



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Niobatos de Potássio a partir de precursores
sintetizados pelo Método Solvotermal Assistido por
Micro-ondas.**

Thiago Marinho Duarte

João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro/2014



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Niobatos de Potássio a partir de precursores
sintetizados pelo Método Solvotermal Assistido por
Micro-ondas.**

Thiago Marinho Duarte*

*Dissertação apresentada ao
programa de Pós Graduação em
Química, da Universidade Federal da
Paraíba, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química.*

Orientador: Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

*Bolsista Capes/CNPQ

João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro/2014

D812n Duarte, Thiago Marinho.

Niobatos de potássio a partir de precursores sintetizados pelo método solvotermal assistido por micro-ondas / Thiago Marinho Duarte.- João Pessoa, 2014.

132f. : il.

Orientadora: Iêda Garcia dos Santos

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

1. Química. 2. Niobatos de potássio. 3. Método solvotermal avaliação - uso. 4. Micro-ondas.

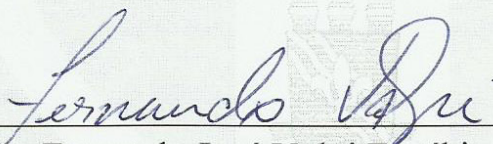
Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizado pelo método Solvothermal assistido por micro-ondas.

Dissertação de Mestrado de Thiago Marinho Duarte aprovada pela banca examinadora em 15 de dezembro de 2014:

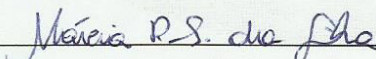


Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente

Prof. Dr. Ary da Silva Maia
2º Orientador



Prof. Dr. Fernando José Volpi Eusébio de Oliveira
Examinador



Dra. Márcia Rejane Santos da Silva
Examinadora

Dedicatória

O dom da vida é concedido por Deus Pai, Filho e Espírito Santo. Por isso, dedico primeiramente à trindade Una e Santa todo o êxito obtido nesse trabalho. Pois além da vida, fui abençoado pelos dons que Deus depositou sobre mim: paciência, dedicação, determinação, força, sapiência, discernimento e fé. Pois finalizo mais uma etapa da minha vida, mas sempre vislumbrando novos objetivos.

E dedicar a minha família por todo suporte, incentivo e dedicação por todos esses anos.

Agradecimentos

Inicialmente agradeço à Trindade Una e Santa, pelos frutos colhidos, as plantas cultivadas e as sementes que foram plantadas e germinarão. A Ti toda Honra e Glória. Pois sem Ti, não sou nada.

Aos meus queridos pais Selma Cristina e José Floriano, que com todo esforço me educaram, sendo verdadeiros exemplos de determinação e luta. Por todos os ensinamentos, paciência, amor e dedicação.

Maria Joama de Sousa Pereira, namorada, amiga e companheira de luta, desde os tempos de UEPB. Obrigado por tanta dedicação, paciência, zelo e amor. Espero sempre contar com teu apoio.

Ao Programa de Pós Graduação em Química e à CAPES/Cnpq pelo suporte financeiro durante esta jornada.

Às instituições parceiras: à CBMM que disponibilizou o reagente de nióbio para a realização das sínteses; Ao LIEC/UFSCar, na pessoa do prof. Ricardo Luis Tranquilim e o Instituto de Química/UNESP, na pessoa do prof. Elson Longo, e ao Departamento de Engenharia de Materiais - DEMat/CT/UFRN representado pelo prof. Mauricio Bomio, pelas análises das amostras apresentadas neste trabalho.

Ao Professor dos tempos de UEPB, orientador e amigo professor Dr. Ary da Silva Maia por ter me recebido, acolhido e orientado nos primeiros passos dentro da UFPB. E posteriormente, por todo ensinamento, paciência e dedicação para realização deste trabalho contribuindo na minha formação profissional.

À professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, agradeço o acolhimento e o espaço cedido, a paciência, a dedicação e os ensinamentos. E também deixo o reconhecimento à profissional e "mãezona" dos filhos do LACOM.

Ao professor Dr. Antônio Gouveia de Souza por disponibilizar o laboratório para a realização desse projeto.

Aos companheiros de labuta que dia-a-dia a fio, dividimos conquistas, angustias, risadas, cafezinhos e bolachas em meio a bons papos e risadas. Além dos ensinamentos mútuos: Laís Chantelle de Lima, Alex Meireles, Ana Rita, Aline Souza, Anderson Reis, Jacqueline Moraes, Jefferson Maul, João Jarllys, Kleber Figueiredo, Mariana Brito, Pedro Henrique, Suelen Alves, Guilherme dos Santos.

Ao grupo de niobatos formado. Representado nas pessoas de Arnayra Sonayra de Brito Silva, Juliana Kelly Dionízio de Souza e Luzia Castro Honório. Aprendemos, ensinamos e nos divertimos bastante.

As pessoas que conheci por ocasião do mestrado e por residir em João Pessoa, e que hoje se tornaram meus amigos: André Menezes e Antônio Filho excelentes discentes e com certeza excelentes profissionais.

Aos amigos e amigas, irmãos e incentivadores, os quais tenho grande carinho e respeito. Em especial Jairo França Junior, Marinaldo de Almeida Cunha, Adriano Alencar, Flavio Roberto e Tatiane Sousa.

Aos professores da banca examinadora.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Siglas e Abreviaturas	xv
Resumo	xviii
Abstract	xix
Capítulo I: Introdução	21
Capítulo II: Fundamentação Teórica	25
II.1 – Síntese Hidro/solvothermal Assistido por Micro-ondas	25
II.2 – Óxidos Mistos à base de Nb	32
II.2.1 – Perovskitas	33
II.2.1.1 – Perovskita de Niobato de Potássio	34
II.2.1.1.a – Hidrotermal e Solvothermal Convencional	35
II.2.1.1.b – Hidrotermal assistido por Micro-ondas (HMO)	38
II.2.2 – Compostos Lamelares	39
II.2.2.1 – Niobatos lamelares	40
II.2.2.1.a – Triniobato Lamelar	42
II.2.2.1.a.1 – Métodos de síntese do triniobato de potássio – KNb₃O₈	43
II.2.2.1.b – Hexaniobato de Potássio lamelar	45
II.3 – Fotodegradação empregada no tratamento de água e efluentes têxteis	50
II.3.1 – Processos oxidativos avançados (POAs)	52
II.3.2 – O Processo de Fotocatálise Heterogênea	55
II.3.3 – Fotocatálise de Corantes Orgânicos Utilizando KNbO₃, KNb₃O₈ e K₄Nb₆O₁₇	57
Capítulo III: Objetivos	62
III.1 - Objetivo Geral	62
III.1.1 - Objetivos específicos	62
Capítulo IV: Metodologia	64
IV.1 – Reagentes e Equipamentos utilizados na síntese	64
IV.2 – Síntese solvothermal assistida por micro-ondas (SMO)	64
IV.3 – Técnicas de Caracterização	67
IV.3.1 – Difração de raios-X (DRX)	67
IV.3.2 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	69

IV.3.3 – Espectroscopia Raman	69
IV.3.4 – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	70
IV.3.5 – Medidas de adsorção/dessorção de N₂ para determinação de área superficial	70
IV.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)	71
IV.4 - Teste fotocatalítico	71
Capítulo V: Resultados e Discussão	75
V.1 – Otimização das condições de síntese	75
V.1.1 – Estudo do tempo de reação	75
V.1.1.2 – Estudo da concentração da solução aquosa de hidróxido de potássio no sistema solvotermal	81
V.1.1.3 – Estudo da variação de pH por acidificação do meio	83
V.1.1.3.1 – Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de KNbO₃, KNb₃O₈ e K₄Nb₆O₁₇	93
V.1.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	95
V.1.3 – Espectroscopia Raman (R)	97
V.1.4 – Área superficial dos niobatos de potássio	100
V.1.5 – Análise termogravimétrica (TG)	101
V.1.6 – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)	104
V.1.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)	106
V.2.1 – Aplicação dos niobatos de potássio na descoloração da solução contendo azo-corante	110
V.2.2 – Fotodegradação do azo-corante	110
Capítulo VI: Considerações Finais	116
VI.1 – Conclusões	116
VI.2 - Perspectivas para estudos posteriores	117
Capítulo VII: Bibliografia	119

Lista de Figuras

Figura II.1 – Ilustração demonstrando de forma simplificada o aquecimento convencional da síntese hidrotermal.	26
Figura II.2 – (a) processo convencional de aquecimento; (b) processo de aquecimento via ação das micro-ondas.....	28
Figura II.3 – (A) Corte vertical e Representação do interior do equipamento de micro-ondas. (B) Representação do funcionamento da célula de teflon do micro-ondas. (C) Representação do efeito térmico e não térmico.	29
Figura II.4 – (a) A estrutura de perovskita ideal de KN, (b) projeção no plano x/y, (c) estrutura ideal em três dimensões; (d) Célula unitária do KN – ortorrômbica; (e) projeção no plano x/y, (f) estrutura ideal em três dimensões.	35
Figura II.5 – Ilustração esquemática das transformações estruturais de Nb contendo espécies ionizadas ao longo do mecanismo da síntese KNbO_3 por tratamento hidrotérmico. Átomos de Nb estão localizados nos octaedros de átomo de oxigênio.	37
Figura II.6 - Esquema da estrutura de compostos lamelares e subdivisões.	40
Figura II.7 - Esquema Estrutural dos octaedros de nióbio formando alguns niobatos potássio.	41
Figura II.8 - Esquema Estrutural do triniobato de potássio	43
Figura II.9 - Esquema Estrutural do sal de hexaniobato de Lindquist.....	45
Figura II.10 – Esquema da estrutura hexaniobato potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) em camadas mostrando as duas regiões interlamelares diferentes.	47
Figura II.11 - A estrutura química dos corantes sintéticos mais utilizados na indústria têxtil.	51
Figura II.12 - Esquema do caminho fotossensibilização sob irradiação Ultra-Violeta	55
Figura IV.13 - Representação do equipamento de micro-ondas.....	64
Figura IV.14 – Ilustração do fotoreator.....	73
Figura V.15 - Difrátogramas de Raios-X das amostras sintetizadas com diferentes tempos de reação solvotermal assistida por micro-ondas, onde destacou-se os planos mais intensos (*).	75
Figura V.16 - Espectros vibracionais na região do infravermelho de sal de Lindquist sintetizados em diferentes tempos.	77
Figura V.17 - Estrutura Idealizada do íon hexaniobato	78

Figura V.18 - O espectro Raman do sal de Lindquist	79
Figura V.19 - Difratoograma das amostras do íon de Lindquist calcinadas a 650 °C. ■ - KNbO_3 (Carta JCPDS 00-032-0822) ★ – Fase Desconhecida.	80
Figura V.20 – Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas variando-se a concentração de íons K^+ em solução.	81
Figura V.21 – Difratoograma de raio-X do material obtido na SMO nos pH6 e pH8.	83
Figura V.22 - Difração de raios-x obtido das calcinações a 650 °C dos precursores sintetizados nos pHs 6 (a) e 8 (b). KNb_3O_8 - PDF Card 01-075-2182; ■ - fase secundária desconhecida.	84
Figura V.23 – Diagrama T-x do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ [128]	86
Figura V.24 - Difração de raios-X dos produtos obtidos por SMO e calcinados a 650 °C, variando-se o pH: 4 (a), 5 (b), 6 (c), 7 (d), 8 (e).	87
Figura V.25 - Espectro vibracional na região do infravermelho dos materiais precursores em pH 5 e 6.	88
Figura V.26 - Espectro Raman das amostras precursoras do KNbO_3 (pH 14), KNb_3O_8 (pH 5) e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (pH 6). ★ – Artefato.	89
Figura V.27 - Difratoogramas de raios-X dos materiais indexados de acordo com a Carta JCPDS 01-075-2182.	91
Figura V.28 - Difratoograma do produto obtido em pH 6 a 0,8 mol L^{-1} e calcinado a 650 °C. Indexações: em vermelho - $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF Card 00-021-1297); em verde – $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF Card 00-021-1295); e em azul KNbO_3 (PDF Card 01-071-0947). ■ - Fase secundária desconhecida.	92
Figura V.29 - Difratoograma comparativo entre o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ lavado e não lavado Indexações: em vermelho - $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF Card 00-021-1297); em verde – $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF Card 00-021-1295). ★ – KNbO_3 (PDF Card 01-071-0947). ■ – Fase desconhecida.	93
Figura V.30 - Espectro vibracional na região do infravermelho do KNbO_3	95
Figura V.31 - Espectro vibracional na região do infravermelho KNb_3O_8	96
Figura V.32 - Espectro vibracional na região do infravermelho $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	97
Figura V.33 - Espectro Raman para a amostra do KNbO_3	98
Figura V.34 - Espectro Raman para a amostra da KNb_3O_8	98
Figura V.35 - Espectro Raman para a amostra do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	100
Figura VII.36 – Análise Termogravimétrica dos precursores dos Niobatos de Potássio: (a) Sal de Lindquist; (b) precursor pH5; (c) precursor pH6. ...	102

Figura V.37 - Espectros de absorbância na região do UV-visível do KNbO_3 , KNb_3O_8 com os respectivos band gap em elétron-volt.	104
Figura V.38 - Imagem de MEV-EC da amostra de KNbO_3 em diferentes ampliações.	107
Figura V.39 - Imagem de MEV-EC da amostra de KNb_3O_8 em diferentes ampliações.	108
Figura V.40 - Imagem de MEV-EC da amostra de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ em diferentes ampliações.	109
Figura V.41 - Espectro de UV-Vis da solução do corante RNL.	111
Figura V.42 - Espectros de UV-Vis das soluções do corante RNL.	112
Figura V.43 - Testes de fotodescoloração realizado nas amostras de KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Todas as medidas tiveram erros entre 0,11 e 0,26.	112

Lista de Tabelas

Tabela II.1 – Energia de ligação.	27
Tabela II.2 – Fator de dissipação de alguns solventes polares a 25 °C e 2,5 GHz.	30
Tabela II.3 – Principais condições experimentais de sínteses do KN pelo método hidrotermal e solvotermal convencional.	36
Tabela II.4 – Condições de síntese para a obtenção das diferentes fases de KNbO_3 em condições solvotermais a 200 e 230°C.	38
Tabela II.5 - Principais condições experimentais de sínteses do KNb_3O_8 pelos métodos Hidro/Solvotermal convencional.	43
Tabela II.6 – Dados estruturais do hexaniobato anidro e hidratado.	46
Tabela II.7 - Principais condições experimentais de sínteses do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ pelos métodos Hidro/Solvotermal Convencional.	48
Tabela II.8 - Potencial de oxidação padrão de vários agentes oxidantes. ...	53
Tabela IV.9 - Reagentes e equipamentos utilizados na síntese dos Niobatos.	64
Tabela IV.10 - Parâmetros reacionais mantidos constantes em todas as sínteses.	65
Tabela IV.11 - Tabela de tempos de reação e nome das amostras sintetizadas em pH 14.	66
Tabela IV.12 - Tabela de concentrações da solução de KOH e nome das diversas amostras sintetizadas.	66
Tabela IV.13 - Tabela de valores de pH e nome das amostras sintetizadas.	67
Tabela IV.14 - Informações sobre o corante RNL.	72
Tabela V.15 - Parâmetros obtidos a partir da difração de raios-x	76
Tabela V.16 - Modos vibracionais no espectro de infravermelho,	78
Tabela V.17 - Parâmetros obtidos a partir da difração de raios-x realizadas para as amostras de KNbO_3 plano (1 1 1).	80
Tabela V.18 - Parâmetros obtidos a partir da difração de raios-X para as amostras de KNb_3O_8 nos pHs 6 e 8.	85
Tabela V.19 – Relação percentual do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$	86
Tabela V.20 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	94

Tabela V.21 – Valores da área superficial específica (S_{BET}) do KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	101
Tabela V.22 – Análise termogravimétrica dos diferentes precursores	103
Tabela V.23 – Valores de band gap reportados na literatura para os niobatos de potássio.	105
Tabela V.24 - Denominações correspondentes as amostras aplicadas nos testes fotocatalíticos.	111

Lista de Siglas e Abreviaturas

$\bullet P^+$	Radicais Catiônicos
θ	Ângulo de difração de Bragg
λ	Comprimento de onda ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$)
V	Volume da célula ($\text{\AA}^3$)
v	Volume de gás adsorvido
h^+	Buraco gerado na banda de valência
ϵ'	Constante Dielétrica
C	Constante relacionada à energia de adsorção
e^-	Elétron
$h\nu$	Energia ($E = h\nu \Delta G$)
ΔG	Variação da ativação – <i>Energia Livre de Gibbs</i> [K]
ΔS	Variação da Entropia – [$J K^{-1}$]
$\tan \delta$	Fator de dissipação
ϵ''	Fator de perda Dielétrica
B	Largura a meia altura corrigida
B_a	Largura a meia altura da amostra
B_p	Largura a meia altura do silício (<i>padrão</i>)
$\bullet O_2^-$	Radical Aniônico Superóxido
$\bullet OH$	Radical hidroxila
TC	Tamanho do cristalito
ΔH	Variação de Entalpia – [$KJ mol^{-1}$]
V_m	Volume de gás adsorvido em uma monocamada
e^- / h^+	Pares elétrons-buracos
$\left(\frac{p}{p_0} \right)$	Pressão de vapor relativa do adsorbato

a, b e c	Parâmetros de rede em (Å)
A	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
AC	Ácido Cítrico - (<i>Fórmula molecular</i> - $C_6H_8O_7$)
BC	Banda de Condução
BPA	Bisfenol A
BV	Banda de Valência
CMDMC	Centro Multidisciplinar para Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
DRX	Difração de Raio-X
EBg	Energia de Band gap
FWHM	Full Width at Half Maximum – (<i>Largura a meia altura</i>)
HMO	Método Hidrotermal assistido por Micro-ondas
SMO	Método Solvothermal assistido por Micro-ondas
ISR	Acessório de Integração Esférica
IV	Infravermelho
K	Taxa de reação da equação de Arrhenius
K4	Abreviatura do Hexaniobato de Potássio lamelar – $K_4Nb_6O_{17}$
KN	Niobato de Potássio ($KNbO_3$)
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
MEV-EC	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
MO	Micro-ondas
OG	Orange G (<i>Laranja G</i>)
PCP	Pentaclorofenol
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RHB	Rodamina B
RNL	Corante Amarelo Ouro Remazol
SC	Semicondutor
SI	Sistema Internacional de Unidades

UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNESP	Universidade Estadual de São Paulo
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
ν	Frequência (<i>no SI a unidade de frequência é o hertz (Hz)</i>)

Resumo

Niobatos de potássio são óxidos mistos de nióbio que podem ser aplicados em diversos processos fotocatalíticos. Propõe-se como rota de síntese desses materiais o método solvotermal assistido por micro-ondas considerado como impactante devido a vários fatores. Apesar disso, na literatura, pouco se reporta sobre o emprego deste método de síntese na obtenção de niobatos de potássio. O presente trabalho se propôs a avaliar a influência de diferentes parâmetros de síntese, tais como tempo de reação, meio racional, concentração de íons potássio, dentre outros na composição do material sintetizado e aplicação dos mesmos em testes de fotodegradação do Corante Amarelo Ouro Remazol. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), análise de área superficial pelo método de BET, Análise termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de campo (MEV-EC). As avaliações a curto e a longo alcance permitem inferir que por meio do método SMO obteve-se dois materiais em função do pH do meio, o Sal de Lindquist (pH 14) e um material amorfo (pH5 e pH6). Estes quando submetidos a temperaturas de calcinação de 650 °C levam a formação da perovskita KNbO_3 e dois materiais lamelares (KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), respectivamente. Os pós obtidos ao fim da calcinação, foram avaliados a curto e longo alcance, os dados obtidos estão de acordo com os dados reportados em literatura. E por fim, testou-se os semicondutores enquanto fotocatalisadores, e os resultados obtidos revelam que a fase perovskita não apresenta atividade direta, por outro lado, os niobatos lamelares apresentaram atividade fotocatalítica satisfatória.

