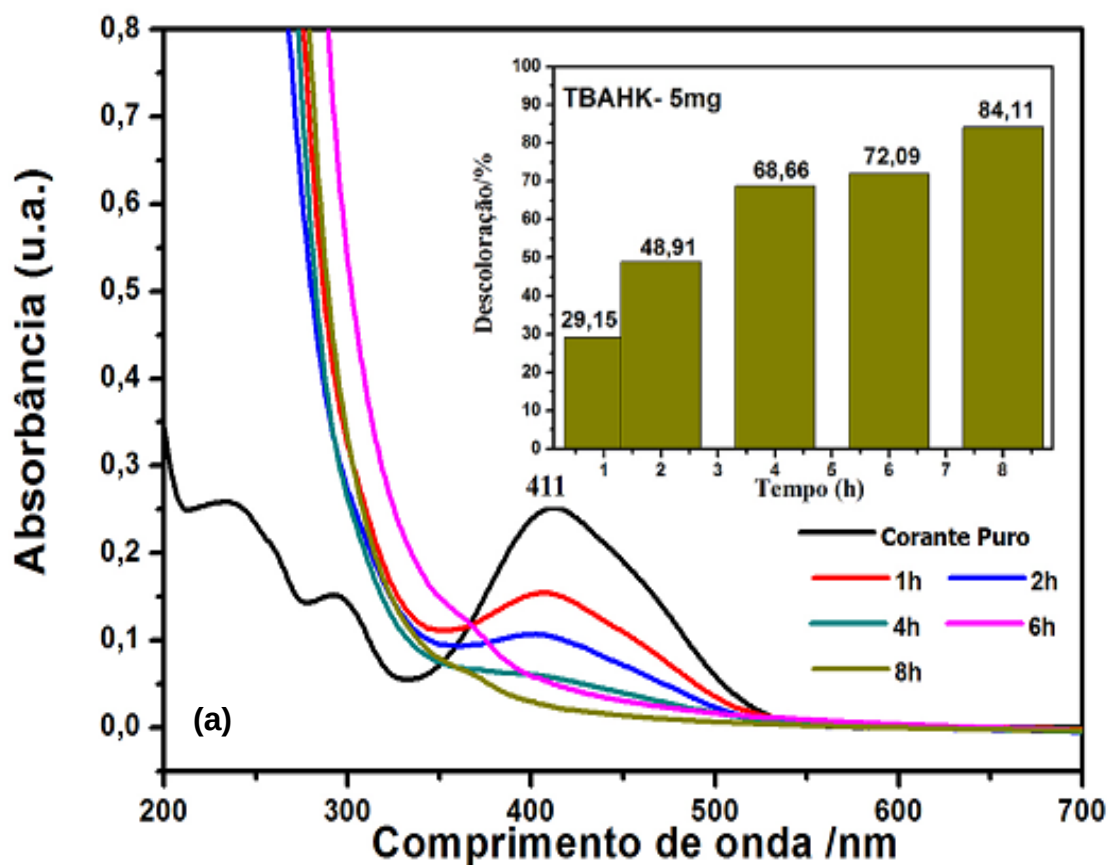


Figura 26. Descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg(c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8 h) com resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N)

O menor percentual de descoloração do $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ deve estar associado à menor quantidade de íons potássio presentes no sistema. Acredita-se também que o material $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17}$ considerado interestratificado (SHIGUIHARA, 2004; SHIGUIHARA, 2010), sofre mudanças que facilitam a recombinação elétron-buracos, diminuindo consequentemente a eficiência da atividade fotocatalítica. Essa recombinação pode dificultar a formação de radicais OH^* , a partir da interação da superfície com a H_2O .

A Figura 27 apresenta os espectros de UV-vis obtidos para a descoloração do corante RNL em pH 6, nas condições já mencionadas anteriormente, para o material intercalado com o cátion TBA^+ . É sabido que a taxa de descoloração pode crescer com o aumento da quantidade de catalisador, promovendo a formação de espécies que contribuem na atividade fotocatalítica. Porém, a partir de um certo limite a solução começa a ficar turva, impedindo a entrada da radiação, em consequência, diminui a atividade catalítica. Diferentemente dos resultados mencionados, o $TBA_yH_{x-y}K_{4-x}Nb_6O_{17}$ apresentou eficiência de (84,11%) para 5 mg reduzindo em concentrações mais elevadas, reforçando a relação custo/benefício. Em todos catalisadores avaliados, o tempo máximo de 8 h melhor contribuiu na diminuição dos valores de absorbância.