Palavras-chaves: **Niobatos de Potássio, Micro-ondas, Solvotermal**

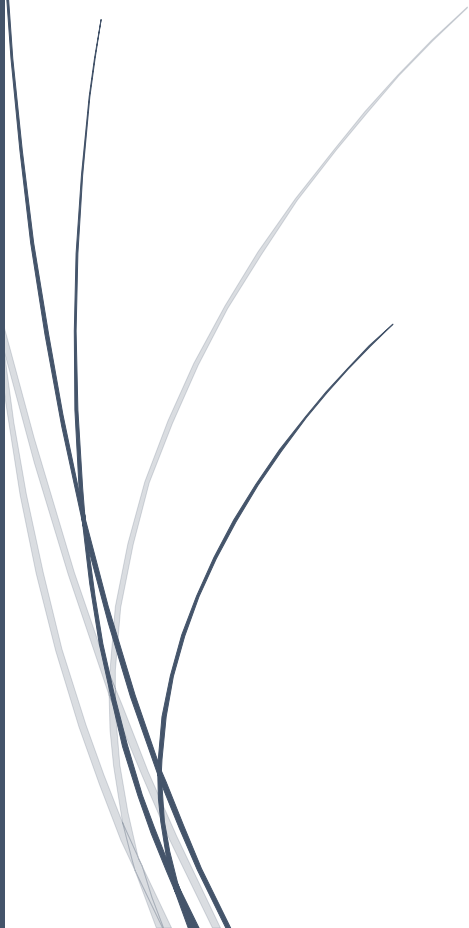
Abstract

Potassium niobates are mixed oxides that can be applied to various photocatalytic processes. The synthesis of these materials by assisted microwave solvothermal method is proposed, considered impactful due to several factors. The literature contains little information on the employment this synthesis method to obtain potassium niobates. This study evaluates the influence of various synthesis parameters, such as reaction time, pH of the reaction medium, concentration of K^+ in the composition of the synthesized material and implementing them in photodegradation tests Remazol Golden Yellow Dye. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis), surface area analysis by the BET method, thermogravimetric analysis (TG), and field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM). The evaluation short and long range allows inferred through that the SMO method there was obtained two materials in pH function, the Lindquist salt (pH 14) and amorphous materials (pH 5 and pH 6). These materials when undergo to calcination temperatures of 650 °C lead to the formation of $KNbO_3$ and two lamellar perovskite materials (KNb_3O_8 and $K_4Nb_6O_{17}$) respectively . The powders obtained after calcination also were assessed as to their organization in the short and long range, and the results are in agreement with literature. The obtained semiconductors were tested as photocatalysts, and the results obtained show that the perovskite phase has no direct activity on the other hand, the lamellar niobates had satisfactory photocatalytic activity.

Keywords: Potassium niobates, Microwave, Solvothermal

Capítulo I

Introdução



Capítulo I: Introdução

O desenvolvimento e o emprego do processo de hidro/solvothermal associado às micro-ondas (MO) para obtenção de materiais microestruturados e com propriedades químicas e físicas melhoradas, vem sendo estudado desde meados da década de 80 [1]. Esta técnica possui vantagens interessantes quando comparada aos processos mais tradicionais de síntese de materiais, como por exemplo, menor consumo de energia, aumento da cinética de reação, alta pureza dos produtos sintetizados, elevada reprodutibilidade entre outros fatores [2,3].

Além destes fatores, a síntese de óxidos metálicos mistos a base de nióbio pelo método solvothermal assistido por Micro-Ondas, torna-se relevante devido a estes materiais apresentarem uma vasta aplicação na indústria química, por apresentarem estruturas versáteis e, assim, geram uma ampla gama de matérias que agregam propriedades físico-químicas diferenciadas. No caso das perovskitas, estas podem apresentar comportamento semicondutor, capacidade de adsorção de moléculas, capacidade redox, presença de defeitos estruturais e possibilidade de substituição parcial dos metais A e/ou B (A – cátions cujo raio é grande, como: metais alcalinos, alcalinos terrosos e as terras raras; B – cátions menores, como: metal de transição) e para o materiais lamelares destacam-se os comportamentos relacionados a reações de troca iônica [4–6].

A citar o niobato de potássio do tipo perovskita (KNbO_3 - KN), destaca-se por ser considerado um material promissor pelas suas propriedades optoeletrônicas, óptico não lineares, e foto-refrativas que permitem aplicá-lo como conversor de frequência, guia de onda e armazenador holográfico, no âmbito da engenharia [7–9]. Por sua vez, niobatos lamelares como o KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ vêm sendo cada vez mais estudados, devido à possibilidade de incorporação de

diferentes espécies químicas, sejam inorgânicas ou orgânicas, na região interlamelar. É gerado, assim, uma gama de materiais com novas propriedades químicas, físicas e óticas, que viabilizam a aplicação dos mesmos como catalisadores heterogêneos, sensores, dispositivos óticos e perneiras moleculares [10–12].

O impacto produzido pela grande quantidade de corantes lançados de forma indiscriminada na natureza preocupa, principalmente, quando estes são tóxicos, não são biodegradáveis e resistentes a métodos de tratamentos físico-químicos que não chegam a resolver completamente a questão da contaminação [13]. Assim, o recente desenvolvimento da fotocatalise heterogênea, a credencia como uma promissora tecnologia verde, e tem atraído cada vez mais o interesse na obtenção e aplicação de semicondutores capazes de purificar a água [14].

Entre os fotocatalisadores semicondutores investigados, o KN tem chamado a atenção por apresentar propriedades favoráveis à atividade fotocatalítica, como a não toxicidade, a inércia química e alta estabilidade sob irradiação da luz [14–16].

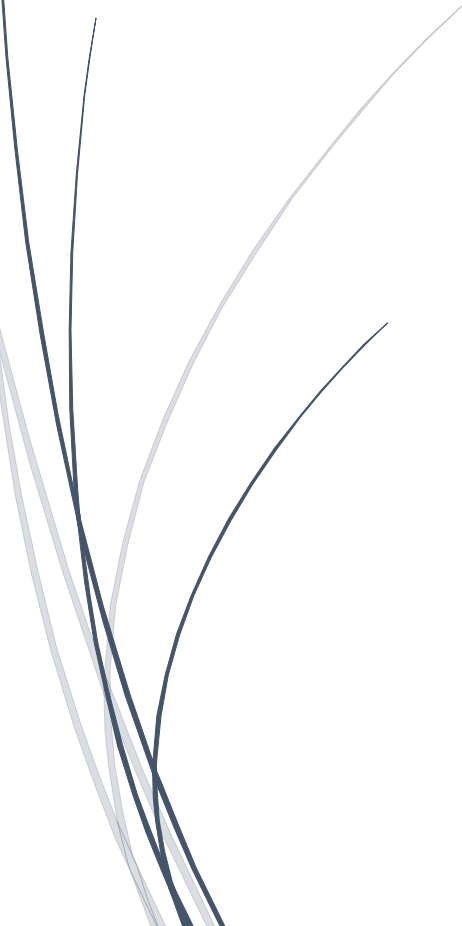
Por sua vez, óxidos metálicos dispostos em camadas de íon-trocável oferecem várias características atraentes por causa da sua variedade de propriedades estruturais e eletrônicas [16]. Entre os compostos de nióbio lamelares, o KNb_3O_8 apresenta atividade fotocatalítica para a oxidação de contaminantes orgânicos, embora tal atividade seja pouco relatada na literatura [17]. Este niobato, possui unidade de octaedros de NbO_6 que compartilham vértice, formando uma lâmina aniônica arranjadas umas sobre as outras e íons de potássio encontram-se localizados entre eles para neutralizar as cargas [13,18]. Por sua vez, o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ é frequentemente utilizado por apresentar uma estrutura bidimensional formada por unidades de octaedros NbO_6 organizada de forma semelhante a do KNb_3O_8 . Embora a sua alta atividade catalítica seja atribuída a dois tipos de

intercamadas alternadas (intercamada I e II) onde ocorre efetivamente as reações de fotocatalise [19].

O objetivo deste trabalho foi sintetizar o niobato de potássio (KNbO_3), triniobato de potássio (KNb_3O_8) e hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) por meio do método solvotermal assistido por micro-ondas e aplicá-los na fotodegradação do corante remazol amarelo ouro (RNL).

Capítulo II

Fundamentação Teórica



Capítulo II: Fundamentação Teórica

II.1 – Síntese Hidro/solvothermal Assistido por Micro-ondas

Novos métodos de síntese renovam os anseios da indústria química pela obtenção de materiais microestruturados e com propriedades química e físicas diferenciadas [1]. Desde meados da década de 80, vem-se explorando o estudo, o desenvolvimento e o emprego do processo hidro/solvothermal associado as micro-ondas (MO) na síntese de materiais [2].

Partindo da contribuição de Suchanek et. al [20], define-se como síntese hidrotermal (Figura II.1) o processo pelo qual utiliza-se reações de fases homogêneas ou heterogêneas em meio aquoso a temperatura ($T > 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão ($P > 100\text{ KPa}$) para cristalizar os materiais cerâmicos diretamente da solução ou da suspensão.

As sínteses são conduzidas em pressão autógena, o que corresponde à pressão devido à evaporação da água a temperatura e composição específica, em escala comercial, prefere-se trabalhar com processos nos quais a temperatura não exceda $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 50 MPa . Quando se substitui o meio aquoso de forma total ou parcial, por outro tipo de solvente, este processo de síntese é chamado solvothermal.

O método hidro/solvothermal mostra-se viável para síntese e aplicação em diferentes contextos: síntese de fases hidroxiladas e hidratadas; processamento de bloco de cimento; formação e recobrimento de carbono e decomposição de poluentes orgânicos. A estrutura de um dado material obtido ao fim do processo é controlada por uma série de parâmetros: pH; temperatura; tempo de aquecimento; pressão; meio reacional.

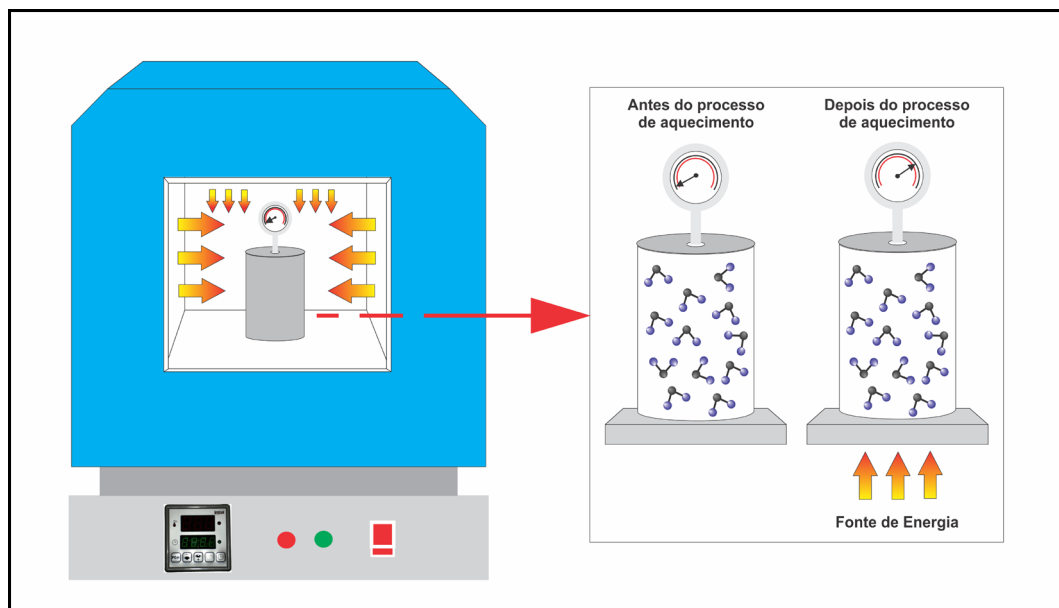


Figura II.1 – Ilustração demonstrando de forma simplificada o aquecimento convencional da síntese hidrotermal (adaptado [21]).

Embora seja considerado um método consolidado, sua cinética lenta, devido às condições de pressão interna [22], tem levado os pesquisadores a procurar associá-lo a outros métodos de aquecimento, como por exemplo as micro-ondas. As micro-ondas podem ser definidas como uma radiação eletromagnética não ionizante cuja frequência de funcionamento encontra-se delimitada entre 300 MHz e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda entre 1 nm e 1 m [23].

Por meio da equação de De Broglie, é possível determinar a energia que está associada à onda eletromagnética mantenedora do processo de aquecimento. Neste caso, assumindo-se valor máximo de frequência igual a 2,45 GHz, a energia associada seria de 0,0016 eV (1 kJ mol^{-1}). A relevância desta observação fica clara ao considerar algumas energias de ligação (Tabela II.2). Conclui-se que a energia associada às micro-ondas não apresenta capacidade de rompê-las e

assim espera-se que apenas efeitos térmicos estejam associados ao processo de aquecimento do sistema [22].

Tabela II.1 – Energia de ligação [10].

Ligação	E (KJ mol ⁻¹)
H - H	432
H - C	411
H - O	459
C - C	436
O - O	142

Os mecanismos tradicionais de aquecimento se dão por condução, a partir de uma fonte externa de calor. O calor é conduzido para a substância, que passa em primeiro lugar através das paredes do recipiente, a fim de alcançar o solvente e reagentes, sendo um aquecimento “de fora para dentro” (Figura II.2 - a). Com isso, o método é lento e ineficiente em termos de transferência de energia para o sistema, uma vez que depende da condutividade térmica dos diferentes materiais [22].

Alguns efeitos térmicos específicos ocorrem no aquecimento por micro-ondas que o distingue dos eventos térmicos mais tradicionais. Um desses efeitos está relacionado ao processo de inversão dos gradientes de temperatura, que viabiliza a mudança no sentido do processo de transferência do calor no interior da amostra. Deste modo, o material tem seu processo de aquecimento iniciado de dentro pra fora. Isto ocorre porque as micro-ondas interagem diretamente com as moléculas presentes na mistura em reação (Figura II.2 - b), viabilizando um aumento rápido da temperatura do sistema. Assim o processo, ao invés de depender do nível de condutividade térmica dos materiais presentes no sistema reacional, dependerá da rotação dipolo ou da condução iônica, dois mecanismos fundamentais para a eficiência da transferência de energia das micro-ondas para a substância em processo de aquecimento [24].

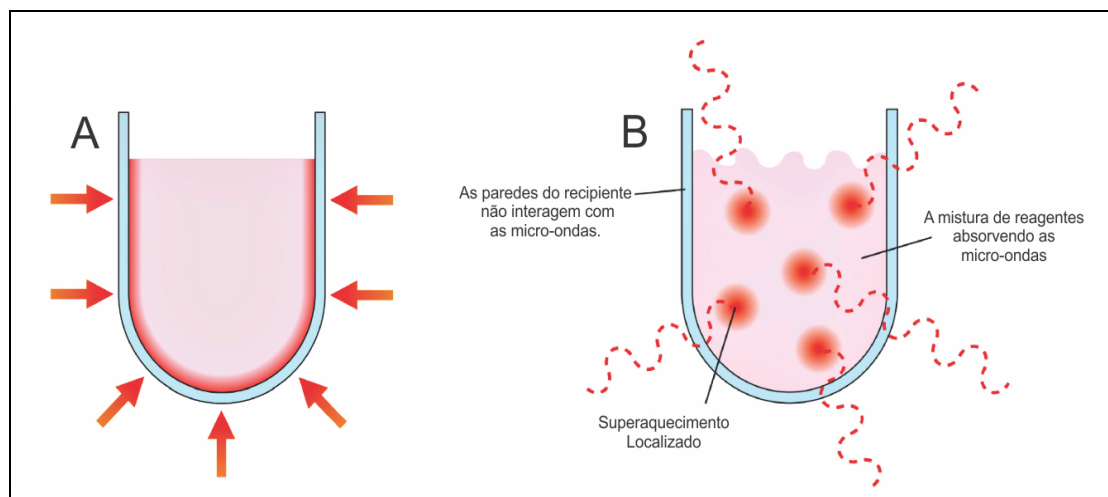


Figura II.2 – (a) processo convencional de aquecimento; (b) processo de aquecimento via ação das micro-ondas.

Assim sendo, conforme apresenta-se na Figura II.2, este processo de aquecimento origina-se da disseminação da energia na forma de calor, como consequência do alto grau de agitação e atrito intermolecular no interior do reator. Este atrito ocorre em função da alteração de orientação dos dipolos, resultado da alternância do campo elétrico sob alta frequência ($\nu=2450$ MHz) oriundo do magnetron [21].

Conforme já comentado, outro mecanismo que contribui no estudo acerca do processo de aquecimento por meio das micro-ondas é a condução iônica. Este mecanismo torna-se relevante quando o sistema assume pH superiores a 12,5 [22]. Logo, o calor surge pela perda de energia por fricção, decorrente da tentativa de orientação dos íons dissolvidos livres no meio, em função da ação do campo eletromagnético produzido pelo micro-ondas. Por outro lado, o fator temperatura influencia a condução iônica, quando a temperatura aumenta, a transferência de energia torna-se mais eficiente [24].

Isto o torna mais efetivo que os processos tradicionais de aquecimento, a exemplo da condução. Consequentemente, tem-se um efeito de aquecimento com taxas rápidas e ao cessar a atuação

das micro-ondas, resta o calor latente, apresentando-se como mais homogêneo e volumétrico [22].

Em função de o evento de aquecimento ocorrer de dentro para fora, gera-se um segundo efeito, o superaquecimento do (s) solvente (s). Este fenômeno ocorre quando o líquido é aquecido acima do respectivo ponto de ebulição, observando-se que o fluxo de aquecimento torna-se mais efetivo em relação aos métodos convencionais, devido às paredes do recipiente estarem a uma temperatura inferior à do líquido [22].

A Figura II.3 apresenta de forma simplificada o processo híbrido hidro/solvothermal associado às micro-ondas.

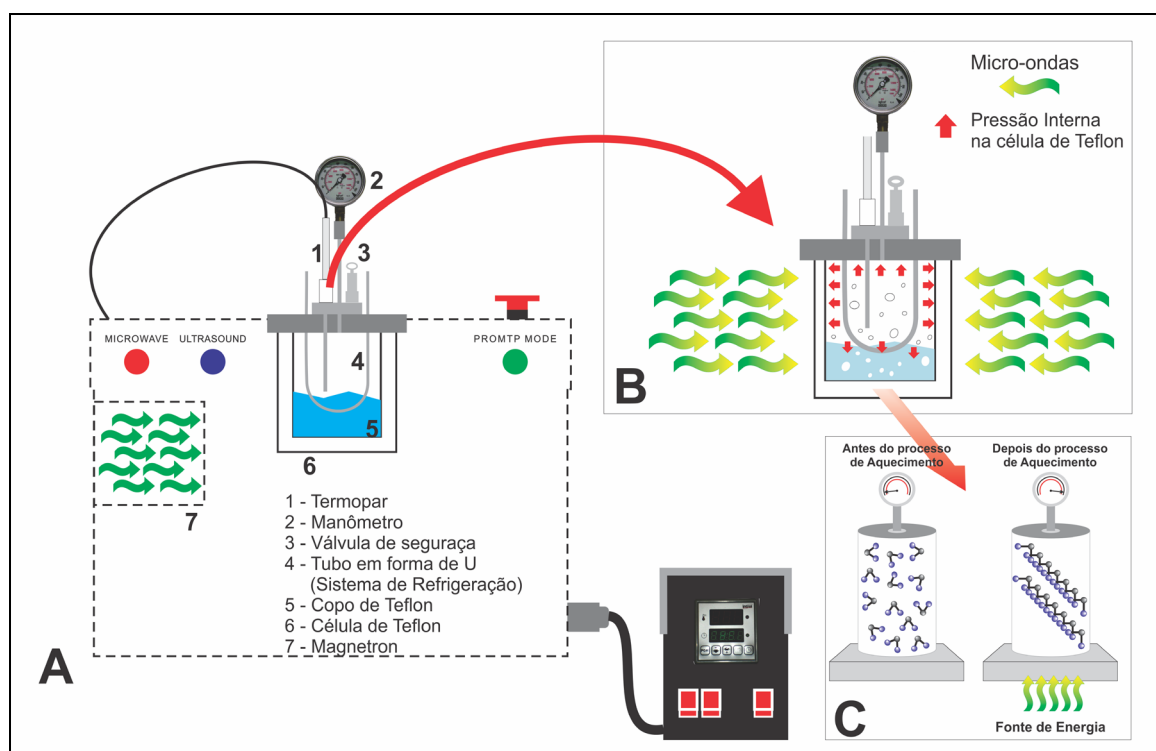


Figura II.3 – (A) Corte vertical e Representação do interior do equipamento de micro-ondas. (B) Representação do funcionamento da célula de teflon do micro-ondas. (C) Representação do efeito térmico e não térmico.

Para que uma dada substância apresente um bom desempenho em relação ao processo de aquecimento é preciso quantificar a

capacidade com que este material pode converter a energia eletromagnética por ele absorvida, em calor. Esta propriedade está associada à constante dielétrica do material (ϵ'), e ao seu “fator de dissipação” ($\tan\delta$) [22].

Por meio da constante dielétrica, determina-se o quão polarizável é o material em função da radiação eletromagnética. A partir do fator de perda dielétrica (ϵ'') é possível expressar a facilidade com que dissipa-se o calor em função da reorientação do dipolo no material. Deste modo, um material com $\tan\delta=0$ é inativo em relação à ação das micro-ondas. Caso contrário, quando $\tan\delta=1$ considera-se o material como um excelente absorvedor de micro-ondas [25].

A adição de solventes polares ao meio reativo, como os álcoois, implica em uma interação efetiva entre as micro-ondas e o solvente, sendo posteriormente a energia transferida para os reagentes ali misturados.

Tabela II.2 – Fator de dissipação de alguns solventes polares a 25 °C e 2,5 GHz [22,24,26].

Solvente	Constante Dielétrica (ϵ')	Fator de Perda Dielétrica (ϵ'')	Fator de dissipação ($\tan\delta$)
Acetona	20,7	1,118	0,054
Água	80,4	9,889	0,123
Ácido acético	6,2	1,079	0,174
Etanol	24,3	22,866	0,941
Etileno glicol	37,0	49,950	1,000
Butanol	17,1	9,764	0,571
Metanol	32,6	21,483	0,659

Observa-se, por meio da Tabela II.1, o fator de dissipação de alguns solventes à temperatura ambiente. Pode-se inferir que os melhores absorvedores são o etanol e o etileno glicol com fatores de dissipação próximos de 1. Por sua vez, a água é considerada como

um absorvedor médio por assumir valor máximo de $\tan \delta \cong 0,400$ a temperatura ambiente, frequência de $\nu = 18$ GHz, embora facilmente polarizar-se, devido a elevada constante dielétrica quando comparada aos demais solventes [22]. Esta tabela fundamenta uma das diferenças entre os processos hidrotermais e solvotermais associados às micro-ondas.

Em relação aos aspectos cinéticos, Perreux e Loupy [27] realizaram o estudo da influência das micro-ondas sobre os efeitos térmicos, podendo ser racionalizado pelo aumento do fator pré-exponencial A e pela diminuição do ΔG de ativação do estado de transição [28], em relação à taxa de reação (k), considerando a equação de Arrhenius (Equação 1).

$$k = A.e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)} \quad (\text{Equação 1})$$

A constante k , da equação 1, depende de dois fatores. Primeiramente o fator A , pré-exponencial, que representa a probabilidade de que ocorram colisões moleculares. Este fator está diretamente ligado com a eficiência das colisões entre as moléculas no interior do reator do micro-ondas. As colisões são influenciadas pela orientação simultânea das moléculas polares envolvidas no meio reacional. E depende da frequência vibracional dos átomos na interface reacional, ou seja, depende diretamente da temperatura à qual o sistema é submetido [22,24]. O fator $e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}$ representa a fração de moléculas que tem a quantidade mínima de energia necessária para romper a barreira da energia de ativação [29,30].

As micro-ondas favorecem a eficiência das colisões moleculares, devido à orientação das moléculas polares envolvidas na reação [31]. Com isso, a variação de entropia é muito pequena durante a

formação do complexo ativado, de modo que a Energia de ativação, torna-se bastante próxima da energia Livre de Ativação de Gibbs podendo ser substituída por essa na equação 1 [32].

Além disso, um aumento da temperatura faz com que as moléculas se movam mais rapidamente, o que leva a um número maior de colisões mais energéticas. Isto ocorre muito mais rapidamente com a energia de micro-ondas, devido ao elevado aquecimento instantâneo da(s) substância(s), acima do processo convencional de aquecimento, e é o principal fator para as melhorias da taxa observada [24].

Segundo o conceito dos efeitos não puramente térmicos, a redução da energia de ativação de Gibbs das reações se dá devido ao armazenamento de energia de micro-ondas como energia vibracional de uma molécula ou de um grupo funcional (efeito entálpico), ou pelo alinhamento das moléculas (efeito entrópico) [31].

II.2 – Óxidos Mistos à base de Nb

Materiais a base de niobato de potássio, como o KNbO_3 (KN) que pertence ao grupo das perovskitas ferroelétricas da família do titanato de bário. Pode ser aplicado em diversos ramos tecnológicos por apresentar excelentes propriedades eletro-ópticas, ópticas não lineares e foto-refrativas [7–9,33,34].

Outros niobatos de potássio, como o KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, exibem uma ampla variedade de propriedades óticas e eletrônicas. Por apresentarem estruturas lamelares, estes materiais destacam-se por aplicações voltadas à fotoquímica e possuir alta atividade catalítica na produção de hidrogênio gasoso [10,11]. Por outro lado, é possível que estes materiais sejam excelentes precursores voltados à síntese de novos materiais nanoestruturados obtidos a partir troca

iônica [35], esfoliação e intercalação com compostos orgânicos [12,36].

II.2.1 – Perovskitas

O primeiro óxido misto que se tem conhecimento e que possui o arranjo atômico com estrutura do tipo perovskita foi o mineral CaTiO_3 . Descoberto pelo mineralogista alemão Gustav Rose em 1839 [37], recebeu esta denominação estrutural em homenagem ao químico e mineralogista alemão, responsável pela caracterização, L. A. Perovski (1792-1856) [38].

A grande diversidade de aplicações e propriedades desse tipo de composto, deve-se ao fato de que mais de 90 % dos elementos naturais metálicos da tabela periódica apresentam-se na forma de óxido e com estrutura do tipo perovskita. Estes óxidos ternários podem exibir três combinações de cargas dos íons A e B: (a) $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$ (KNbO_3 , NaNbO_3 e KTaO_3); (b) $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$ (CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3), e (c) $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$ (LaCrO_3 , EuFeO_3 , LaCoO_3) [4,39]. Apresentam ainda a possibilidade da substituição total ou parcial de cátions na posição A e/ou B, dando origem a compostos com números de oxidação mistos ou incomuns [39].

De acordo com Fierro [39] a estrutura ideal para estes óxidos que apresentam fórmula molecular geral ABO_3 é a cúbica com grupo especial $Pm3m-O_h^1$, de modo que A (metal da família IA, IIA ou Terra Rara) é um cátion maior que B (em alguns casos, um metal de transição). Nesta estrutura, o cátion B possui coordenação 6 e o cátion A possui coordenação 12 com os ânions de oxigênio. [39,40].

A estrutura da maioria dos materiais da família das perovskitas, porém, foge da idealidade por apresentarem octaédros $[\text{BO}_6]$ distorcidos, coordenados de diferentes modos ao átomo A. Desta

forma as perovskitas assumem simetrias distintas tais como: ortorrômbica; romboédrica; tetragonal; monoclínica e triclínica. O fenômeno das distorções pode ser provocado por três fatores: o tamanho dos íons envolvidos, a relação estequiométrica e o Efeito Jahn-Teller [41].

Importantes propriedades físicas são conferidas aos materiais com fórmula ABO_3 em função das distorções, tais como: ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade, condutividade térmica, fluorescência, termoeletricidade e no ramo da catalise [14,15,17,18].

II.2.1.1 – Perovskita de Niobato de Potássio

Pertencente à família do titanato de bário, o niobato de potássio ($KNbO_3$ ou KN) ilustrado na Figura II.4, é um material ferroelétrico, com estrutura cristalina do tipo perovskita e pode apresentar as seguintes estruturas, de acordo com a temperatura à qual é submetida: cúbica (C) ; tetragonal (T); ortorrômbica (O) e romboédrica (R) [42,43]. Sob temperatura e pressão ambiente o KN tem estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Amm2$ e parâmetros de rede: $a = 3,971 \text{ \AA}$, $b = 5,694 \text{ \AA}$, e $c = 5,720 \text{ \AA}$ [33].

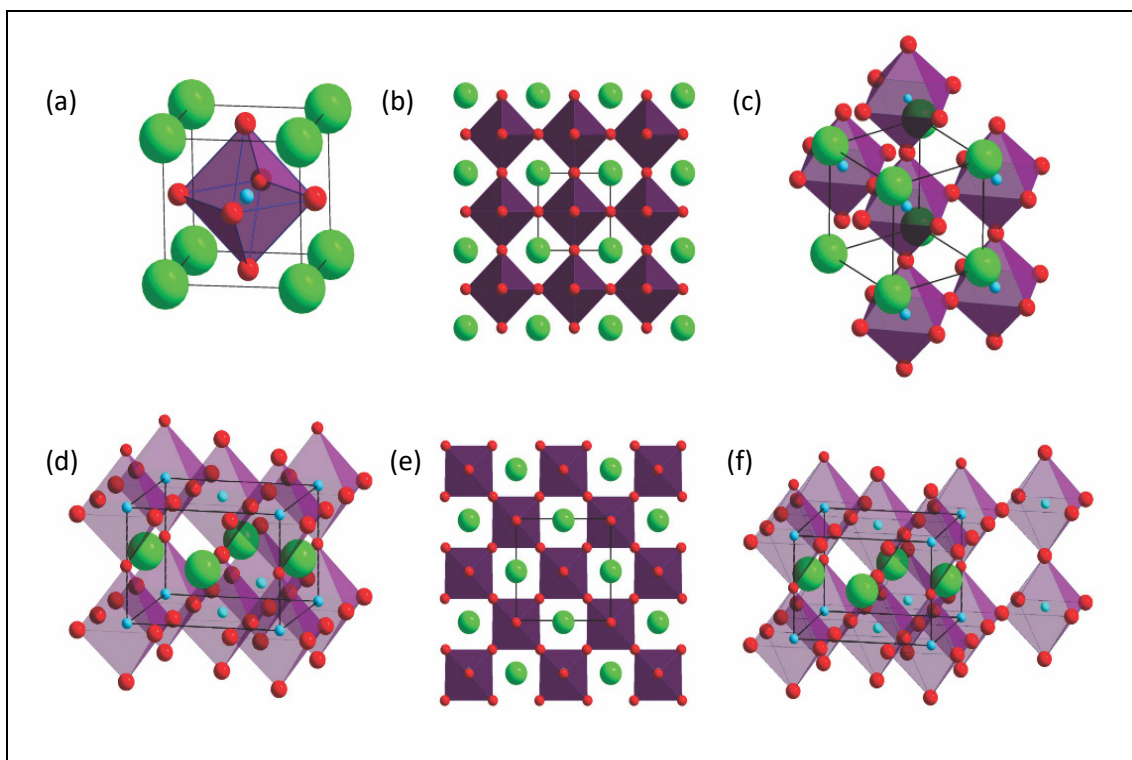


Figura II.4 – (a) A estrutura de perovskita ideal de KN, (b) projeção no plano x/y, (c) estrutura ideal em três dimensões; (d) Célula unitária do KN – ortorrômbica; (e) projeção no plano x/y, (f) estrutura ideal em três dimensões.

Diferentes rotas de sínteses são reportadas na literatura para obtenção do KNbO_3 , podendo ser citadas: estado sólido [42,44,45], método sol-gel [46], método dos precursores poliméricos [47,48], hidro/solvothermal convencional [7,8,49–56], e hidrotermal assistido por micro-ondas [57,58]. Estes últimos, por serem o principal foco do presente estudo, serão detalhados.

II.2.1.1.a – Hidrotermal e Solvothermal Convencional

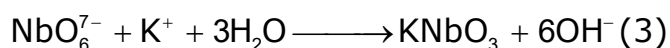
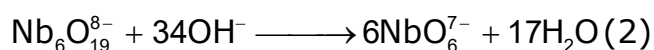
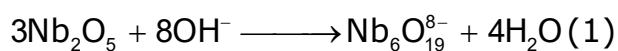
Diversos autores estudaram a síntese de KN através do método hidrotermal e/ou solvothermal convencional. A Tabela II.3 apresenta de forma sintética o conjunto de condições experimentais mais relevantes destas sínteses.

Tabela II.3 – Principais condições experimentais de sínteses do KN pelo método hidrotermal e solvotermal convencional.

Referências	Meio Reacional	Razão Molar (K:Nb)	Condições Reacionais
Kanie et al. [53]	Água	35:1; 176:1; 212:1; 247:1; 282:1; 318:1	Etapa 1 - T = 100°C; t = 24 h Etapa 2 - T = 250°C; t = 3 h
Goh et al. [7]	Água	22:1; 13:1; 11:1	Etapa 1: T = 200 °C; 2, 4, 6, 8h. Etapa 2: T = 150 °C; 16h.
Richter et al. [54]	Água	10:1	T = 150°C t = 144 h
Lu et al. [49]	Água	0,6:1; 3:1; 20:1; 40:1; 80:1; 200:1; 300:1; 400:1	T = 200 e 250°C t = 2, 6 e 11h
Liu et al. [51]	Água	60:1; 75:1; 85:1; 95:1; 106:1	T = 120°C t = 168 h
Magrez et al. [52]	Água	1:1; 2:1; 4:1; 5:1	T = 100 a 225°C t = 144 h
Santos et al. [50]	Água	Entre 2 e 75:1	T = 200°C t = 24 h
Lu et al. [55]	Isopropanol	1:1; 2:1; 4:1 e 16:1	T = 250°C t = 2 h
Nakashima et al. [8]	Etanol	1:1; 2:1; 10:1; 20:1; 40:1; 80:1	T = 100 - 230°C t = 3 - 18 h
Kong et al. [56]	Etanol	1:6; 2,4:1	T = 230°C; t = 2 h T = 230°C; t = 12 h

Observação: Utilizou-se KOH e Nb₂O₅ como precursores, exceto em [53].

Dentre estes trabalhos, um que merece destaque é o de Magrez et al. [59], que propõe um mecanismo de reação para a síntese do KN.



Segundo os autores, em condições hidrotermais alcalinas, o pentóxido de nióbio, na reação 1, dissolve-se e forma íons de hexaniobato de Lindquist ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$), em que octaedros $[\text{NbO}_6]$ compartilham arestas. Por meio da reação 2, o íon de Lindquist transforma-se em um ânion octaédrico $[\text{NbO}_6]^{7-}$, espécie necessária para a formação do KN, por meio do compartilhamento de vértices. A reação 3 representa a finalização do processo, pela precipitação do KN, como mostra a Figura II.5.

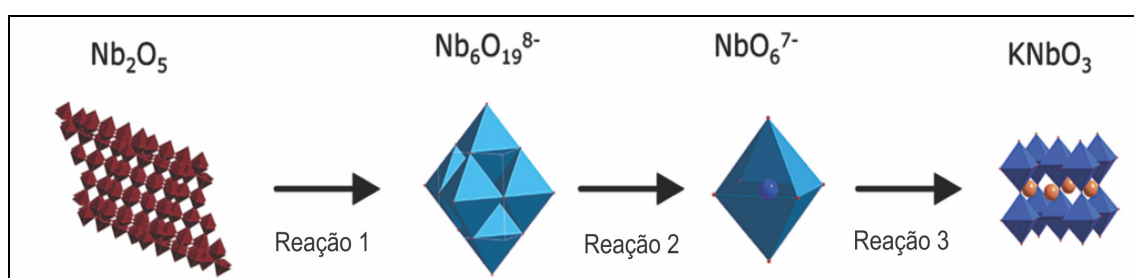


Figura II.5 – Ilustração esquemática das transformações estruturais de Nb contendo espécies ionizadas ao longo do mecanismo da síntese KNbO_3 por tratamento hidrotérmico. Átomos de Nb estão localizados nos octaedros de átomo de oxigênio [Adaptado de 32].

O estudo de condições solvotermais de síntese do KNbO_3 surge como uma extensão natural das condições hidrotermais estudadas anteriormente. Desta forma, Lu et al. [55], em novo estudo, mudaram algumas condições de síntese do KNbO_3 , utilizando soluções de hidróxido de potássio em isopropanol, em um processo glicotermal. Segundo os autores, estas condições reduzem significativamente a concentração requerida de KOH no processo.

Kong et al. [56] desenvolveram um estudo em condições solvotermais que avalia a influência do meio no sistema de cristalização do KN. Para tal, eles primeiramente sintetizaram o sal de Lindquist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ em condições hidrotermais, para só então promoverem a reação de formação do KNbO_3 em condições solvotermais. Os autores ressaltam que mudanças na razão

água/etanol, na concentração de íons K^+ e na temperatura de reação conduzem à obtenção de diferentes fases de niobatos de potássio. O $KNbO_3$ foi precipitado com estruturas ortorrômbica, cúbica e tetragonal, sob as condições apresentadas na Tabela II.4.

Tabela II.4 – Condições de síntese para a obtenção das diferentes fases de $KNbO_3$ em condições solvotermais a 200 e 230 °C [56].

	H ₂ O/Etanol = 1/1		H ₂ O/Etanol = 1/2	
	200 °C	230 °C	200 °C	230 °C
$[K^+] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	x	Ortorrômbico	x	Ortorrômbico
$[K^+] = 2,0 \text{ mols L}^{-1}$	x	Ortorrômbico	x	Ortorrômbico
$[K^+] = 3,0 \text{ mols L}^{-1}$	Cúbico	Cúbico	Ortorrômbico	Tetragonal

II.2.1.1.b – Hidrotermal assistido por Micro-ondas (HMO)

Alguns estudos focaram a síntese do KN pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, tentando com isso diminuir o tempo de reação.

QIN et al. [58] sintetizaram o niobato de potássio a partir da reação entre KOH e Nb_2O_5 , em um forno de micro-ondas com 2,45 GHz e potência de saída de 700 W. Foi usada uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , até 200 °C e tempo de reação de 60 minutos. Para efeitos de comparação, os autores também sintetizaram o KN por meio do método hidrotermal convencional, usando as mesmas condições de aquecimento, mas com um tempo de reação de 24 horas. De acordo com a difração de Raio-x e as micrografias FEG-EC do KN, observou-se uma boa organização a longo alcance e cristais cuja morfologia indicava a formação de pirâmides, quando a concentração de KOH era maior que 10 mol L^{-1} .

Paula et al. [34] estudaram a influência de diferentes razões em proporção Nb_2O_5 /água/KOH mantendo o volume reacional constante. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} , até 200 °C com

diferentes tempos de reação. Os autores comprovaram que durante a reação ocorre a dissolução do pentóxido de nióbio, com formação subsequente de íons $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Eles ainda observaram que a pressão autógena (150 psi) permanece constante após 50 minutos de reação. Os parâmetros de Raio-X indicam que, independentemente do tempo de síntese, o KN é a única fase formada. Quanto a morfologia, é possível observar para os materiais obtidos nos tempos de 1, 2 ou 4 horas a presença de nanofingers (nanodedos). No entanto, para os tempos de 8 e 12 horas, observou-se o aumento do tamanho de partículas acompanhada pela perda da morfologia peculiar.

II.2.2 – Compostos Lamelares

Define-se como composto lamelar um material cristalino em que os átomos que o compõe estão dispostos em camadas e reticulados por meio de ligações químicas. Por outro lado, existem átomos que estão localizados em camadas adjacentes e estes interagem por meio de ligações físicas, mais fracas, como as forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.

A Figura II.6 apresenta um esquema simplificado de um composto lamelar, onde cada camada deste composto denomina-se como placa, folha ou lamela (A). A **distância interlamelar** ou **espaçamento basal** (C) é determinado pela distância entre a metade da largura de duas lamelas consecutivas. A **altura da galeria** (D) é dada pela diferença entre o espaçamento basal (C) e a **espessura da lamela** (B). A **região interlamelar** (E) é o espaço entre duas unidades lamelares [60,61].

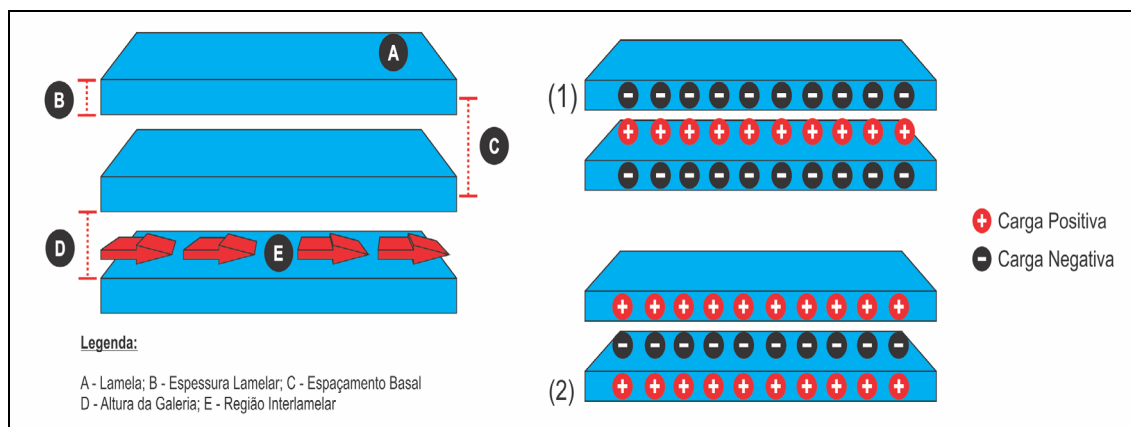


Figura II.6- Esquema da estrutura de compostos lamelares e subdivisões (Adaptado de [61]).

A neutralidade destas estruturas lamelares é alcançada pelo balanço de cargas oriundo dos íons presentes na região interlamelar, como evidencia a Figura II.6 [61].

Tais aspectos fazem com que os materiais lamelares sejam reconhecidos como sólidos que apresentam reatividade intercrystalina, ou seja, na região interlamelar é possível fixar moléculas carregadas ou neutras, orgânicas ou inorgânicas, preservando a estrutura original.

II.2.2.1 – Niobatos lamelares

O pentóxido do nióbio pode ser usado como precursor de diferentes niobatos pela presença de unidades de octaedros distorcidos $[\text{NbO}_6]$, presentes neste material. As estruturas de niobatos lamelares só são obtidas quando tais unidades compartilham o vértice e/ou a aresta formando: a perovskita lamelar – $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$; o triniobato – KNb_3O_8 ; e o hexaniobato – $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (Figura II.7). Tais compartilhamentos conferem a estes niobatos regiões lamelares que são carregadas negativamente, sendo o espaço interlamelar ocupado por cátions [12].