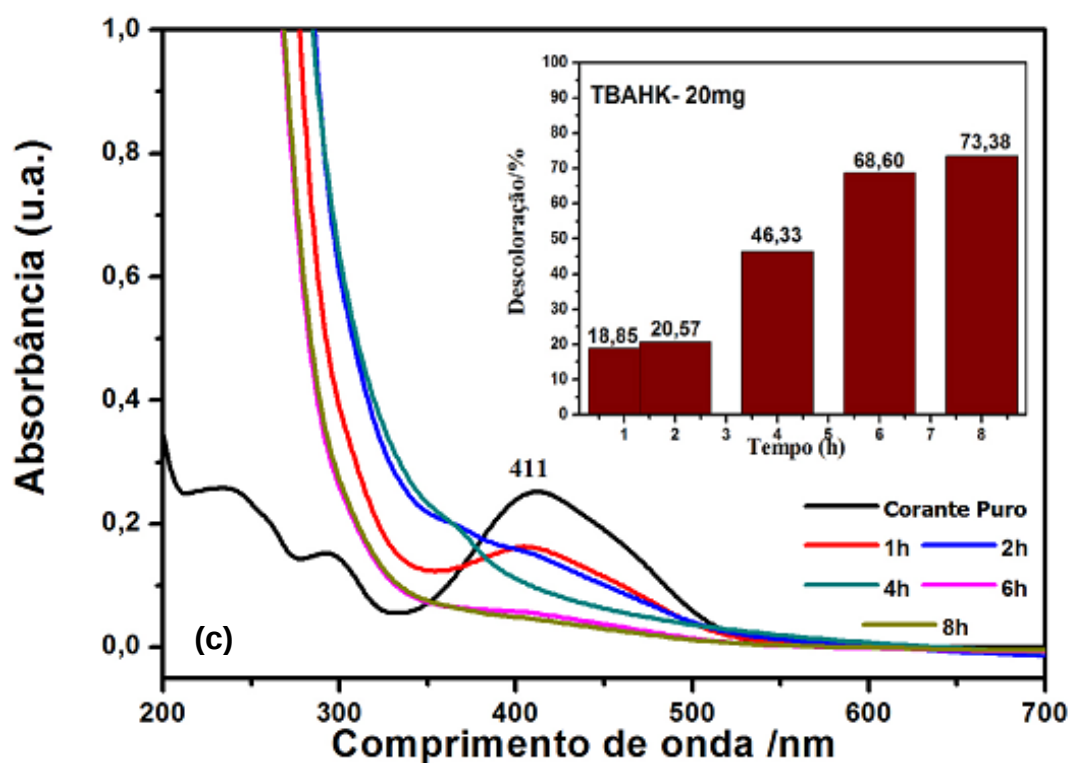


Figura 27. Descoloração do corante RNL em pH 6, utilizando o $\text{TBAH}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com diferentes quantidades de catalisador 5(a) ,10(b) e 20 mg(c) e tempos de irradiação (1,2,4,6 e 8 h) com resultados de descoloração referente à banda em 411 nm do grupo azo (-N=N).

Possivelmente este comportamento diferenciado do $\text{TBAH}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ esteja relacionado com seu aspecto macroscópico diferenciado. Como relatado anteriormente, este material apresentou uma aparência mais "plástica" que os outros materiais, que eram pós.

CAPÍTULO 6

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. Conclusões

A síntese do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pelo método cerâmico, mostrou-se eficiente com relação ao método que utiliza reações no estado sólido. Além disso, o método apresentou vantagens com relação à temperatura e número de macerações. Os derivados $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ também foram obtidos com êxito ao longo das modificações na estrutura do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Concluindo que, as mudanças possíveis contribuíram efetivamente no processo de troca iônica (ou protonação) e intercalação com a molécula TBAOH. Vale ressaltar que este último é um dado inédito, uma vez que a literatura, geralmente emprega o hidróxido de tetrabutylamônio para processos de esfoliação.