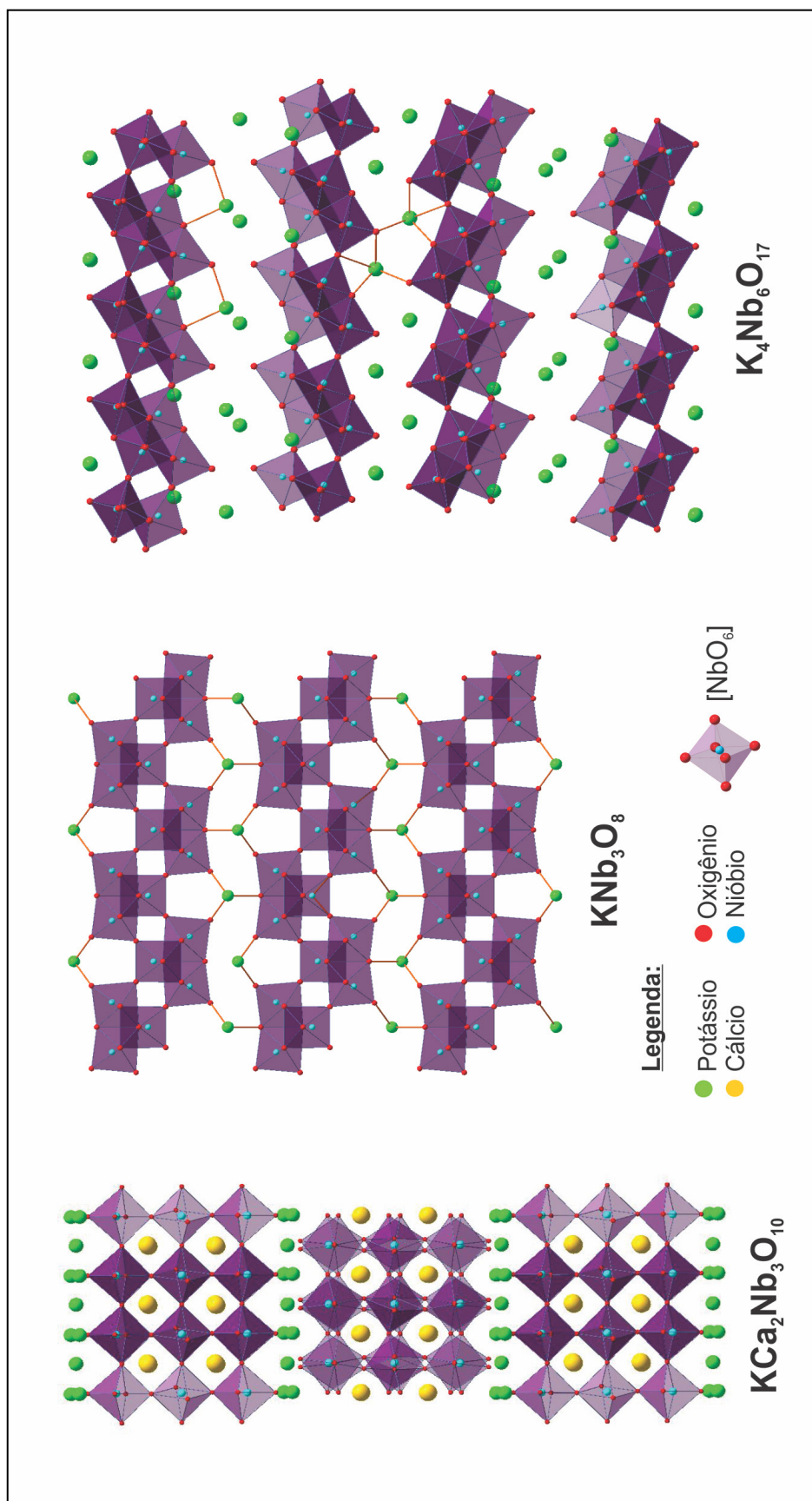


Figura II.7 - Esquema Estrutural dos octaedros de nióbio formando alguns niobatos potássio (Modificado de [12]).

Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizado pelo Método Solvothermal Assistido por Micro-ondas.

Duarte, T. M.

O estudo voltado aos materiais lamelares tem crescido devido a uma forte característica de interação que existe entre a matriz lamelar e outras espécies químicas de interesse. Assim desenvolve-se uma gama de materiais capazes de apresentar novas propriedades físicas, químicas e óticas, que permitem a aplicação como sensores, dispositivos óticos, catalisadores heterogêneos e peneiras moleculares [12].

II.2.2.1.a – Triniobato Lamelar

O triniobato de potássio, KNb_3O_8 , possui célula unitária ortorrômbica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 8,903 \text{ \AA}$, $b = 21,16 \text{ \AA}$, e $c = 3,799 \text{ \AA}$ e grupo espacial ***Amam***. Estruturalmente este niobato de potássio é constituído por unidades de dois octaedros de Nb_2O_{10} que compartilham arestas e são separados por octaedros de NbO_6 ligados por vértices e por íons K^+ com distâncias K-O variando entre 2,75 e 2,85 $\text{\AA}$. A Figura II.8 representa uma célula unitária do KNb_3O_8 formada por duas lamelas empilhadas ao longo do eixo b [62,63].

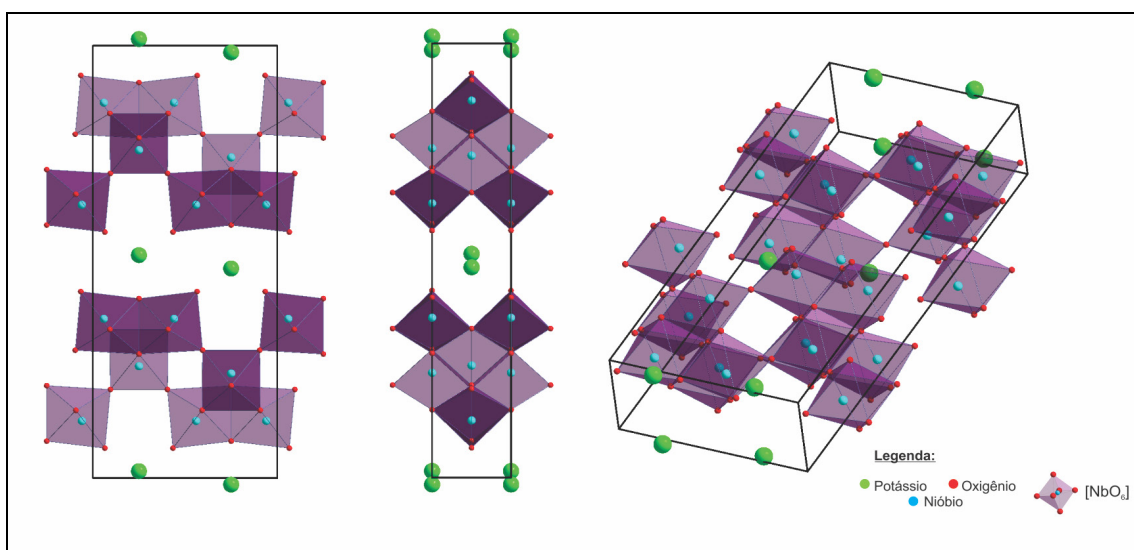


Figura II.8 - Esquema Estrutural do triniobato de potássio (Modificado de [62]).

A característica lamelar confere a este composto uma série de propriedades que permite estudos voltados a: performance luminescente [64–66], propriedades fotocatalíticas [17,18,63,67–71], e intercalação e esfoliação por meio de reações iônicas [15,67–73].

II.2.2.1.a.1 – Métodos de síntese do triniobato de potássio – KNb_3O_8

A literatura relata uma série de rotas diferenciadas para a síntese do triniobato de potássio. Dentre os diferentes métodos estudados, podem ser citados o método do estado sólido [18,74–77] e algumas derivações do mesmo, como método do sal fundido [78–82] e o método do estado sólido assistido por micro-ondas [83], os métodos hidrotermal e solvotermal convencionais. A Tabela II.5 apresenta os trabalhos mais relevantes, por aproximarem-se em termos de métodos e condições reacionais utilizadas.

Tabela II.5 - Principais condições experimentais de sínteses do KNb_3O_8 pelos métodos Hidro/Solvotermal convencional.

Referências	Solvente	Razão Molar (K:Nb)	Condições Reacionais
Li et al. [69]	Água	2:1/21:1	T = 900 °C / 10 h T = 180 °C / 48 h
Liu [51]	Água	10, 20, 40 e 85:1	T = 180 °C / 2 h T = 120 °C / 96 h
Zhang [13]	Água	9:1; 14:1; 18:1; 28:1	T = 200 °C / 4 h T = 200 °C / 4-72 h
Kong et al. [56]	Etanol	2:1 (pH 5,5)	T = 230 °C / 2 h

Observação: Utilizou-se KOH e Nb_2O_5 como precursores em todas as referências, exceto em que utilizou Nb_2O_5 e K_2CO_3 para o método do Estado Sólido [69].

Em função deste estudo abordar principalmente os métodos hidro/solvotermiais, somente estes são apresentados com maiores detalhes (Tabela II.5).

Liu et al [51] estudaram o processo hidrotermal, partindo de uma mistura de pentóxido de nióbio e solução de KOH em diferentes concentrações. Os autores avaliaram a influência da alcalinidade do meio e da temperatura de reação (120 a 180 °C) no sistema hidrotermal, assim como o tempo de reação. Como principal resultado, o grupo de pesquisadores comprovou uma forte dependência da concentração de KOH na formação do KNb_3O_8 .

Zhang et al [13] sintetizaram o triniobato de potássio por uma síntese em três etapas. Inicialmente, preparou-se uma suspensão de Nb_2O_5 em solução de KOH com concentrações que variaram de 2 a 3 molar, com agitação por 30 minutos. A suspensão foi levada à autoclave selada e aquecida a 200 °C por 4 horas. A solução límpida obtida teve seu pH ajustado (entre 2 e 9) por meio de uma solução de HCl diluído e mantido em agitação. Por fim uma nova etapa hidrotermal foi realizada na temperatura de 200 °C, com tempo de 4 a 72 h. Os autores demonstraram uma forte dependência na formação da fase KNb_3O_8 com o valor do pH ajustado para 5,5. Observou-se ainda que com o aumento do tempo de reação a cristalinidade do material foi aumentada.

Li et al. [69] compararam o desempenho fotocatalítico do KNb_3O_8 sintetizado através do método hidrotermal, com uma amostra do mesmo produto sintetizado pelo método cerâmico, na reação de redução do CO_2 a metano. Na síntese hidrotermal, os autores partiram de uma suspensão de pentóxido de nióbio em solução de KOH (2 mol L^{-1}), que foi submetida a 180 °C por dois dias em autoclave. A solução límpida obtida teve seu pH ajustado em 5,5 e 2,0 g de P123 (Sigma Aldrich, peso molecular 5800), a mistura foi novamente levada ao sistema de autoclave por mais 4 dias a 180 °C.

Os autores comprovaram uma forte dependência da morfologia encontrada (nanofitas), em função da adição do P123 na síntese hidrotermal com as maiores atividades fotocatalíticas, se comparada ao material sintetizado pelo método cerâmico.

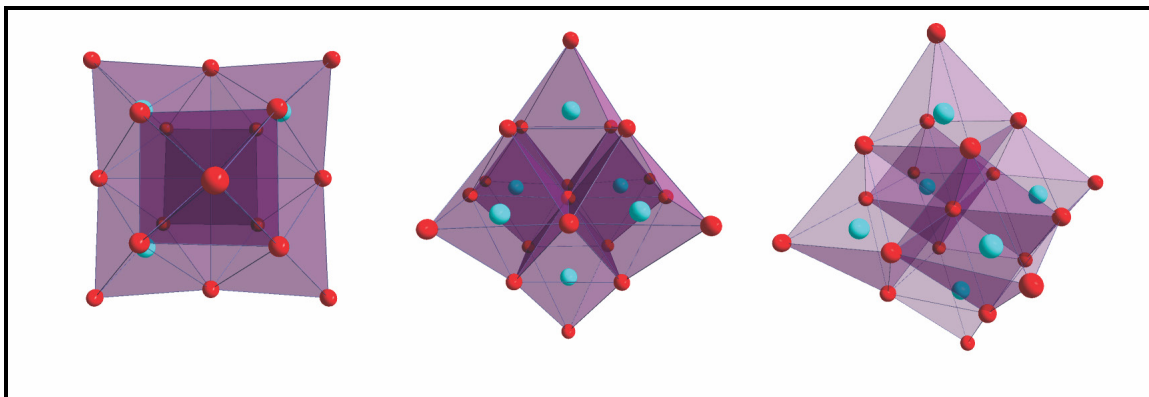


Figura II.9 - Esquema Estrutural do sal de hexaniobato de Lindquist.

Kong et al. [56] estudaram mais detalhadamente os mecanismos de síntese dos niobatos lamelares, em condições solvotermais, partindo do sal de hexaniobato de Lindquist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (Figura II.9). Inicialmente o íon $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ foi preparado em condições hidrotermais tendo como precursor o Nb_2O_5 e uma solução 3,0 mols L^{-1} de KOH. Ao fim desta etapa, uma solução límpida foi obtida e o sal foi precipitado por adição de etanol. Segundo os autores [22], o KNb_3O_8 foi obtido usando-se uma razão água/etanol = 1/2, após ajuste do pH (5,5), temperatura de síntese de 230 °C e tempo reacional de 12 h.

II.2.2.1.b – Hexaniobato de Potássio lamelar

Embora sintetizado e caracterizado pela primeira vez no fim da década de sessenta por Nassau et al. [84], foi apenas na década de 80, à luz dos estudos de Gasperin e Bihan que entendeu-se a

estrutura cristalina do hexaniobato de potássio, a partir de dados de difratometria de raios-X de monocristal do $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ [85].

A partir deste estudo entendeu-se que as lamelas são formadas de octaedros NbO_6 distorcidos que compartilham arestas e vértices [85]. Com célula unitária pertencente ao grupo *Pmnb*, o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (K_4) é um óxido semicondutor formado pelo empilhamento de quatro camadas carregadas negativamente ao longo do eixo b. A Tabela II.6 apresenta os dados estruturais do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ em função do grau de hidratação [84].

Tabela II.6 – Dados estruturais do hexaniobato anidro e hidratado (adaptado [84]).

Composto	$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$		
Nº de moléculas de água	X=0	X=3	X=4,5
Sistema	Ortorrômico	Ortorrômico	Ortorrômico
Grupo Espacial		P22 ₁ 2 ₁ (ou P22 ₁ 2)	P22 ₁ 2 ₁ (ou P22 ₁ 2)
Dimensões da célula Unitária (Å)	$a = 7,58 (\pm 0,20)$ $b = 32,30 (\pm 0,8)$ $c = 6,40 (\pm 0,20)$	$a = 7,58 (\pm 0,01)$ $b = 37,67 (\pm 0,10)$ $c = 6,46 (\pm 0,10)$	$a = 7,82 (\pm 0,01)$ $b = 41,09 (\pm 0,10)$ $c = 6,42 (\pm 0,01)$
Volume da célula Unitária (Å ³)	V = 1567	V = 1910	V = 2063

Os octaedros de $[\text{NbO}_6]$ do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ são classificados em (I) octaedros altamente distorcidos, com ligações Nb-O direcionadas para o interior das lamelas que se assemelham a duplas ligações; e (II) os octaedros levemente distorcidos, em que as ligações Nb-O distorcem-se voltadas para o interior da região lamelar, gerando diferentes propriedades relacionadas à troca iônica e intercalação de moléculas. A diferença entre tais distorções é comprovada pelos dados advindos das diferenças de frequência Raman: 850-1000 cm^{-1} e 500-700 cm^{-1} [86].

A presença de íons potássio entre as camadas é responsável pela manutenção da neutralidade da estrutura e os mesmos podem ser substituídos parcialmente ou totalmente por outros cátions, sem que haja a destruição da região lamelar, ou seja, é um composto que mostra capacidade reativa intracristalina [87,88]. Observa-se (Figura II.10) na representação da região da célula unitária do $K_4Nb_6O_{17}$, ao longo do eixo b , quatro camadas, compostas por uma face superior e uma inferior indicando a existência de duas regiões cristalograficamente distintas [89].

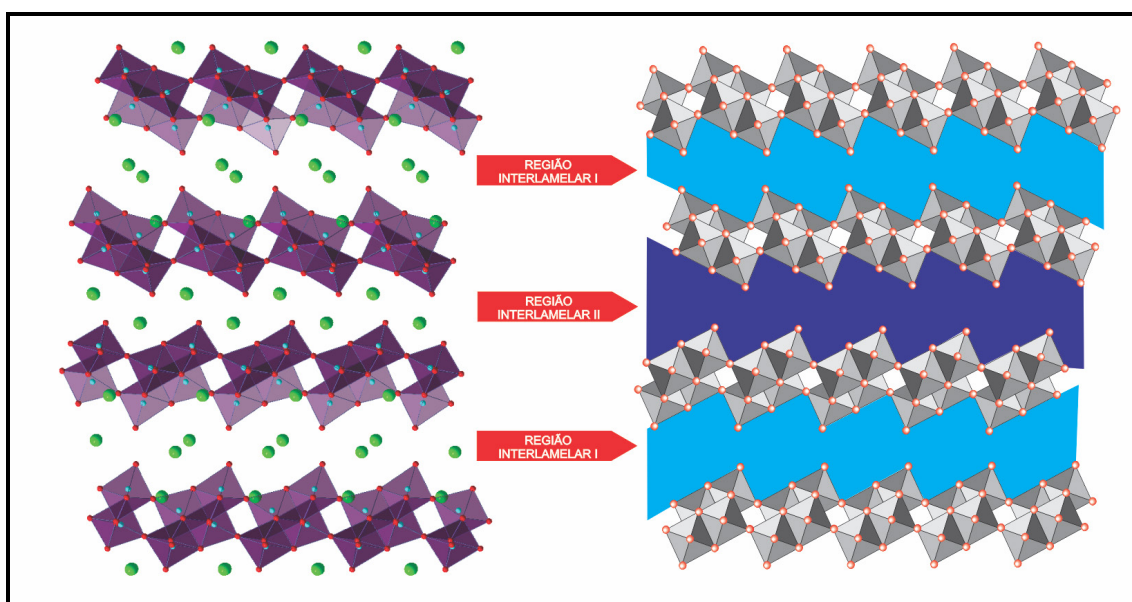


Figura II.10 – Esquema da estrutura hexaniobato potássio ($K_4Nb_6O_{17}$) em camadas mostrando as duas regiões interlamelares diferentes [Adaptado de [88]].

Embora possível, o processo de intercalação é complicado, uma vez que as camadas do hexaniobato de potássio apresentam elevada densidade de carga. Elas se ligam fortemente aos cátions, dificultando a troca iônica, ainda mais quando a substituição for por outro cátion com raio maior [88]. Segundo Shiguihara [86], ao observar as regiões interlamelares, necessita-se de um estudo quanto ao mecanismo de hidratação da região, revelando-se assim

que apenas a região I é hidratada, sendo a região II considerada anidra. Fatores como a umidade relativa do ar e a temperatura às quais as amostras de K4 foram submetidas, influenciam o comportamento das estruturas do mesmo, identificando-se assim duas fases distintas: o hexaniobato com três moléculas de água, fase mais estável, sob temperaturas inferiores a 65 °C e umidade relativa que varia entre 25 e 85 %; e outro material com quatro moléculas e meia ocorrendo em condições onde a umidade relativa ultrapasse 85 %.

Diferentes rotas de síntese são reportadas na literatura para a obtenção deste niobato como o método cerâmico [11,75,90,91] e o Sol-Gel [92]. A Tabela II.7, apresenta os trabalhos, as metodologias de síntese mais disseminadas, e as condições reacionais utilizadas. Como o principal enfoque do presente trabalho está nos métodos hidro/solvotermiais, estes serão mais detalhados (Tabela II.7).

Tabela II.7 - Principais condições experimentais de sínteses do $K_4Nb_6O_{17}$ pelos métodos Hidro/Solvothermal Convencional.

Referências	Solvente	Razão Molar	Condições Reacionais
Liu et al. [51]	Água	2,5:1	T = 180 °C / 96 h T = 450 °C / 2 h
Qu et al. [93]	Água	1,4:1; 1,9:1	T = 180 °C / 72 h
Kong et al. [56]	Etanol	2:1 (excesso de 3,0 e $9,0 \times 10^{-2}$ mol de K)	T = 200 °C / 12 h T = 200°C / 12 h

Liu et al. [51] realizaram a síntese de hexaniobato de potássio lamelar, em condições hidrotermais. Inicialmente, preparou-se uma suspensão de Nb_2O_5 em uma solução de KOH, mantida sob agitação por 1 hora. A mistura foi então colocada em célula de Teflon e inserida numa autoclave de aço inoxidável e submetida a 180 °C por 96 horas. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com água deionizada. Uma nova mistura foi conduzida à autoclave e aquecida a

uma temperatura de 450 °C por 2 h. Os parâmetros de difração de raio-X apresentam o $K_4Nb_6O_{17}$ organizado a longo alcance, o qual foi indexado de acordo com a carta JCPDS 076-0977.

Qu et al. [93] utilizaram o mesmo método hidrotermal variando alguns parâmetros de síntese. Os autores preparam uma suspensão de pentóxido de nióbio em solução de hidróxido de potássio, cuja a concentração não foi informada. A suspensão obtida em seguida foi levada ao sistema de autoclave e aquecida a 180 °C por 72 h. O pó resultante foi lavado repetidas vezes e seco sob incidência de luz infravermelho durante a noite. Os resultados obtidos na difração de raio-X mostram que em concentrações superiores a 0,50 mol L⁻¹ de KOH, correspondendo a uma quantidade 0,93 vezes maior de átomos de Nióbio, propiciam um ambiente extremamente alcalino e suficientemente capaz de dissolver o Nb_2O_5 e transforma-lo em $K_4Nb_6O_{17}$.