De acordo com os difratogramas de raios-X, os materiais obtidos apresentaram uma alta cristalinidade a longo alcance, e baixa intensidade de picos referentes à fase secundária $\text{K}_6\text{Nb}_{11}\text{O}_{30}$. Além de permitir conclusões quanto o espaçamento interlamelar de cada material, que foi essencialmente importante na avaliação do processo de troca e intercalação no sólido intercalado. Os espectros de IV confirmaram a presença dos octaedros distorcidos, caracterizados pelas curtas ligações de $\text{Nb}=\text{O}$. Os resultados de Raman indicaram uma desorganização a curto alcance nos octaedros $[\text{NbO}_6]$. A temperatura de calcinação usada no método de síntese favorece a baixos valores de área superficial e de volume de poro.

Para os resultados de fotocatalise foram avaliados: massa de catalisador e tempo de irradiação sob luz UVC. Os resultados mostraram que tanto a maior quantidade de catalisador, quanto o fator tempo proporcionaram eficiência fotocatalítica para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e H_xK_{4-x} .

$x\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (94%, e 76,38%). Diferentemente dos resultados mencionados, o $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresentou eficiência de 84,11% para 5mg do mesmo, reforçando a relação custo/benefício. No geral, os fotocatalisadores apresentaram excelentes resultados na fotodegradação do corante RNL, quando comparado a outros estudados na literatura.

6.2. Sugestões para estudos posteriores

Partindo de resultados e ideias deste trabalho, sugerimos como estudos posteriores:

- ✓ Avaliar a obtenção do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por outros métodos de síntese;
- ✓ Avaliar a razão K^+/TBA^+ no processo de intercalação.
- ✓ Avaliar outros tipos de expansores e/ou da mesma classe (tetraalquilamônio), no processo de intercalação;
- ✓ Caracterizar os subprodutos após o processo fotocatalítico;
- ✓ Realizar análises de carbono total para as amostras de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e $\text{TBA}_y\text{H}_{x-y}\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com melhor resultado de descoloração após os testes fotocatalíticos ;

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS

ASSALIN, M R; Aplicação da fotólise e fotocatalise Heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com *E.colli*; **Dissertação de Mestrado; 2001.**

ABE, R., HARA, M., KONDO, J. N., DOMEN, K., SHINOHARA, K., TANAKA, A. Preparation of ion-exchangeable thin films of layered niobate $K_4Nb_6O_{17}$. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 6, p. 1647-1651, 1998.

BRASIL.V.B.; Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de ferro suportado em titanatos lamelares. **Dissertação de Mestrado, 2008.**

BIZETO, M. A., CONSTANTINO, V. R.; Layered $H_2K_2Nb_6O_{17}$ exfoliation promoted by n-butylamine. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 12, p. 1811-1820, 2004.

BIZETO, M. A., CONSTANTINO, V. R. Layered $H_2K_2Nb_6O_{17}$ exfoliation promoted by n-butylamine. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 12, p. 1811-1820, 2004.

BIZETO, M. A., CHRISTINO, F. P., TAVARES, M. F., CONSTANTINO, V. R. Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica no niobato lamelar $K_4Nb_6O_{17}$. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1215, 2006.

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

BIZETO, M. A. Niobatos lamelares: síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes. **Tese de Doutorado, 2003.**

BIZETO, M. A., LEROUX, F., SHIGUIHARA, A. L., TEMPERINI, M. L. A., SALA, O. CONSTANTINO, V. R. L.; Intralamellar structural modifications related to the proton exchanging in $K_4Nb_6O_{17}$ layered phase. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. **71**, n. **4**, p. **560-564**, **2010.**

BRUNELLI, T. F., GUARALDO, T. T., PASCHOAL, F. M., ZANONI, M. V. B. Photoelectrochemical degradation of disperse dyes in textile effluent on photoanodes of Ti/TiO₂. **Química Nova**, v. **32**, n. **1**, p. **67-71**, **2009.**

B. YUE, Y. ZHOU, J. XU, Z. WU, X. ZHANG, Y. ZOU, S. JIN, Photocatalytic degradation of aqueous 4-chlorophenol by silica-immobilized polyoxometalates. **Environmental Science and Technology**. **36**, **1325 – 1329**, **2002.**

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, **60**, **2**, **309-319**, **1938.**

BRITTO, J.M.B.; RANGEL, M.C.; Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, Vol. **31**, No. **1**, **114-122**, **2008.**

CAMEREL, F., GABRIEL, J. C. P., BATAIL, P. Synthesis of a mesoporous composite material prepared by the self-assembly of mineral liquid crystals. **Chemical Communications**, n. **17**, p. **1926-1927**, **2002.**

CONSTANTINO, V. R. L.; BIZETO, M. A.; BRITO, H. F.; J. **Alloys Compd.** **1998,278, 142.**

CHEN, C. Y., CHENG, M. C., CHEN, A. H.; Photocatalytic decolorization of remazol black 5 and remazol brilliant orange 3R by mesoporous TiO₂. **Journal of Environmental Management**, v. **102**, p. **125-133**, **2012.**

CHOU, H. L., LEE, C. C., CHEN, H. M., SU, W. N., HWANG, B. J.; Characterization of K₄Nb₆O₁₇ synthesized by a sol-gel method for H₂ evolution. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, v. **34**, n. **1**, p. **3-9**, **2011.**

CUI, W., WANG, H., LIANG, Y., LIU, L., HAN, B.LIU.L, HU, J., Microwave-assisted synthesis of Ag@AgBr-intercalated K₄Nb₆O₁₇ composite and enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light. **Chemical Engineering Journal** **230**, **2013.**

CERVANTES, T. N., ZAIA, D. A., DE SANTANA, H.; A heterogeneous photocatalysis study of decolorization of synthetic dyes on Ti/TiO₂. **Química Nova**, v. **32**, n. **9**, p. **2423-2428**, **2009.**

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. D. J.; Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes. **Química Nova**, v. **29**, n. **5**, p. **983-989**, **2006.**

C.G. DA SILVA, J.L. FARIA, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. **155** **133 – 143**, **2003.**

CHEN, Y., YU, G., LI, F., XIE, C., TIAN, G. Synthesis and visible-light photochromism of a new composite based on magadiite containing polytungstate. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 24, p. 3842-3850, 2013.

DURÁN, N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere.V. 40, P. 369-373,2000.**

DOMEN, K. A. Z. U. N. A. R. I., EBINA, Y., IKEDA, S., TANAKA, A., KONDO, J. N., MARUYA, K.; Layered niobium oxides pillaring and exfoliation. **Catalysis Today, v. 28, n. 1, p. 167-174, 1996.**

DANESHVAR, N., ABER, S., KHANI, A., KHATAEE, A. R.; Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. **Journal of Hazardous Materials, v. 144, n. 1, p. 47-51, 2007.**

DOMEN, K., KUDO, A., SHINOZAKI, A., TANAKA, A., MARUYA, K. I., ONISHI, T. Photodecomposition of water and hydrogen evolution from aqueous methanol solution over novel niobatephotocatalysts. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, n. 4, p. 356-357, 1986.**

GUARATINI, C. C., ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.**

GASPERIN, M., LE BIHAN, M. T. Mecanismos de hidratação dos niobatos alcalinos lamelares de fórmula $A_4Nb_4O_{17}$ ($A = K, Rb, Cs$) **.Journal of Solid State Chemistry, v. 43, n. 3, p. 346-353, 1982.**

GRZECHULSKA, J., HAMERSKI, M., MORAWSKI, A. W.; Photocatalytic decomposition of oil in water. **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1638-1644, 2000.

GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA, C.C.; NOZAKI, J.; DE SOUZA, N.E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe⁺/H₂O₂ systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.147, p. 105-110, 2007.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor. **Photocatalysis Chemical Review**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOSOGI, Y., KATO, H., KUDO, A. Photocatalytic activities of layered titanates and niobates ion-exchanged with Sn²⁺ under visible light irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 45, p. 17678-17682, 2008.

HATTORI, T., TONG, Z., KASUGA, Y., SUGITO, Y., YUI, T., TAKAGI, K.; Hybridization of layered niobates with cationic dyes. **Research on Chemical Intermediates**, v. 32, n. 7, p. 653-669, 2006.