Kong et al. [56] sintetizaram o hexaniobato de potássio lamelar em condições solvotermiais, partindo do precursor hexaniobato de Lindquist $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ que foi sintetizado em condições hidrotermais. Inicialmente o íon $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ foi preparado tendo como materiais de partida 5 g pentóxido de nióbio e 30 mL de uma solução a 3,0 mol L⁻¹ de KOH. A suspensão obtida foi tratada a temperatura 230 °C por 2 h. Após o tratamento hidrotermal uma solução límpida foi obtida e com adição de etanol o sal foi precipitado. Em condições solvotérmicas, os autores variaram a relação água/etanol (1/1 e 1/2), a concentração de íons de potássio (0,10 e 0,30 mol L⁻¹) e a temperatura (200 e 230 °C) partindo sempre de 0,5 g do sal. Nestas condições, os autores sempre obtiveram $K_4Nb_6O_{17}$ de acordo com os dados de difração de raio-X.

II.3 – Fotodegradação empregada no tratamento de água e efluentes têxteis.

Uma das formas mais recorrentes de contaminação do meio ambiente se dá por meio de corantes oriundos da indústria têxtil. Esta indústria gera uma elevada quantidade de água residual, que na maioria das vezes, possuem alta carga de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente na forma de corantes. Estes últimos são estáveis e resistentes à biodegradação [94,95]. Tal atividade pode acarretar em uma série de consequências negativas para o solo, o ar e a água [96].

Os corantes têxteis podem ser divididos em dois grupos quanto à origem: corantes naturais (cuja origem é animal ou vegetal) e sintéticos ou artificiais. Os mesmos ainda podem ser classificados de acordo com aplicação ou utilização e pela estrutura química [6].

Os corantes sintéticos apresentam considerável diversidade estrutural (Figura II.11). Em escala industrial os corantes utilizados com mais frequência são do tipo azo, antraquinona, enxofre, indigoide, trifenilmetil (trítílico) e derivados de ftalocianina. Destes, a maioria (60 %) são azo derivados que caracterizam-se pelo grupo ($-N=N-$) ligados a anéis aromáticos. Os corantes reativos possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar uma ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas [97,98].

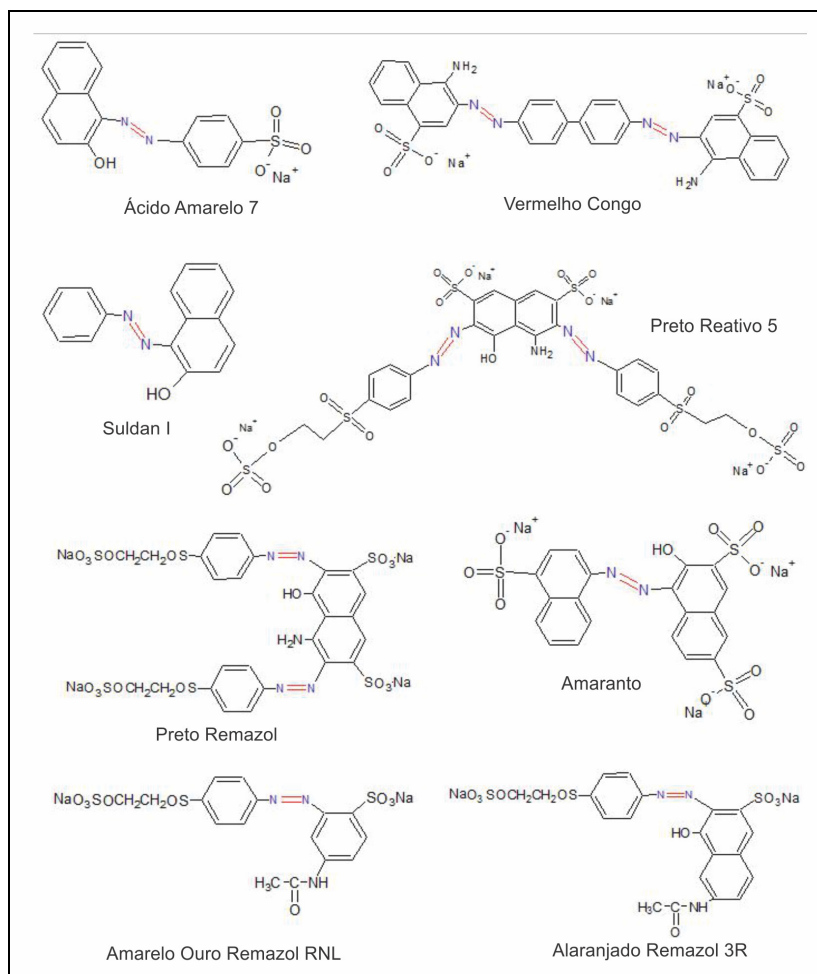


Figura II.11 - A estrutura química dos corantes sintéticos mais utilizados na indústria têxtil [97].

Devido às grandes quantidades de corantes que são liberados no processamento têxtil, é importante que seja estudada a degradação destes corantes em condições (de pH, condutividade, etc.) análogas àquelas dos efluentes que são rejeitados [98].

Observa-se ainda que tecnologias tradicionais voltadas ao tratamento de águas residuais têm-se revelado ineficazes, devido à estabilidade química destes poluentes. Deste modo, uma grande variedade de métodos têm sido desenvolvidas para a remoção de corantes sintéticos em meio aquoso, tecnologias estas que envolvem a adsorção em matrizes orgânicas ou inorgânicas, descoloração por

fotocatálise, e/ou por processos de oxidação, decomposição microbiológica ou enzimática [98].

II.3.1 – Processos oxidativos avançados (POAs)

Cada vez mais, utiliza-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como uma opção no tratamento de efluentes contaminados, destaca-se os processos fotocatalíticos utilizados no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos. Embora apresente algumas peculiaridades, os mecanismos de ação dos POAs no processo de degradação dos contaminantes já são bem conhecidos. Por outro lado, se faz necessário realizar um estudo sobre os processos de síntese dos materiais utilizados nos POAs [99].

Os POAs podem ser classificados em dois grupos: os que envolvem as reações homogêneas usando, por exemplo, Fe^{2+} , H_2O_2 e/ou luz ultravioleta (UV); e os que promovem reações heterogêneas pela recombinação de óxidos fotoativos como TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , e ZnS , com radiação UV [100,101].

A efetividade do processo fotocatalítico heterogêneo, dependerá também da área superficial do semiconductor, que é variável, diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada. Desta forma, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes, pois tais materiais possuem alta área superficial específica, muito embora possam representar um problema a mais na etapa de separação[99]. Por exemplo, Kasuga et al., sintetizou em condições hidrotermais estruturas tubulares da fase anatase de TiO_2 com área superficial de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [102].

Os POA's mostram-se como uma alternativa mais eficiente pra remoção de contaminantes. Estes baseiam-se na produção de radicais extremamente reativos, a exemplo do radical hidroxila

($\cdot OH$), um oxidante forte, não seletivo que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida. Outros radicais livres $OH_2^{\cdot}$ e $O_2^{\cdot-}$ podem estar envolvidos nos processos de degradação, mas estes radicais são menos reativos do que os radicais hidroxila [6,99].

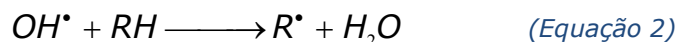
Deste modo, os POAs são alternativas tecnológicas extremamente interessantes para degradar as mais difíceis substâncias orgânicas, mesmo que em baixas concentrações. A oxidação de compostos orgânicos, ainda que seja termodinamicamente favorável, apresenta uma cinética bastante lenta. Por outro lado, os POAs apresentam uma cinética bem mais rápida, pois formam o radical hidroxila ($\cdot OH$) que de acordo com Tabela II.8 apresenta-se com um elevado potencial de oxidação [100,103].

Tabela II.8 - Potencial de oxidação padrão de vários agentes oxidantes [103].

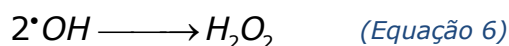
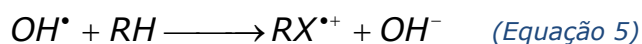
Espécie	Potencial (eV)
F_2	3,0
$\cdot OH$	2,8
O_3	2,1
H_2O_2	1,8
$KMnO_4$	1,7
$HClO$	1,5

O radical hidroxila ($\cdot OH$) oxida compostos orgânicos sobretudo pela abstração de hidrogênio (Equação 2). Essa reação gera radicais orgânicos que podem reagir com o oxigênio molecular para formar o radical peroxil ($RO_2^{\cdot}$) (Equação 3). Este, por sua vez, inicia reações subsequentes de degradação oxidativa, podendo formar subprodutos

ou ser totalmente oxidado, dependendo das condições e substratos a serem degradados [99].



Os radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$) gerados na presença de um substrato orgânico, além da abstração de hidrogênio, podem também reagir por adição eletrofílica (Equação 4), transferência eletrônica (Equação 5). A recombinação radical-radical leva ao término da reação em cadeia (Equação 6).



A fotodegradação de um composto orgânico utilizando semicondutores pode levar à oxidação completa, com a mineralização do composto. Porém, em muitos processos de fotodegradação, não se consegue chegar à oxidação completa, observando-se a formação de subprodutos.

Semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores uma vez que suas estruturas eletrônicas se caracterizam por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. A incidência do fóton com energia $h\nu$ sobre a superfície de um dado semicondutor, com energia de *band-gap* (E_{bg}) inferior à energia do fóton, promove um elétron (e^{-}) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um buraco (h^{+}) na BV. O elétron pode recombinar-se com o buraco e liberar a energia absorvida na forma de calor, na forma de fótons ou

reagir com os receptores e doadores de elétrons, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor [99,104].

II.3.2 – O Processo de Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea baseia-se na ativação de um semicondutor via irradiação luminosa, cuja fonte pode ser natural ou artificial. Uma representação esquemática da fotossensibilização de um semicondutor é apresentado na Figura II.12 [105].

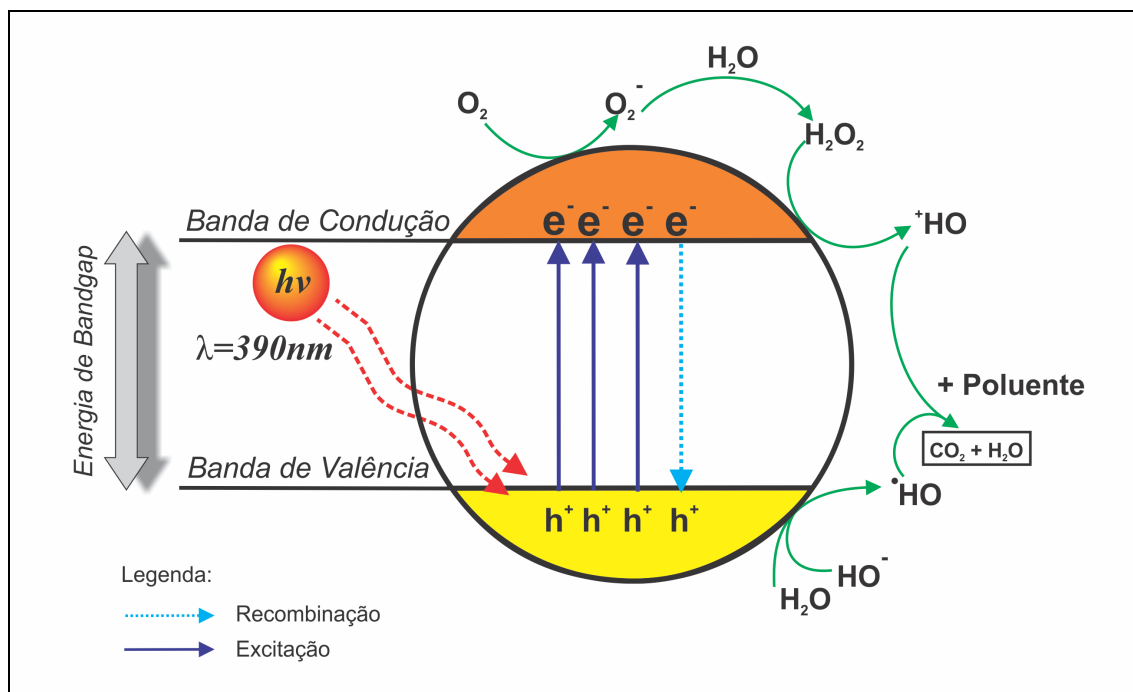
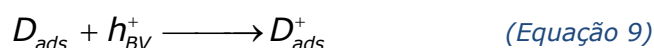
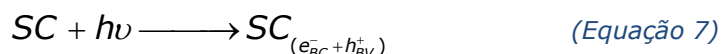


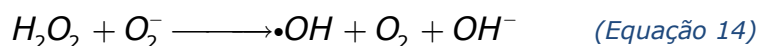
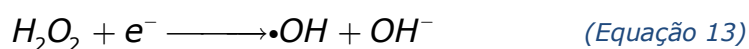
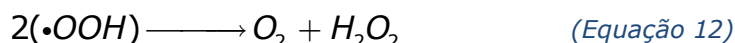
Figura II.12 - Esquema do caminho fotossensibilização sob irradiação Ultra-Violeta [100]

Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor (SC) com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de bandgap (E_{bg}) do semicondutor, um elétron (e^-) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h^+) na banda de valência, como representado esquematicamente na Figura II.12.

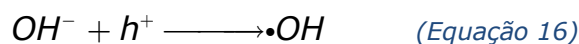
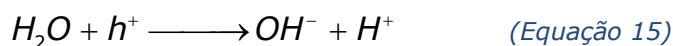
Como consequência da formação dos pares elétrons-buracos (e^- / h^+) o semiconductor adquire propriedade oxi-redutoras. Estes pares podem se recombinar, de forma direta ou indireta por meio de defeitos que ocorrem na superfície, por processos radiativos ou não, sem dar origem a uma reação química (recombinação de cargas). No entanto, a transferência de cargas ocorre quando as cargas fotogeradas migram à superfície e encontram um receptor (R) e um doador de elétrons (D) adsorvidos, como descrito nas Equações 10 a 12 [25].



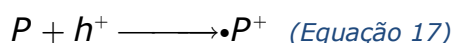
Durante o processo fotocatalítico, diversos intermediários são produzidos, tais como radicais hidroxila, $\bullet O_2^-$ e $HOO\bullet$. Na presença de oxigênio e água (Equação 9), tem-se comumente como receptor de elétrons, o oxigênio. Deste modo, o O_2 é reduzido a um radical aniônico superóxido $\bullet O_2^-$, ou, dependendo do pH, à sua forma protonada, o radical hidropéroxido (Equação 10). Estes radicais podem reagir entre si e formar assim o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , e o radical hidroxila $\bullet OH$ [25].



A reação direta, para a formação do radical $\bullet OH$, é dada pela oxidação dos doadores que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (SC) por um buraco h^+ , como os íons $\bullet OH^-$ ou H_2O .



Os diferentes radicais formados podem reagir com os poluentes promovendo sua mineralização, ou seja produzindo CO_2 e H_2O . Além disso alguns compostos orgânicos são susceptíveis a oxidações diretas promovidas por buracos foto gerados, formando radicais catiônicos $\bullet P^+$ (Equação 17).



Por fim, estes radicais catiônicos podem reagir, por exemplo, com H_2O , O_2 e $\bullet O_2^-$, e formarem assim os produtos finais de oxidação, responsáveis pela descoloração dos corantes. Os radicais formados, nesse processo, podem reagir com os contaminantes orgânicos dependendo da sua estrutura, por diferentes tipos de reações: por adição eletrofílica de radicais, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e reações radical-radical [25].

II.3.3 – Fotocatálise de Corantes Orgânicos Utilizando $KNbO_3$, KNb_3O_8 e $K_4Nb_6O_{17}$.

Wang et al. [14] sintetizaram o $KNbO_3$ nas mais diversas morfologias: $KNbO_3$ -1 (nanobastões), $KNbO_3$ -2 (mistura de cubos e nanobastões), $KNbO_3$ -3 (microcubos) e $KNbO_3$ -4 (nanocubos). Os

niobatos foram aplicados na degradação de diferentes corantes (rodamina B (RHB), bisfenol A (BPA), pentaclorofenol (PCP) e laranja G (OG)) em água e sob irradiação UV. Os autores avaliaram os resultados obtidos nos processos de fotodegradação à luz de três fatores, a morfologia dos materiais, a diferença de band-gap e a área superficial dos mesmos. Muito embora a diferença de gap seja pequena, algo em torno de 0,1-0,2 eV, os resultados são significativamente diferentes, mostrando assim uma forte dependência com a área superficial e a morfologia dos materiais em função da concentração de KOH e quando dopado com nitrogênio.

Jiang [106] sintetizaram nanoestruturas de KN, pelo método hidrotermal, com diferentes morfologias e avaliaram sua atividade fotocatalítica na degradação do corante Rodamina B. Os produtos obtidos pela rota hidrotermal convencional exibiram eficiência fotocatalítica controlada pela morfologia: 89 % (nanocubos) > 71 % (nanofios) > 54 % (nanobastões) > 41 % (nanotorres).

Zhang et al. [18] sintetizaram o triniobato de potássio pelo método do estado sólido e avaliaram o processo de degradação do corante ácido vermelho G. A taxa de degradação fotocatalítica de 10 mg L⁻¹ de ácido vermelho G por KNb₃O₈ (1,0 g L⁻¹) atingiu 100 % sob irradiação UV durante 60 min [18]. Os autores também avaliaram o efeito da concentração de catalisador sob a degradação de 30 mg L⁻¹ de ácido. Quando a concentração do catalisador era cerca de 0,3 e 0,6 g L⁻¹, a taxa de degradação de vermelho ácido sob a irradiação UV durante 120 minutos foi cerca de 81,6 e 97,22 %, respectivamente. Para a concentração do catalisador de 2,0 g L⁻¹, foi obtida a taxa de degradação de 100 %.

Zhang et al. [13] prepararam o KNb₃O₈ pelo método hidrotermal e compararam a degradação fotocatalítica de ácido vermelho G tanto sob ação do P25-TiO₂ bem como pelos catalisadores preparados. A partir dos resultados, creditaram ao

tempo de síntese do material no processo hidrotérmico, como o parâmetro responsável pelo aumento da atividade do catalisador KNb_3O_8 frente o corante degradado. Deste modo, para a amostra na qual a reação hidrotérmica durou cerca de 4 h, a relação de degradação fotocatalítica foi de cerca de 18 %, após 1 h sob luz UV. Quando os tempos de síntese foram prolongados até 18 h e 48 h a razão da degradação de ácido vermelho G pelo catalisador, elevou-se e atingiu valores próximos de 56 % e 80 %, respectivamente. De acordo com os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas, o KNb_3O_8 apenas se forma quando o tempo síntese é superior a 18 h. [13].

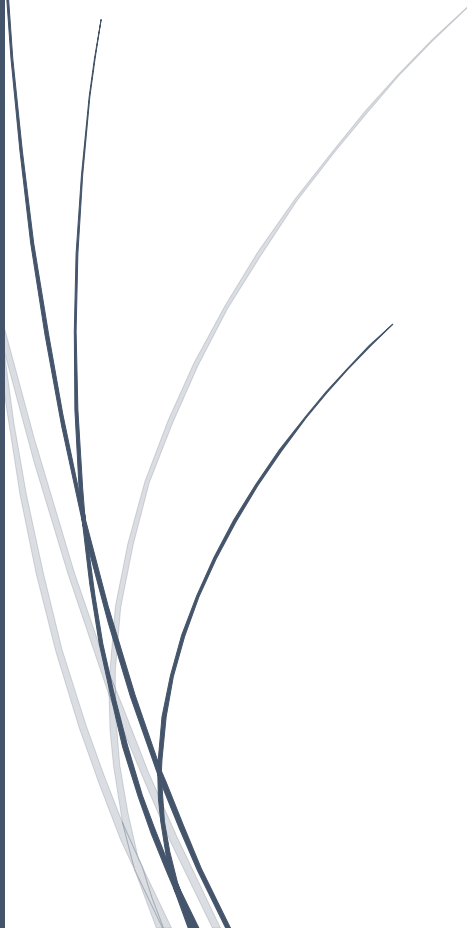
Zhang et al. [107] sintetizaram o hexaniobato de potássio lamelar pelo método hidrotermal e avaliaram a sua atividade catalítica pela fotodegradação do ácido vermelho G (uma solução aquosa de 100 mg L^{-1}), sob irradiação UV e dosagem dos catalisadores de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Com efeito comparativo, também utilizaram o P25- TiO_2 . Os resultados obtidos mostraram o processo de degradação fotocatalítica do ácido vermelho G em função dos diferentes catalisadores preparados, o material obtido a 150°C continha principalmente a fase do Nb_2O_5 e apresentou a menor atividade. Quando a temperatura de reação estava entre 180 e 250°C , todos os fotocatalisadores preparados mostraram elevados resultados de fotocatalise. Posteriormente, avaliaram a atividade catalítica dos fotocatalisadores sintetizados a 200°C e variaram o tempo de síntese. Os fotocatalisadores preparados em 4 e 12 h tiveram atividade superior ao obtido com 24 e 48 h. Os referidos autores inferiram que o aumento do tempo de síntese conduz a um aumento na cristalinidade dos fotocatalisadores, e conseqüentemente à diminuição da atividade fotocatalítica. Por fim, indicaram ainda que o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ obtido pela reação hidrotérmica tem uma atividade muito mais elevada do que o P25- TiO_2 [107].

Zhou et al. [108] avaliaram a atividade catalítica do $K_4Nb_6O_{17}$, sintetizado pelo método hidrotermal, na decomposição de RhB sob irradiação de luz UV (20 W e emissão máxima em 273,5 nm). Prepararam suspensões aquosas de RhB (100 mL; 2×10^{-5} mol L⁻¹) e adicionaram 50 mg do catalisador. Antes da irradiação, as suspensões foram submetidas ao ultrassom durante 10 minutos, e, em seguida, agitadas magneticamente no escuro durante 30 minutos para garantir o equilíbrio de adsorção.

Para efeito de comparação, avaliaram a atividade fotocatalítica de TiO₂-P25 e pós de $K_4Nb_6O_{17}$. Microesferas porosas de $K_4Nb_6O_{17}$ mostraram uma maior atividade fotocatalítica quando comparado aos pós de TiO₂-P25 e $K_4Nb_6O_{17}$, decompondo o corante completamente em 30 min. Sabe-se que a atividade fotocatalítica de um semicondutor pode ser influenciada por muitos fatores, incluindo a estrutura de cristal a curto e a longo alcance, o band gap, a área de superfície específica, além das próprias condições de reação fotocatalítica. Desde modo, a elevada atividade fotocatalítica das microesferas porosas de $K_4Nb_6O_{17}$ foi atribuída principalmente à sua estrutura porosa e área superficial específica elevada. As microesferas apresentaram uma área de superfície de 86,6 m² g⁻¹, enquanto que para o pó $K_4Nb_6O_{17}$ obtido pelo método SSR foi bastante baixa, tipicamente inferior a 1 m² g⁻¹ [108].

Capítulo III

Objetivos



Capítulo III: Objetivos

III.1 - Objetivo Geral

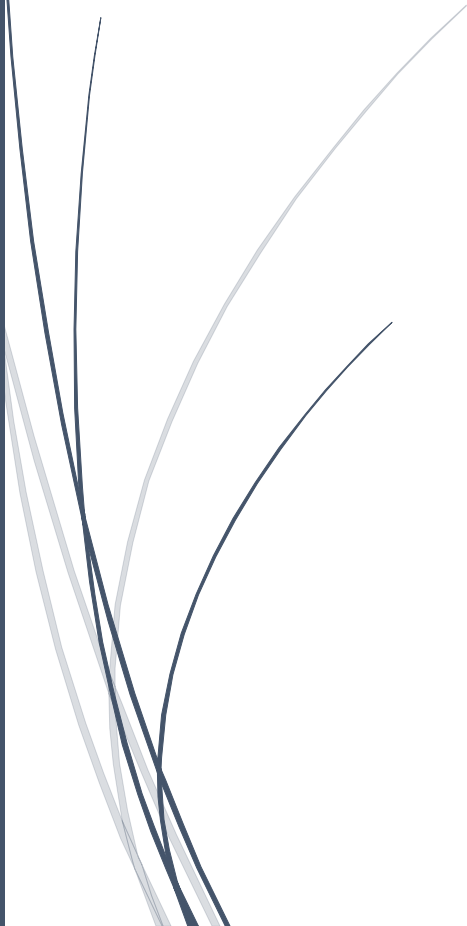
Este trabalho visa à síntese do niobato de potássio (KNbO_3), triniobato de potássio (KNb_3O_8) e hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) por meio do método solvotermal assistido por micro-ondas e estudar sua aplicação na fotodegradação do corante amarelo ouro remazol (RNL).

III.1.1 - Objetivos específicos

- Avaliar a influência das condições de síntese na obtenção das diferentes estruturas do niobato de potássio, pelo método SMO, determinando as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos.
- Realizar a fotodegradação do corante amarelo ouro remazol (RNL), correlacionando com as propriedades dos diferentes niobatos de potássio.

Capítulo IV

Metodologia



Capítulo IV: Metodologia

IV.1 – Reagentes e Equipamentos utilizados na síntese

A Tabela IV.9 apresenta os reagentes e equipamentos que foram utilizados na síntese dos diferentes niobatos estudados.

Tabela IV.9 - Reagentes e equipamentos utilizados na síntese dos Niobatos.

Reagente	Pureza/Fabricante
Ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Comercial/CBMM
Hidróxido de Potássio (KOH)	85,0%/FMaia
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	99,3%/FMaia
Ácido Acético Glacial (CH_3COOH)	100%(PA)/Química Moderna
Corante Remazol Amarelo Ouro (RNL)	Dystar
Nome do Equipamento	Modelo/Fabricante
Equipamento Emissor de Micro-ondas	RMW-1 Hidrothermal / IS-TEC
Centrífuga (5000 RPM/XRCF 4170/25°C)	Himac CF 5RX / HITACHI

IV.2 – Síntese solvothermal assistida por micro-ondas (SMO)

A Figura IV.13 apresenta uma representação esquemática do sistema de micro-ondas utilizado.

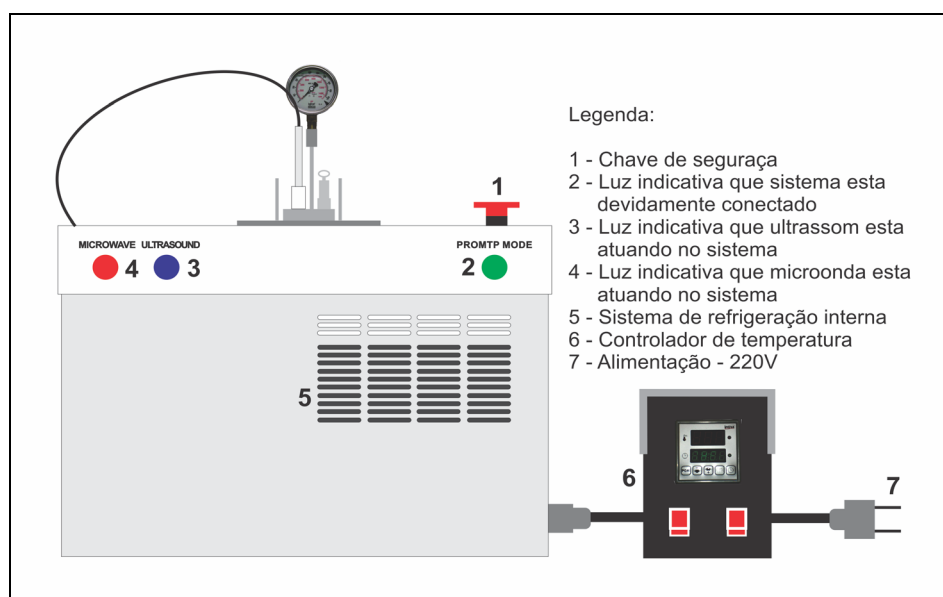


Figura IV.13 - Representação do equipamento de micro-ondas.

Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizado pelo Método Solvothermal Assistido por Micro-ondas.

Duarte, T. M.

O equipamento utilizado trabalha com pressão autógena, sendo recomendado pelo fabricante o limite máximo de 12 Kgf cm⁻² de pressão interna. Além disso, o sistema de controle de temperatura não permite que se trabalhe com temperaturas superiores a 165 °C. Estas limitações foram responsáveis por um estudo prévio para determinação das melhores condições reacionais para produção de niobatos, através do método hidro/solvotermal assistido por micro-ondas. A literatura reporta uma série de trabalhos que utilizam temperaturas superiores a 150 °C em sistemas hidro/solvotermais convencionais para obtenção do KNbO₃ [8,49–51,53–56,59], KNb₃O₈ [13,51,56,69] e K₄Nb₆O₁₇ [51,56,93]. Assim sendo, foram avaliadas as condições que mais se aproximaram dos limites recomendados pelo fabricante.

Nesta avaliação preliminar, foram identificados 5 parâmetros que poderiam influenciar o processo de síntese, a saber: temperatura, pressão, tempo de reação, razão molar K/Nb e pH da solução. Para diminuir a quantidade de testes realizados alguns parâmetros não foram variados, como a temperatura e a pressão, devido a limitações do equipamento. A Tabela IV.10 apresenta os parâmetros mantidos constantes e os respectivos valores adotados em todas as sínteses.

Tabela IV.10 - Parâmetros reacionais mantidos constantes em todas as sínteses.

Parâmetro	Valores adotados em todas as sínteses
Temperatura de reação	150 °C
Mols de ácido níobico	5.96x10 ⁻³ mol
Volume de suspensão	70 mL

A razão molar K/Nb foi alterada pela modificação da concentração da solução de KOH utilizada na preparação da suspensão reacional. A pressão reacional, por ser autógena, não foi

controlada. A solução encontrada foi comparar reações em sistema hidrotermal com sistemas solvotermiais, usando diferentes valores de razão etanol/água e observando-se os valores de pressão alcançados. Concluiu-se que utilizando uma razão em volume de 1:1 de etanol/água alcançava-se os maiores valores de pressão para a temperatura de 150 °C. Assim adotou-se esta razão de solventes em um sistema solvotermal.

O primeiro parâmetro avaliado foi o tempo de reação. A Tabela IV.11 apresenta o conjunto de tempos de síntese utilizadas, a concentração de hidróxido de potássio utilizada e os nomes das amostras encontradas em cada tempo.

Tabela IV.11 - Tabela de tempos de reação e nome das amostras sintetizadas em pH 14.

Tempo	Nome da Amostra
1 minuto	M50_1min
15 minutos	M50_15min
30 minutos	M50_30min
45 minutos	M50_45min
60 minutos	M50_60min
120 minutos	M50_120min

O segundo parâmetro avaliado foi a razão K/Nb, através da variação da concentração da solução de KOH. A Tabela IV.12 apresenta as diferentes concentrações de KOH utilizadas, as razões K/Nb correspondentes e o nome das amostras.

Tabela IV.12 - Tabela de concentrações da solução de KOH e nome das diversas amostras sintetizadas.

Concentração de KOH	Nome da Amostra	Razão Molar K/Nb
0,1 mol.L ⁻¹	MS10_45min	1,3:1
0,2 mol.L ⁻¹	MS20_45min	2,63:1
0,3 mol.L ⁻¹	MS30_45min	3,95:1
0,4 mol.L ⁻¹	MS40_45min	5,27:1
0,5 mol.L ⁻¹	MS50_45min	6,59:1

O último parâmetro estudado, nesta etapa do trabalho, foi o pH da solução. Para tal, o mesmo foi ajustado com ácido acético glacial. A Tabela IV.13 apresenta os valores de pH utilizados e as respectivas amostras sintetizadas.

Tabela IV.13 - Tabela de valores de pH e nome das amostras sintetizadas.

pH	Nome da Amostra
6	M50_45min_pH6
8	M50_45min_pH8

Após a síntese as amostras foram calcinadas a 650 °C, com taxa de 5 °C min⁻¹ pelo tempo de 120 min. Após esta etapa as amostras foram, lavadas com água destilada e secas, para então serem caracterizadas.

A síntese hidro/solvotermal de niobatos passa obrigatoriamente pela formação do hexaniobato de Lindquist [Nb₆O₁₉]⁸⁻, conforme relatado na literatura [50,109–112]. Este íon apresenta-se muito solúvel em água e parcialmente solúvel em misturas etanol/água [50,109,113–115].

IV.3 – Técnicas de Caracterização

IV.3.1 – Difração de raios-X (DRX)

Todas as amostras obtidas foram submetidas à análise por difração de raios-X, por meio do difratômetro XRD 6000 – Shimadzu. A variação angular (2θ) foi de 3 a 60° com as seguintes condições: velocidade = 2,00 ° min⁻¹, passo = 0,02 °, tubo de raios-X de cobre (Cu), com filtro de níquel, Voltagem = 40 kV, Corrente = 30,0 mA.

Os parâmetros de rede experimentais foram calculados usando-se o software *REDE 93* (desenvolvido na UNESP – Araraquara, São

Paulo) [116]. A partir dos parâmetros de rede calculados determinou-se o volume da célula unitária ortorrômbica (Eq.20). A desordem a longo alcance do material foi avaliada a partir dos cálculos de largura a meia altura do pico (h k l) (*FWHM* – full width at half maximum). Os dados foram obtidos utilizando-se gaussianas dos picos dos difratogramas de raio-X, de acordo com o plano mais definido para cada material obtido. Empregando-se a equação de Scherrer (Eq. 18) calculou-se o tamanho dos cristalitos e a partir dos parâmetros de rede calculado determinou-se o volume da célula unitária ortorrômbica (Eq. 19).

$$TC = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{Equação 18})$$

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad (\text{Equação 19})$$

Onde:

TC = tamanho do cristalito

λ = comprimento de onda ($\lambda = 1,54060$ nm)

θ = ângulo de difração de Bragg

B = largura a meia altura corrigida

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

B_p = é a largura a meia altura do pico (h k l) do silício (padrão)

e:

$$V = a.b.c \quad (\text{Equação 20})$$

Onde:

V = volume da célula ($\text{\AA}^3$)

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

IV.3.2 – Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

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

Baseada nas propriedades de emissão e absorção de energia eletromagnética em uma determinada região do espectro eletromagnético, a espectroscopia de infravermelho torna-se uma técnica complementar à espectroscopia Raman sendo que ambas referem-se aos modos de vibração molecular [117].

IV.3.3 – Espectroscopia Raman

Esta análise teve o intuito de identificar e analisar os modos vibracionais, avaliando-se a organização dos materiais sintetizados a curto alcance. Utilizou-se o espectrômetro micro-Raman LabRAM Horiba Jobin-Yvon, utilizando laser de argônio (514,5 nm e 7 mW) como fonte de excitação. O equipamento possui ainda um microscópio Olympus BX41 TM sendo as análises realizadas à temperatura ambiente.

IV.3.4 – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Analisou-se as amostras em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2550, com modo de refletância (ISR - Acessório de Integração Esférica), utilizando sulfato de bário como branco. O campo de análise no modo contínuo foi para comprimentos de onda (λ) de 190 a 900 nm. O gap das amostras foi calculado baseando-se no modelo de Wood e Tauc (1972) [118]. Já para as análises de absorbância das soluções de remazol, utilizou-se o modo transmitância, com acessório para análise de líquidos, tubos de quartzo e o branco foi água destilada.

IV.3.5 – Medidas de adsorção/dessorção de N₂ para determinação de área superficial.

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 523 K pelo tempo de 120 min em um equipamento Belprep II, da BEL Japan Inc, com o intuito de eliminar-se as impurezas adsorvidas na superfície do material, sob fluxo de N₂ (g). As amostras foram analisadas em um equipamento BELSORP II, da BEL Japan Inc. a 77 K, com isothermas de nitrogênio.

Utilizou-se o método de Brunauer, Emmett, e Teller (BET) [119] para calcular-se área superficial (Equação 21) do material sintetizado.

A regressão linear foi feita por meio do gráfico de $\frac{1}{v} \left[\left(\frac{p}{p_0} \right) - 1 \right]$ versus

$\left(\frac{p}{p_0} \right)$ considerando a equação de BET [120].

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{p}{p_0} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{Equação 21})$$

Onde:

$\left(\frac{p}{p_0} \right)$ - 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.

Todos os dados relacionados à morfologia dos materiais foram obtido a partir do método BJH [121] – dessorção de volume de poros, distribuição de tamanho de poros, diâmetro médio de poros.

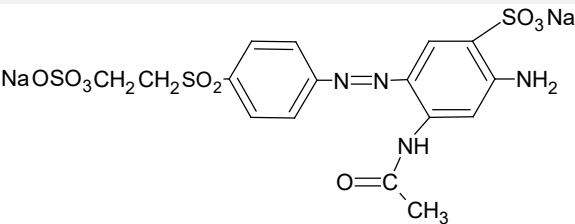
IV.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

As caracterizações por MEV-EC foram realizadas para o estudo da morfologia das partículas. A preparação das amostras foi feita dispersando uma pequena quantidade do material em álcool isopropílico, utilizando ultrassom por cerca de 15 min. Uma gota foi colocada sobre substrato de silício, que foi colado sobre o porta-amostras. As medidas foram realizadas utilizando um microscópio FEG-VP, da Zeiss Supra 35, no CMDMC/LIEC/UFSCar.

IV.4 - Teste fotocatalítico

Consta na Tabela IV.14, informações a respeito do corante selecionado para os testes fotocatalíticos, o Remazol Amarelo Ouro RNL.

Tabela IV.14 - Informações sobre o corante RNL.

Características	RNL
<i>Fórmula Molecular</i>	$C_{16}H_{16}N_4O_{10}S_3 \cdot 2Na$
<i>Peso Molecular(g/mol)</i>	290
<i>Comprimento de Onda (λ_{max} – nm)</i>	411
<i>pK_a</i>	3; 3,5; 6
<i>Fórmula Estrutural</i>	

A partir da solução estoque com concentração de 100 mg L⁻¹, preparou-se a solução de corante na concentração de 10 mg L⁻¹, cujo pH é 6. Para cada um dos ensaios de fotodegradação foram utilizadas alíquotas de 15 mL do corante RNL em placas de Petri. Posteriormente foram pesados 10 mg dos respectivos catalisadores: KNbO₃, KNb₃O₈ e K₄Nb₆O₁₇, colocados nas placas de Petri e levados ao reator de fotocatalise, onde foram expostos à radiação UV pelos tempos de 2 e 4 h. Todos os testes realizados foram feitos em triplicata, a fim de verificar a reprodutibilidade do processo de degradação do corante. Ao fim dos testes, realizou-se a centrifugação das amostras pelo tempo de trinta minutos, sob rotação de 5000 rpm (RCF de 4,170 xg), em temperatura ambiente. Cuidadosamente, os sobrenadantes foram filtrados, utilizando filtro quantitativo de faixa preta (12,5 µm).

O processo de descoloração das soluções foi monitorado através do comprimento de onda correspondente à máxima absorção do remazol na região do visível, ou seja, a medida da absorbância em 411 nm. O grau de descoloração da solução de RNL foi calculado por meio da equação 22.

$$D(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (\text{Equação 22})$$

Onde:

$D(\%)$ - Percentual de descoloração

C_i - Concentração inicial do corante (mg L^{-1});

C_f - Concentração final do corante (mg L^{-1}).

O esquema do sistema reacional utilizado na fotocatalise do corante RNL é exposto na Figura IV.14. Confeccionado em madeira, o fotoreator apresenta as seguintes dimensões: 10 cm (altura) x 20 cm (largura) x 100 cm (comprimento). Em seu interior, o sistema foi forrado com tecido tipo "TNT" preto, com o intuito de minimizar os efeitos de dispersão da radiação no interior do sistema. O reator é equipado com uma lâmpada de mercúrio UVC SuperNiko ($\lambda = 254 \text{ nm} \approx 4,9 \text{ eV}$), modelo ZG-30T8, localizada na parte superior do reator.

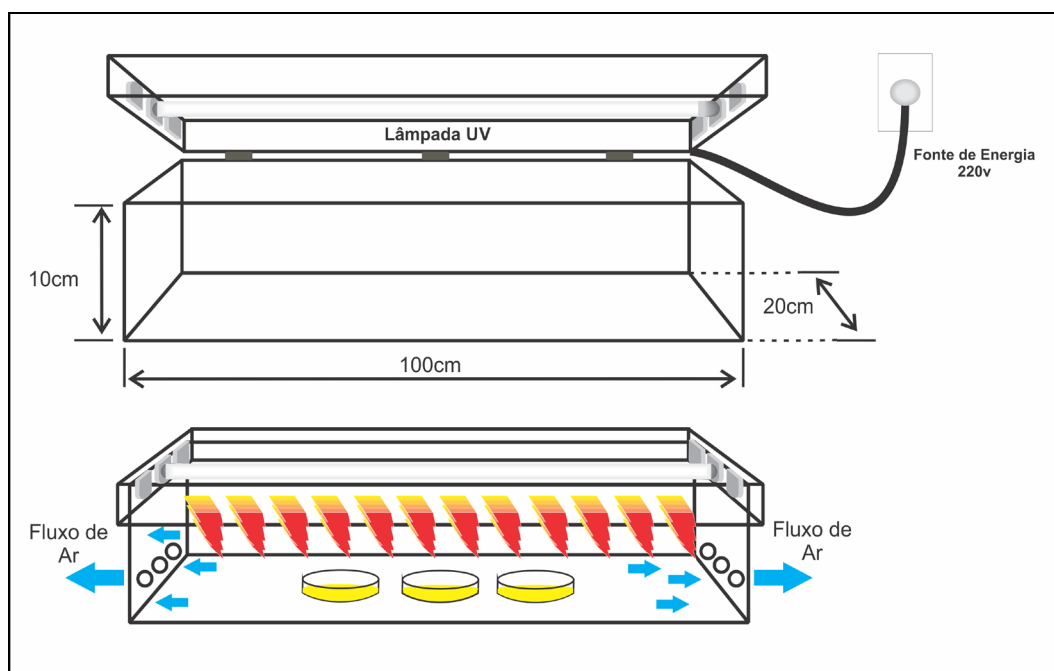
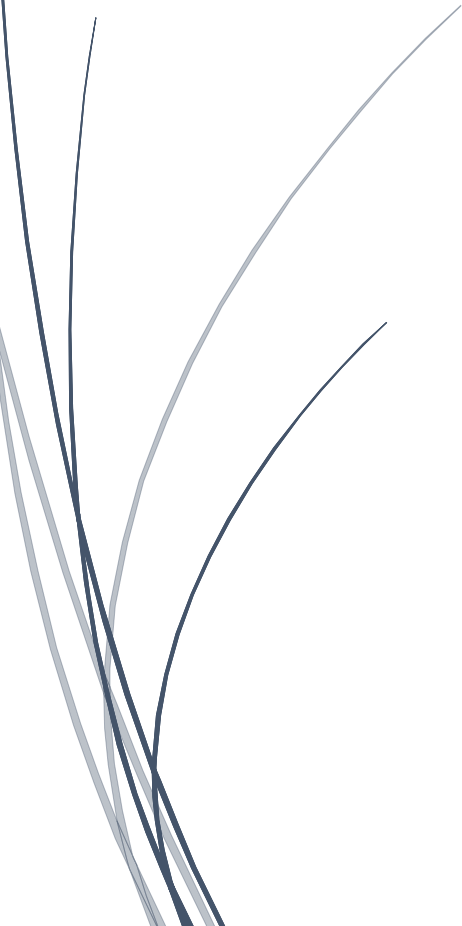


Figura IV.14 – Ilustração do fotoreator.