HAYASHI, H.; HAKUTA, Y.; KURATA, Y. Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalysts under subcritical and supercritical water conditions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 2046 – 2051, 2004.

HATHAISAMITA, K., SUTHA, W., KAMRUANG, P., PUDWAT, S., TEEKASAP, S.; Decolorization of Cationic Yellow X-Gl 200% from Textile Dyes by TiO₂ Films-Coated Rotor. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 800-806, 2012.

HAMOUDI, S., SAYARI, A., BELKACEMI, K., BONNEVIOT, L., LARACHI, F.; Catalytic wet oxidation of phenol over Pt_xAg_{1-x}MnO₂/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 62, n. 4, p. 379-388, 2000.

<http://www.remco.com/ix.htm>. **Acesso: 14 de maio, 2014.**

JUNPLOY, P., THONGTEM, S., THONGTEM, T. Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO₃ produced by a cyclic microwave radiation. **Superlattices and Microstructures**, v. 57, p. 1-10, 2013.

JIA, A., SU, Z., LOU, L. L., LIU, S. Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO₃. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 7, p. 1140-1145, 2010.

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.

KUŠIĆ, H., LONČARIĆBOŽIĆ, A., KOPRIVANAC, N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 388-395, 2007.

KUMAR, S. M., DESHPANDE, P. A., KRISHNA, M., KRUPASHANKARA, M. S., MADRAS, G.; Photocatalytic Activity of Microwave Plasma-Synthesized TiO₂ Nanopowder. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 30, n. 4, p. 461-470, 2010.

KAMEYAMA, A., DOMEN, K., MARUYA, K. I., ENDO, T., ONISHI, T. Catalytic reduction of methylviologen by alcohols using $K_4Nb_6O_{17}$ -based photocatalysts in aqueous solution. **Journal of Molecular Catalysis**, v. **58**, n. **2**, p. **205-213**, **1990**.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristic of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. **72**, n. **7**, p. **1427-1443**, **1999**.

KINOMURA, N., KUMADA, N., MUTO, F.; Ion exchange of $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. **11**, p. **2349-2351**, **1985**.

KUDO, A., TANAKA, A., DOMEN, K., MARUYA, K. I., AIKA, K. I., ONISHI, T.; Photocatalytic decomposition of water over $NiO-K_4Nb_6O_{17}$ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. **111**, n. **1**, p. **67-76**, **1988**.

LAGALY, G., BENEKE, K. Cation exchange reactions of the mica-like potassium niobate $K_4Nb_6O_{17}$. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. **38**, n. **8**, p. **1513-1518**, **1976**.

LI, W. Z., QIN, C. G., LV, C. S., LI, L. S.; Eu^{3+} and Lysine Co-intercalated α Zirconium Phosphate and Its Catalytic Activity for Copolymerization of Propylene Oxide and CO_2 . **Catalysis Letters**, v. **94**, n. **1-2**, p. **95-102**, **2004**.

LIANG, Y., SHAO, M., CUI, W., LIU, L., MCEVOY, J. G. Photocatalytic degradation of Rhodamine B by CdS-loaded $K_4Nb_6O_{17}$ nanocomposites prepared via reverse microemulsion. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. **370**, p. **87-94**, **2013**.

LIU, J. F., LI, X. L., LI, Y. D. Synthesis and characterization of nanocrystallineniobates. **Journal of Crystal Growth**, v. 247, n. 3, p. 419-424, 2003.

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K.; Effects of oxidant agents and dissolved oxygen on the decolorization of acid orange 7 azo dye by photolysis and photocatalysis. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1399-1404, 2009.

LIN, H. Y., LEE, T. H., SIE, C. Y. Photocatalytic hydrogen production with nickel oxide intercalated K4Nb6O17 under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4055-4063, 2008.

MANDAL, S. S., BHATTACHARYYA, A. J.; Titania nanowires as substrates for sensing and photocatalysis of common textile industry effluents. **Talanta**, v. 82, n. 3, p. 876-884, 2010.

MOURÃO, H. A. J. L; DE MENDONÇA, V. R. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

MALATO, S., BLANCO, J., CAMPOS, A., CÁCERES, J., GUILLARD, C., HERRMANN, J. M., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 4, p. 349-357, 2003.

MACEDO, T.R.; Híbridos inorgânico-orgânicos nanoestruturados e termoquímica da interação cátion-centros básicos. **Dissertação de Mestrado**, 2009.

MIYAMOTO, N., YAMAMOTO, H., KAITO, R., KURODA, K. Formation of extraordinarily large nanosheets from $K_4Nb_6O_{17}$ crystals. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2378-2379, 2002.

MACZKA, M.; PTAK, M.; MAJCHROWSKI, A.; HANUZA, J. Raman and IR spectra of $K_4Nb_6O_{17}$ and $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ single crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 209 – 213, 2011.

MACEDO, J. D. S., DA COSTA JÚNIOR, N. B., ALMEIDA, L. E., VIEIRA, E. F. D. S., CESTARI, A. R., GIMENEZ, I. D. F., BARRETO, L. S., Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2006.

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

MENDONÇA, V.R.; Nanocristais de TiO_2 : relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise. **Dissertação de Mestrado**, 2010.

NOGUEIRA, R. F., JARDIM, W. F.; Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

MOURA, K. F. TiO_2 obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante. **Dissertação de Mestrado**, 2013.

N.H. INCE, M.I. STEFAN, J.R. BOLTON, UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile dyes: remazol black-B, a case study, **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, **2**, 442– 448, 1997.

NAKATO, T., MIYAMOTO, N., HARADA, A., USHIKI, H. Sol-gel transition of niobium oxide nanosheet colloids: Hierarchical aspect of a novel macroscopic property appearing in colloidally dispersed states of layered niobate K₄Nb₆O₁₇. **Langmuir**, **v. 19**, **n. 8**, **p. 3157-3163**, 2003.

NUNES, L. M., AIROLDI, C.; Lamellar titanium hydrogenphosphate: synthesis, ion exchange and intercalation. **Química Nova**, **v. 24**, **n. 6**, **p. 799-807**, 2001.

NAKATO, T., MIYAMOTO, N. Sol-gel transition of nanosheet colloids of layered niobate K₄Nb₆O₁₇. **J. Mater. Chem.**, **v. 12**, **n. 5**, **p. 1245-1246**, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, **v. 21**, **p. 69 – 72**, 1998.

NUNES, L. M., DE SOUZA, A. G., FARIAS, R. F; Synthesis of new compounds involving layered titanates and niobates with copper (II). **Journal of Alloys and Compounds**, **v. 319**, **n. 1-2**, **p. 94-99**, 2001.

NEELAVANNAN, M.G.; REVATHI, M.; AHMED BASHA, C. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of Hazardous Materials**, **v. 149**, **p. 371 – 378**, 2007.

OLIVEIRA, R. L., PASSOS, F. B. Estudo da oxidação parcial do etanol em catalisadores de RH por drifts. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 375-381, 2013.

OLIVEIRA, A.L.M. Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. **Tese Doutorado**, 2014.

OSHIMA, M., SHIMADA, W., HASHIMOTO, S., TANI, A., OHGAKI, K. Memory effect on semi-clathrate hydrate formation: A case study of tetragonal tetra-n-butyl ammonium bromide hydrate. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 20, p. 5442-5446, 2010.

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

PALÁCIO, S.M., Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 no tratamento de efluente têxtil. **Tese de Doutorado**, 2009.

PETRUCELLI, G.C.; Síntese, caracterização e termoquímica de materiais lamelares nanoestruturados derivados de magadeíta. **Tese de doutorado**, 2008.

QU, W., CHEN, F., ZHAO, B., ZHANG, J. Preparation and visible light photocatalytic performance of methylene blue intercalated $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 1, p. 35-41, 2010.

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

RAVEAU, B.; **Rev. Inorg. Chem.** 1987, 9, 38.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430/2011 -Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. - Data da legislação: 13/05/2011 - **Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011.**

RUTZ, E. G., DE FREITAS CARVALHO, C., DE SOUZA PIRES, C., CURIEL, G. L. Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. **Revista Escola de Minas**, 61(4), 443-448, 2008.