Capítulo V

Resultados e Discussão



Capítulo V: Resultados e Discussão

V.1 – Otimização das condições de síntese

V.1.1 – Estudo do tempo de reação

Os difratogramas de raios-X dos materiais sintetizados entre os tempos de 1 a 120 minutos, na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH são apresentados na Figura V.15. Percebe-se que todos os pós obtidos apresentaram organização a longo alcance. Os resultados são compatíveis com aqueles obtidos por Santos et al. [50], que relatam a síntese do $\text{K}_6\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, conhecido como sal de Lindquist, em condições hidrotermais.

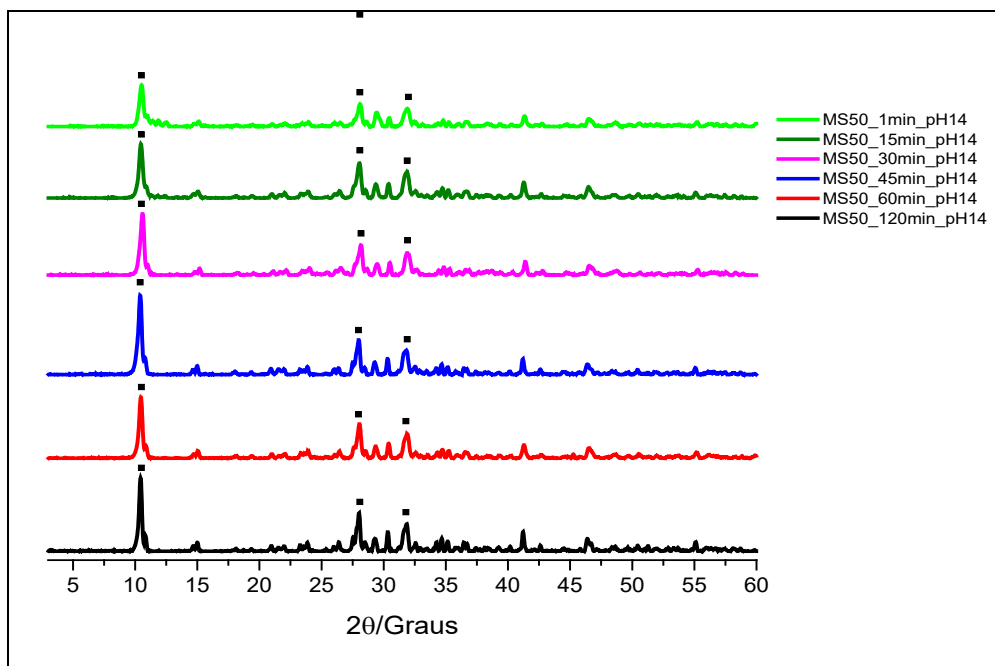


Figura V.15 - Difratogramas de Raios-X das amostras sintetizadas com diferentes tempos de reação solvotermal assistida por micro-ondas, onde destacou-se os planos mais intensos (*).

A partir da Figura V.15 destaca-se os três principais picos do $K_6H_2Nb_6O_{19} \cdot 13H_2O$, gerando-se a Tabela V.15, em que são apresentados os dados da difração de raios-X, como os valores de 2θ e a largura a meia altura do pico mais intenso. A partir dos dados oriundos da Tabela V.15, observa-se que a síntese realizada por 45 minutos apresenta picos mais definidos, intensos e com maior intensidade relativa, com um tempo de síntese não tão elevado.

Tabela V.15 - Parâmetros obtidos a partir da difração de raios-x

Nome da Amostra	2Theta (graus)	FWHM (graus)	Cristalinidade Relativa	Intensidade (Counts)
M50_1min	10,59	0,38	52%	450
M50_15min	10,56	0,36	68%	586
M50_30min	10,66	0,36	77%	666
M50_45min	10,49	0,33	100%	860
M50_60min	10,54	0,31	77%	663
M50_120min	10,52	0,27	92%	796

Estes resultados são diferentes dos obtidos por Nyman et al. [109], que relataram a possibilidade de síntese do íon $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, somente em temperaturas superiores a 150 °C.

Os espectros na região do infravermelho dos sais de Lindquist sintetizados nos tempos de 1, 15, 30, 45, 60 e 120 min são apresentados na Figura V.16(a). Nesta sequência, ficam evidenciadas bandas adsorção de pela presença de água absorvida (3390 e 1641 cm^{-1}) e CO_2 (1390 cm^{-1}) na superfície do material, bem como bandas referentes às vibrações das ligações na estrutura cristalina dos niobatos (entre 400 e 1000 cm^{-1}). Na Figura V.16(b) por sua vez, é apresentado o espectro de infravermelho do material sintetizado para o tempo 45 minutos, destacando-se os principais modos vibracionais relacionados com a ligação Nb – O.

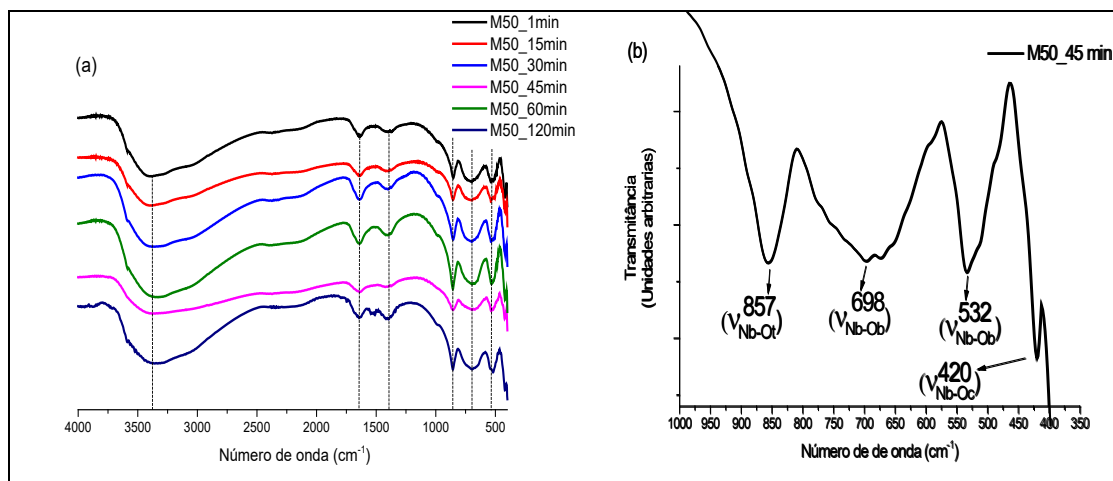


Figura V.16 - Espectros vibracionais na região do infravermelho de sal de Lindquist sintetizados em diferentes tempos.

Os resultados destacados na Figura V.16(b) estão em boa concordância com os resultados encontrados na literatura, de modo que os quatro modos vibracionais são de simetria Oh [50,122–124].

É interessante destacar o trabalho desenvolvido por Rocchiccioli-Deltcheff et al. [125]. O íon de Lindquist é caracterizado por unidades $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, que por sua vez são formadas por seis octaedros $[\text{NbO}_6]$ que compartilham arestas, como mostra a Figura V.17. Os 19 átomos de oxigênios, presentes na estrutura, são classificados em três famílias:

- 1 átomo central, (O_c), comum aos seis octaedros;
- 12 átomos de pontes, (O_b), comum aos dois octaedros;
- 6 átomos terminais, nota-se (O_t), ligados a um único átomo metálico.

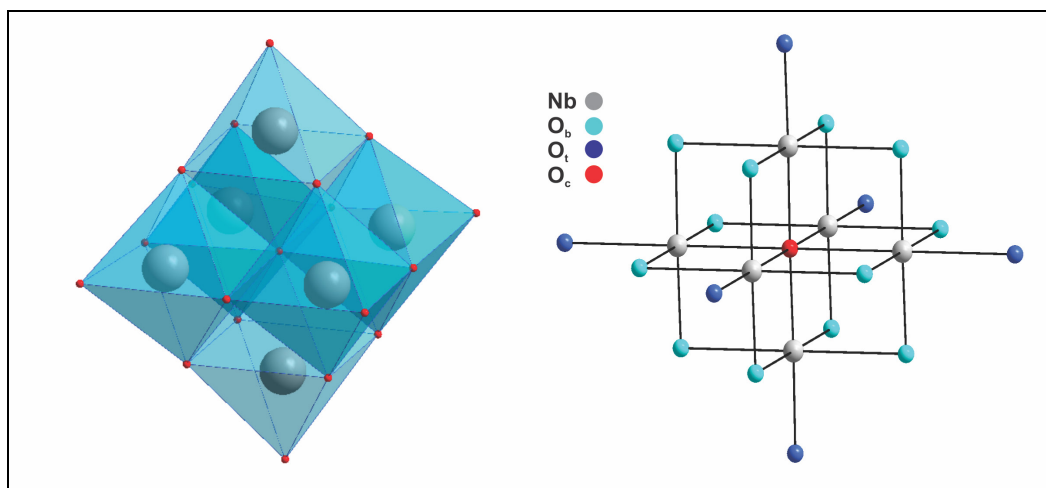


Figura V.17 - Estrutura Idealizada do íon hexaniobato

Os modos vibracionais relacionados às principais ligações Nb – O são apresentados na Tabela V.16 [125].

Tabela V.16 - Modos vibracionais no espectro de infravermelho, das ligações Nb-O no íon de Lindquist [7,125,126].

Modo vibracional	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade
νNb-O _t	860	Muito forte
νNb-Ob	700	Muito forte
νNb-Ob	532	Forte
νNb-O _c	420	Forte
δOb-Nb-O _t	320	Fraco
δOb-Nb-Ob	225	Fraco

O espectro Raman do sal de Lindquist apresentou organização a curto alcance e bandas que correspondem ao sistema de octaedros (Figura V.18). Estes são classificados como vibrações pertencentes ao Nb – O_t e Nb – O_b – Nb, presente em duas regiões do espectro: Nb – O_t > 800 cm⁻¹ e 400 < Nb – O_b – Nb < 750 cm⁻¹, respectivamente [83,113]. As bandas compreendidas no intervalo de 100-300 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações transversais K⁺ e Nb⁵⁺ [83]. De acordo com Santos et al. [50], ânions H_xNb₆O₁₉^{(8-x)-}, x=0-3 são

observados em soluções aquosas com o pH compreendido entre 8,5 e 14.

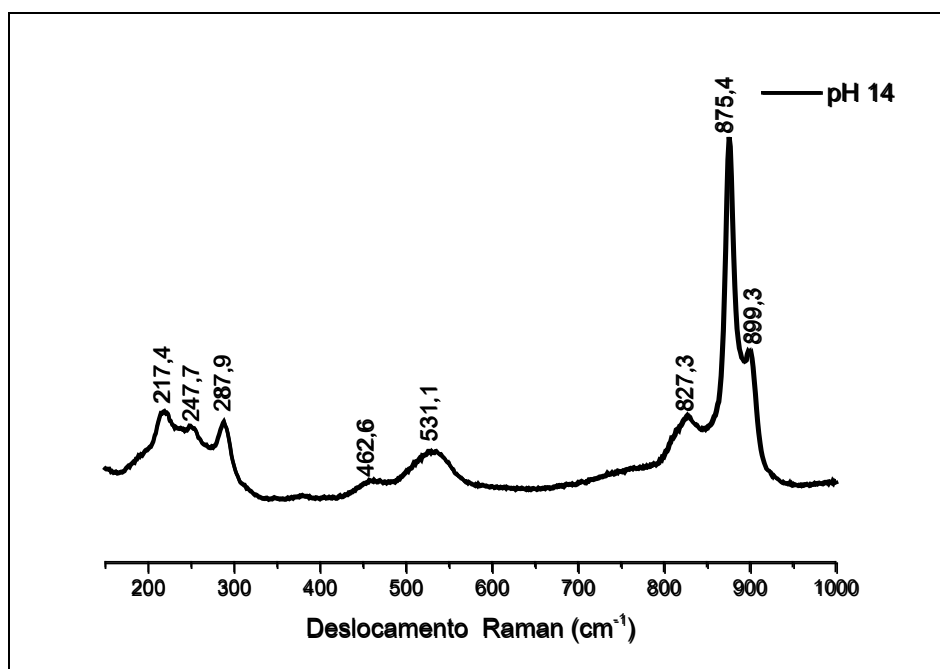


Figura V.18 - O espectro Raman do sal de Lindqvist

Os dados obtidos a partir das caracterizações a curto e longo alcance, portanto, confirmam a formação do sal de Lindqvist. Esse resultado pode ser comparado ao trabalho de Kong et al. [56], que sintetizaram o sal de Lindqvist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, o qual foi utilizado como precursor na síntese de vários niobatos de potássio sob condições solvotermais convencionais.

O íon Lindqvist quando submetido a aquecimento forma a estrutura ortorrômbica do KNbO_3 (Eq. 23) [50].



De forma semelhante, Santos et al. [50] indicaram que ao calcinar o $\text{K}_6\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ a 800 °C obtiveram a fase KNbO_3 , como representado pela equação 23.

Desse modo, as amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo foram submetidas a calcinações a 650 °C, obtendo-se os resultados apresentados na Figura V.19. As amostras foram indexadas como o niobato de potássio, KNbO_3 , ortorrômbico de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 00-032-0822. Observa-se a presença de fase secundária desconhecida, mas em baixa concentração.

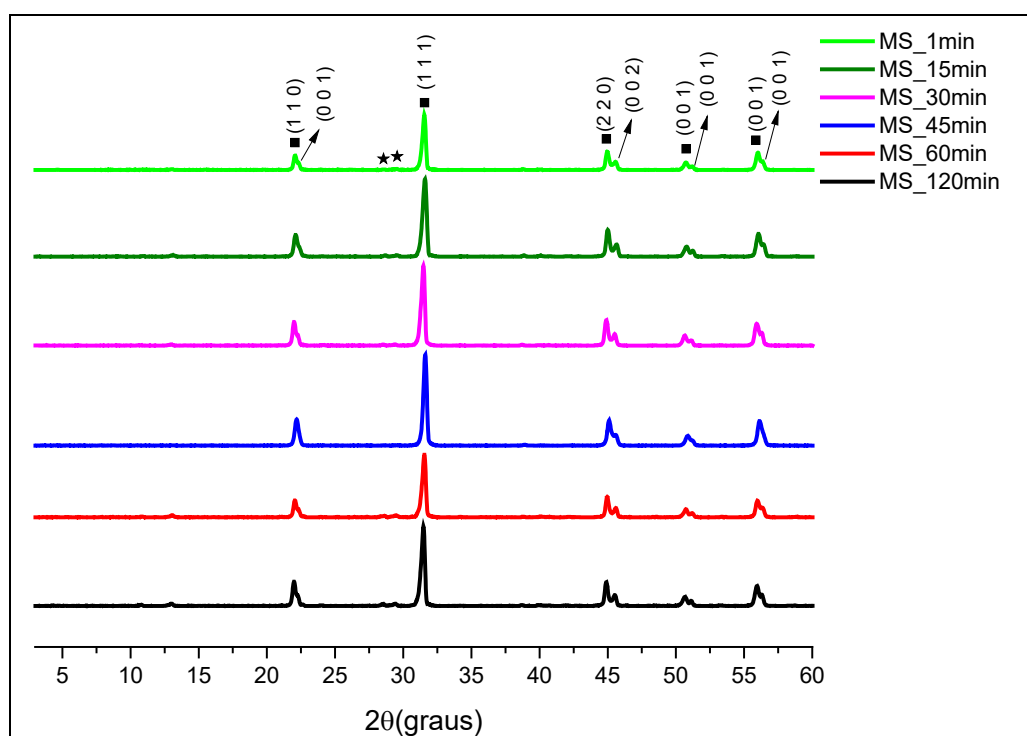


Figura V.19 - Difratoograma das amostras do íon de Lindquist calcinadas a 650 °C.
 ■ - KNbO_3 (Carta JCPDS 00-032-0822) ★ - Fase Desconhecida.

Tabela V.17 - Parâmetros obtidos a partir da difração de raios-x realizadas para as amostras de KNbO_3 plano (1 1 1).

Nome da Amostra	2Theta (graus)	FWHM (graus)	Cristalinidade Relativa	Intensidade (Counts)
M50_1min	31,57	0,30	61%	1349
M50_15min	31,61	0,35	85%	1834
M50_30min	31,49	0,31	88%	1949
M50_45min	31,64	0,30	100%	2220
M50_60min	31,64	0,30	69%	1529
M50_120min	31,49	0,31	88%	1943

Ao analisar os difratogramas da Figura V.19, observa-se que todos os materiais calcinados a 650 °C apresentaram nitidamente organização a longo alcance, de acordo com os dados de FWHM (Tabela V.17). Selecionou-se a amostra sintetizada por 45 minutos e calcinada a 650°C por apresentar planos bem definidos e por apresentar considerável cristalinidade, e um espectro livre de fase secundária, a um tempo de síntese não tão longo.

V.1.1.2 – Estudo da concentração da solução aquosa de hidróxido de potássio no sistema solvothermal

A Figura V.20 apresenta os difratogramas das amostras obtidas a partir da variação da concentração de íons K^+ no meio reacional.

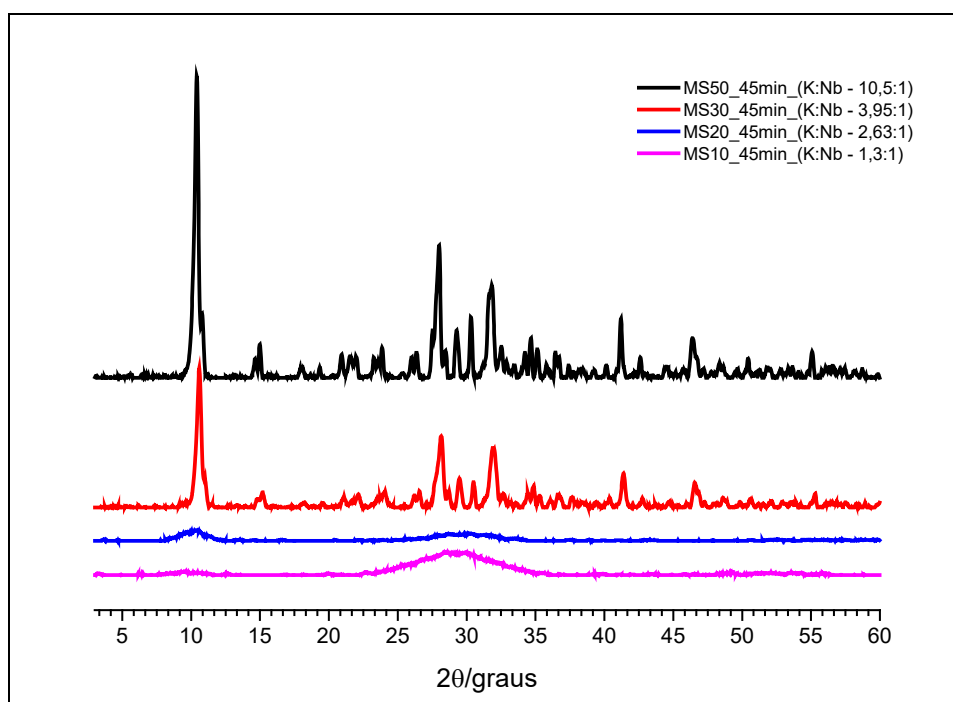


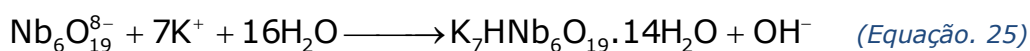
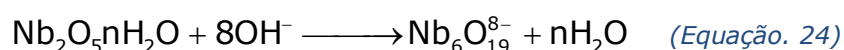
Figura V.20 – Difratogramas de raios-X das amostras obtidas variando-se a concentração de íons K^+ em solução.

A variação da concentração de íons potássio no meio reacional é um fator relevante, já que, aumentando-se a disponibilidade destes

íons em solução, observa-se o favorecimento da formação do sal de Lindquist conforme indicado pelos picos em 10, 28 e 32°.