SCHOONHEYDT, R. A., PINNAVAIA, T., LAGALY, G., GANGAS, N.; Pillared clays and pillared layered solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 2367-2371, 1999.

SHIGUIHARA, A. L.; Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros. **Tese de Doutorado**, 2010.

SHIGUIHARA, A. L.; Hexaniobato lamelar: Estudos de esfoliação e intercalação. **Dissertação de Mestrado**, 2004.

SOTTORIVA, P. R. S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. **Dissertação de Mestrado**, 2002.

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

SOUTSAS, K., KARAYANNIS, V., POULIOS, I., RIGA, A., NTAMPEGLIOTIS, K., SPILIOTIS, X., PAPAPOLYMEROU, G.; Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination, v. 250, n. 1, p. 345-350, 2010.**

SAYAMA, K., TANAKA, A., DOMEN, K., MARUYA, K., ONISHI, T.Improvement of nickel-loaded $K_4Nb_6O_{17}$ photocatalyst for the decomposition of H_2O . **Catalysis Letters, v. 4, n. 3, p. 217-222, 1990.**

SINGH, K., ARORA, S.; Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: a critical review on present treatment technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 41, n. 9, p. 807-878, 2011.**

SAYAMA, K., TANAKA, A., DOMEN, K., MARUYA, K., ONISHI, T.Improvement of nickel-loaded $K_4Nb_6O_{17}$ photocatalyst for the decomposition of H_2O . **Catalysis Letters, v. 4, n. 3, p. 217-222, 1990.**

SCHÖLLHORN, R.; Intercalation systems as nanostructured function a lmaterials. **Chemistry of Materials, v. 8, n. 8, p. 1747-1757, 1996.**

SOLYMOSSY, V,; Síntese, caracterização e estudo de propriedades catalíticas de hidróxidos mistos lamelares contendo Cu(II)/Mg(II)/Al(III).**Dissertação de Mestrado, 2005.**

SANTOS, C.C.L.; Efeito do Teor de Cobalto na Cor de Espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$. **Dissertação de Mestrado, 2008.**

SOUZA, A. D. V.; Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y_2O_3 transparente. **Dissertação de Mestrado, 2012.**

SHIGUIHARA, A. L., BIZETO, M. A., CONSTANTINO, V. R. Chemical modification of niobium layered oxide by tetraalkylammonium intercalation. **Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 21, n. 7, p. 1366-1376, 2010.**

SHIGUIHARA, A. L., BIZETO, M. A., CONSTANTINO, V. R. Chemical modification of niobium layered oxide by tetraalkylammonium intercalation. **Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 21, n. 7, p. 1366-1376, 2010.**

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T.C. Identificações espectrométrica de compostos orgânicos. **3.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979.**

SILVA, M.R.S.; Obtenção de Pós e Filmes Finos do Sistema $SrTiO_3:Nd$. **Tese de Doutorado, 2010.**

SANTOS, S.A.L.; Fotocatalisadores de dióxido de titânio obtidos pelo método sol-gel. **Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2010.**

SILVA, A. S. B.; Síntese e caracterização de $KNbO_3$ aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa . **Dissertação de Mestrado, 2014.**

SHEN, X., TIAN, B., ZHANG, J. Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route. **Catalysis Today**, v. 201, p. 151-158, 2013.

SALGADO, B. C. B., NOGUEIRA, M. I. C., RODRIGUES, K. A., SAMPAIO, G. M. M. S., BUARQUE, H. L. D. B., ARAÚJO, R. D. S.; Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14(1), 1-8. (2009).

SAUPE, G. B., WARAKSA, C. C., KIM, H. N., HAN, Y. J., KASCHAK, D. M., SKINNER, D. M., MALLOUK, T. E. Nanoscale tubules formed by exfoliation of potassium hexaniobate. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 6, p. 1556-1562, 2000.

SALES, H.B., BOUQUET, V., DÉPUTIER, S., OLLIVIER, S., GOUTTEFANGEAS, F., GUILLOUX-VIRY, M., DORCET, V., WEBER, I.T., SOUZA.A.G, SANTOS, I.M.G.; Sr_{1-x}BaxSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye. **Solid State Sciences** 28 (2014) 67-73.

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

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., Processos Oxidativos Avançados. **Caderno Temático Volume 3, Campinas, Agosto - 2004.**

TAMBOSI, J. L. Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica. **Florianópolis-SC, 2005.**

UCHIDA, S., INOUE, Y., FUJISHIRO, Y., SATO, T.; Hydrothermal synthesis of $K_4Nb_6O_{17}$. **Journal of Materials Science**, v. **33**, n. **21**, p. **5125-5129, 1998.**

UNAL, U., MATSUMOTO, Y., TAMOTO, N., KOINUMA, M., MACHIDA, M., IZAWA, K.; Visible light photoelectrochemical activity of $K_4Nb_6O_{17}$ intercalated with photoactive complexes by electrostatic self-assembly deposition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. **179**, n. **1**, p. **33-40, 2006.**

VANDEVIVERE, P. V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. **72**, p. **289-303, 1998.**

VILELA, C.T.G.; Síntese e pilarização de ácidos silícicos lamelares. **Tese de Doutorado, 2010.**

VACCARI, A.; Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. **41**, n. **1**, p. **53-71, 1998.**

VIEIRA, F. T. G. Perovskitas a base de $SrSnO_3:Fe$ aplicadas à redução de NO_x . 2011 118 p. **Tese Doutorado, 2011.**

VIEIRA, F. T. G.; OLIVEIRA, A. L. M.; MELO, D. S.; LIMA, S. J. G, LONGO, E.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.

Crystallization study of $\text{SrSnO}_3\text{:Fe}$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, 507-512, 2011.

VILLASEÑOR, J., REYES, P., PECCHI, G.; Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO_2 supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2, p. 121-131, 2002.

WANG, Q. Q., LIN, B. Z., XU, B. H., LI, X. L., CHEN, Z. J., PIAN, X. T.; Preparation and photocatalytic properties of mesoporous SnO_2 -hexaniobate layered Nanocomposite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, n. 1, p. 344-351, 2010.

WANG, C. C., LEE, C. K., LYU, M. D., JUANG, L. C. ; Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO_2 catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 817-824, 2008.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p. 3144, 1972.

YAKABE, S., NAKATO, T. Intercalation of substituted alkylammonium ions into layered potassium niobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 18, p. 3809-3812, 2003.

ZHANG, G., HE, F., ZOU, X., GONG, J., ZHANG, H. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of sheet-like nanometer niobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5, p. 1471-1474, 2008.

ZHOU, C., CHEN, G., WANG, Q. High photocatalytic activity of porous $K_4Nb_6O_{17}$ microsphere with large surface area prepared by homogeneous precipitation using urea. **Journal of Molecular Catalysis-A-Chemical**, v. 339, n. 1, p. 37, 2011.

ZOLLINGER, H.; Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. **2. Ed., VCH Publishers, Inc., New York, (1991).**

ZHONG, T., TANG, J., ZHU, M., HOU, Y., WANG, H., YAN, H.; Synthesis and characterization of layered niobate $K_4Nb_6O_{17}$ thin films by niobium-chelated precursor. **Journal of Crystal Growth**, v. 285, n. 1, p. 201-207, 2005.

ZHANG, X., LI, S., LIU, C., FENG, D., ZHANG, T., TONG, Z., INOUE, H. Characterization of photoelectrochemical active intercalation compound of $K_4Nb_6O_{17}$ with methylviologen. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1, p. 326-330, 2009.

ZAHARESCU, M., HAIDUC, I. MARTA, L., Synthesis of calcium et a niobate by thermal decomposition of a coprecipitation product. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 41, n. 4, p. 915-924, 1994.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

ZHANG, T.; ZHAO, K.; YU, J.; JIN, J.; QI, Y.; LI, H.; HOU, X.; LIU, G. Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic,

orthorhombic, and tetragonal KNbO_3 microcubes. **Nanoscale**, v. 5, p. 8375 – 8383, 2013.

ZHANG, T.; ZHAO, K.; YU, J.; JIN, J.; QI, Y.; LI, H.; HOU, X.; LIU, G. Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO_3 microcubes. **Nanoscale**, v. 5, p. 8375 – 8383, 2013.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1, p. 47-64, 2003.