Kong et al. [56], trabalhando sob condições solvotermais, observar, com o aumento da concentração da solução de hidróxido de potássio, a formação do íon precursor $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ e posteriormente de diferentes niobatos de potássio, a saber, KNbO_3 , KNb_3O_8 , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A formação do $\text{K}_{8-x}\text{H}_x[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se deve à alta solubilidade do hidróxido de potássio em água, que se transforma em uma solução rica em íons K^+ e OH^- , o que torna-se a força motriz para a formação do sal [109,127]. A formação do íon $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ e do respectivo sal é proposta nas equações 24 e 25 [127]:



Segundo WU et al. [127] não se faz necessário trabalhar com soluções extremamente alcalinas para a obtenção do sal de Lindquist. Se existe uma quantidade considerável de íons OH^- presentes na solução precursora, o processo de dissolução do Nb_2O_5 se dá de forma lenta, uma vez que os íons OH^- são adsorvidos na superfície do mesmo, devido a uma afinidade entre as ligações de $\text{Nb}=\text{O}$ e $\text{O}-\text{H}$. Deste modo, forma-se $\text{Nb}=\text{O} \cdots \text{OH} \cdots \text{O}=\text{Nb}$ sob condições hidrotermais, com uma cadeia de hidróxido de Nb, correspondendo a um esqueleto polimérico de átomos de Nb ligados a átomos de O, induzindo-se a formação do íon $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, conforme mostra a Equação 25.

V.1.1.3 – Estudo da variação de pH por acidificação do meio

Na Figura V.21, são apresentados os difratogramas das amostras obtidas pelo processo solvotermal, na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de íons K^+ e tempo de 45 minutos que foram acidificadas até atingir-se os valores de pH 6 e 8.

O processo de controle do pH deu-se no instante da preparação da suspensão relativa à mistura $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$, antes da solvotermalização. Quando submetido à síntese solvotermal, o sistema apresentou pressão autógena entre 10 e $11,5 \text{ Kg cm}^{-2}$.

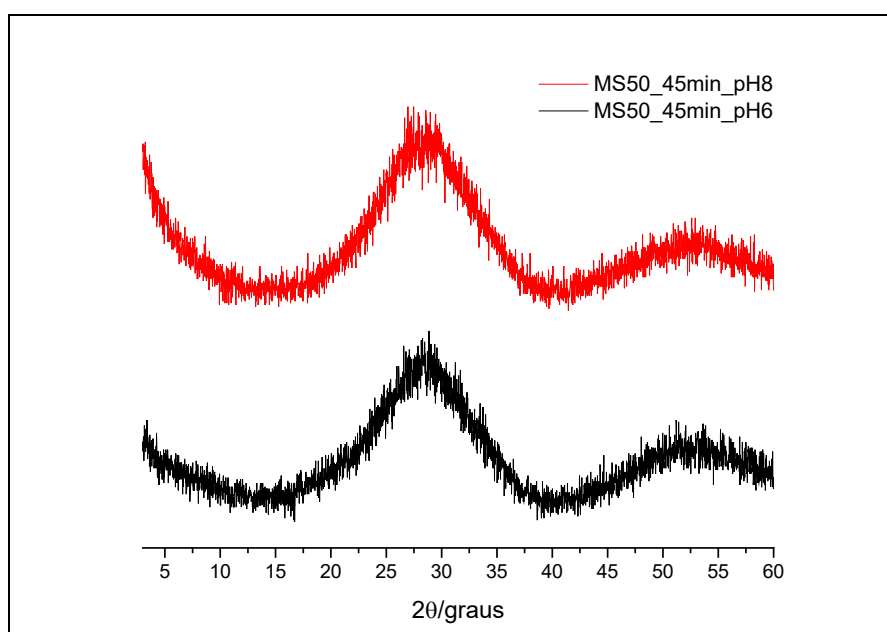


Figura V.21 – Difratograma de raio-X do material obtido na SMO nos pH6 e pH8.

Conclui-se que, embora sintetizado em condições já otimizadas e estudadas até o presente momento, o processo de acidificação do meio reacional, tanto para os valores de pH 6 e 8, levou à formação de um material com baixa organização a longo alcance, conforme apresentado na Figura V.18 [56].

Como reportado na literatura, a obtenção de niobatos de potássio pode ser alcançada a partir da calcinação de um material

precursor [50]. Assim, estes materiais foram submetidos à calcinação nas seguintes condições: temperatura de 650 °C/120 min e taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Os resultados da difração de raios-X dos materiais são apresentados na Figura V.22.

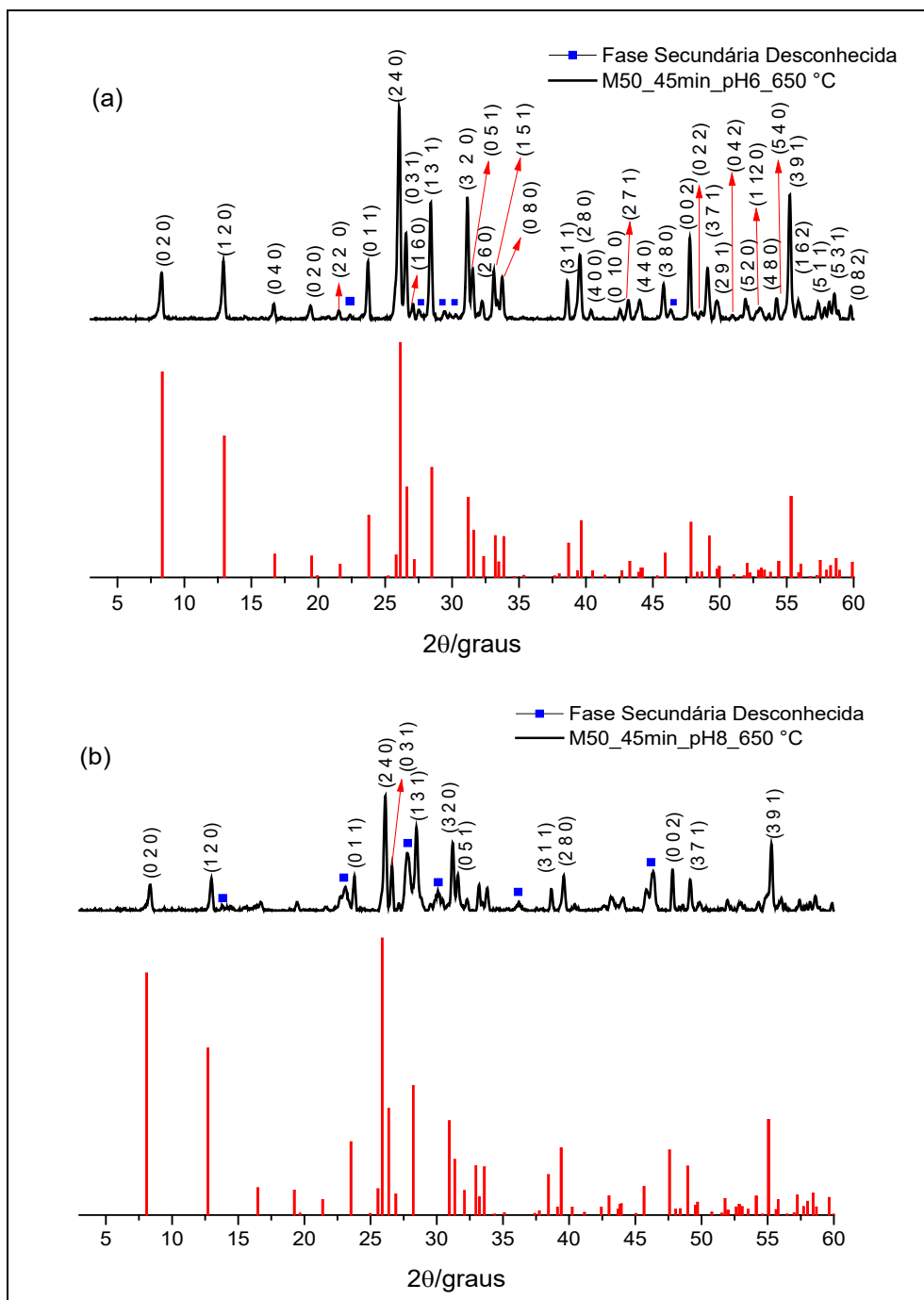


Figura V.22- Difração de raios-x obtido das calcinações a 650 °C dos precursores sintetizados nos pHs 6 (a) e 8 (b). KNb₃O₈ - PDF Card 01-075-2182; ■ - fase secundária desconhecida.

De acordo com esta figura, o processo de calcinação foi responsável pela mudança de fase e obtenção de um novo material com organização a longo alcance. O material sintetizado nos dois pHs foi identificado como KNb_3O_8 , indexado de acordo com a carta JCPDS 01-075-2182, com presença de pequena quantidade de fase secundária. Outro fato que pode ser observado a partir desta figura, é que as fases secundárias apresentam picos mais definidos e maior quantidade para o material calcinado a partir do pH 8.

Visualmente, é possível observar que o pH 6 leva a uma amostra com uma melhor definição dos planos. Apesar da tabela V.18, revelar que a largura a meia altura do plano (2 4 0) dos dois materiais pode ser considerada igual.

Tabela V.18 - Parâmetros obtidos a partir da difração de raios-X para as amostras de KNb_3O_8 nos pHs 6 e 8.

Nome da Amostra	2Theta (graus)	FWHM (graus)
M50_45min_pH6_650°C	26,09	0,24
M50_45min_pH8_650°C	26,15	0,23

Nessas condições de pH, obteve-se o KNb_3O_8 , que de acordo com o diagrama de fases (Figura V.23), é o niobato com menor quantidade estequiométrica de potássio.

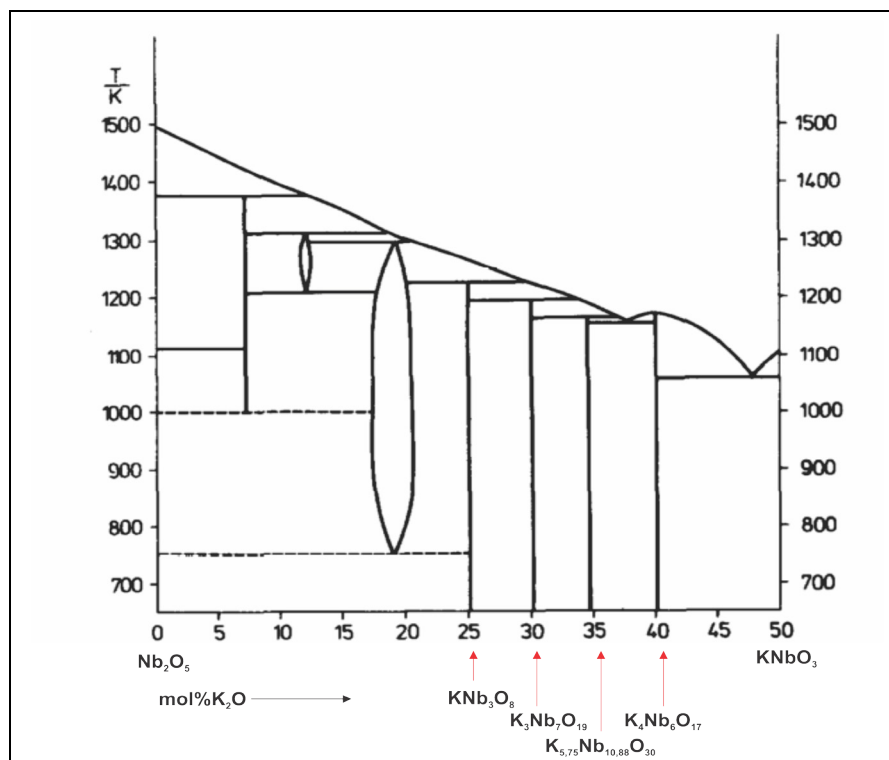


Figura V.23 – Diagrama T-x do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ [128]

Irle et al. [128] realizaram um estudo com o sistema $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ evidenciando a formação de diversos niobatos de potássio de acordo com a disponibilidade de potássio e nióbio no meio reacional. A Tabela V.19 apresenta, de forma muito simplificada, os resultados deste estudo para faixas de temperatura mais baixas.

Tabela V.19 – Relação percentual do sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$

Nb_2O_5	K_2O	Espécie
100 %	0 %	Nb_2O_5
75 %	25 %	KNb_3O_8
70 %	30 %	$\text{K}_3\text{Nb}_7\text{O}_{19}$
65,36 %	34,64 %	$\text{K}_{5,75}\text{Nb}_{10,88}\text{O}_{30}$
60 %	40 %	$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$
50 %	50 %	KNbO_3

Partindo-se deste resultado e levando-se em consideração que a razão de potássio e nióbio utilizada até este momento, nesta dissertação, foi 10,5:1, foi feito o aumento da concentração de íons

potássio, de forma a viabilizar a formação de outros niobatos lamelares. Desta forma, investigou-se o aumento da concentração de hidróxido de potássio para $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes condições de pH (4, 5, 6, 7 e 8). A Figura V.24 apresenta o difratograma de raios-X dos sólidos sintetizados pós SMO e após calcinação, nas condições estudadas anteriormente.

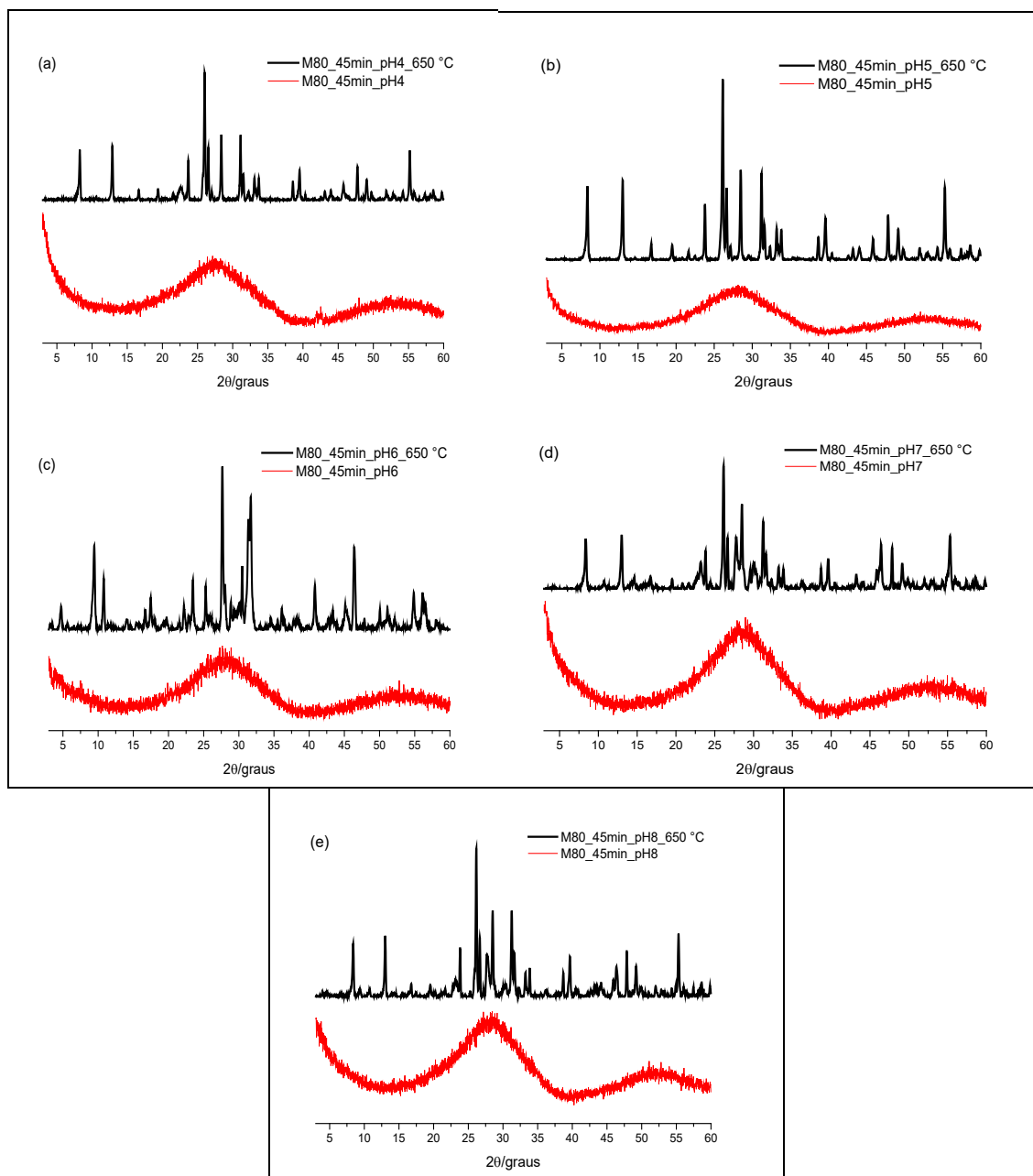


Figura V.24 - Difração de raios-X dos produtos obtidos por SMO e calcinados a 650°C , variando-se o pH: 4 (a), 5 (b), 6 (c), 7 (d), 8 (e).

É possível observar, a partir da Figura V.24 (a), (b), (c), (d) e (e) que, mesmo aumentando-se a concentração de íons potássio disponível na reação, os materiais obtidos ao fim do processo de síntese SMO não apresentaram organização a longo alcance, porém após a calcinação dos pós a 650 °C observou-se a obtenção de materiais que apresentaram organização a longo alcance.

Para avaliar o precursor obtido após solvotermalização, foi feita a caracterização a curto alcance do material obtido em pH 5 e 6, por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman, Figura V.24 e V.25.

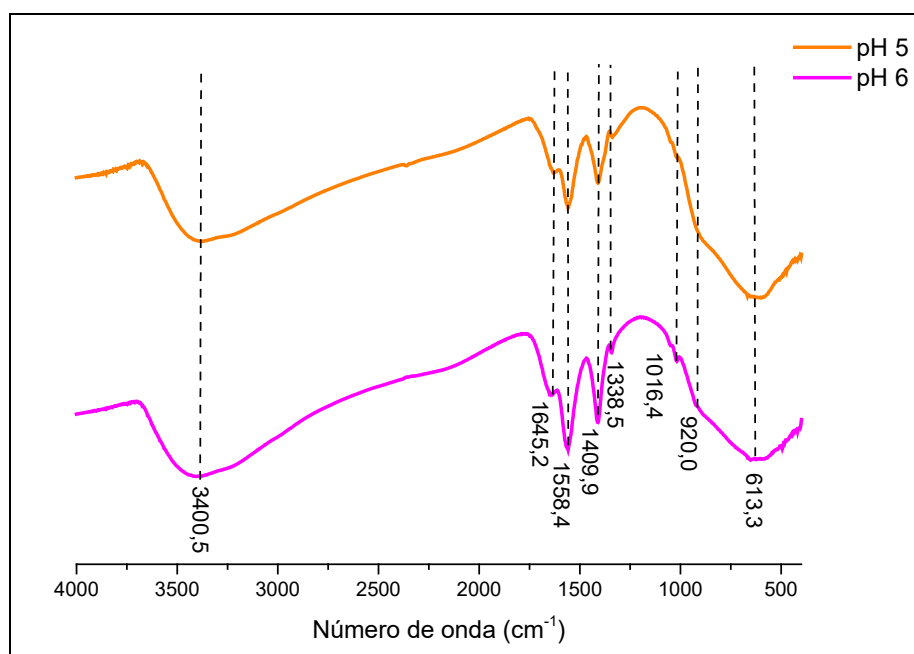
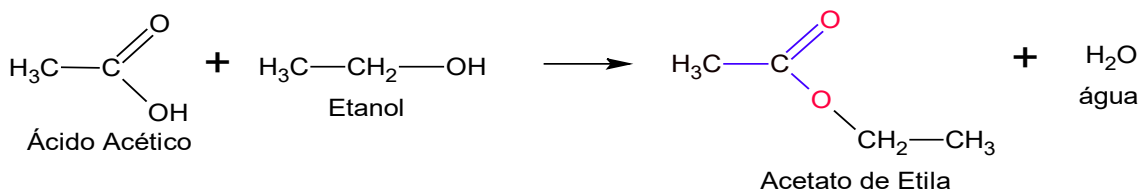


Figura V.25 - Espectro vibracional na região do infravermelho dos materiais precursores em pH 5 e 6.

O espectro IV indica que os materiais obtidos possuem bandas atribuídas a OH^- e H_2O (3400 e 1645 cm^{-1}), devido à absorção de umidade pelas amostras. Outra razão pode ser a entrada de uma pequena quantidade de água no reticulado dos pós sintetizados durante o crescimento do cristal no sistema reacional. Conforme pode ser observado na reação abaixo, devido à presença no meio reacional

de ácido acético e etanol, são observadas bandas em 1558 e 1409 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao íon carboxilato (RCOO^-). Observa-se, ainda, uma banda em 1338 cm^{-1} , proveniente de CO_2 , presente no ar [129].



Na figura V.26, são apresentadas os espectros Raman dos materiais obtidos da solvothermalização em pH 5 e 6. A amostra de pH 14, correspondente a Sal de Lindquist, é apresentada junto, para comparação.

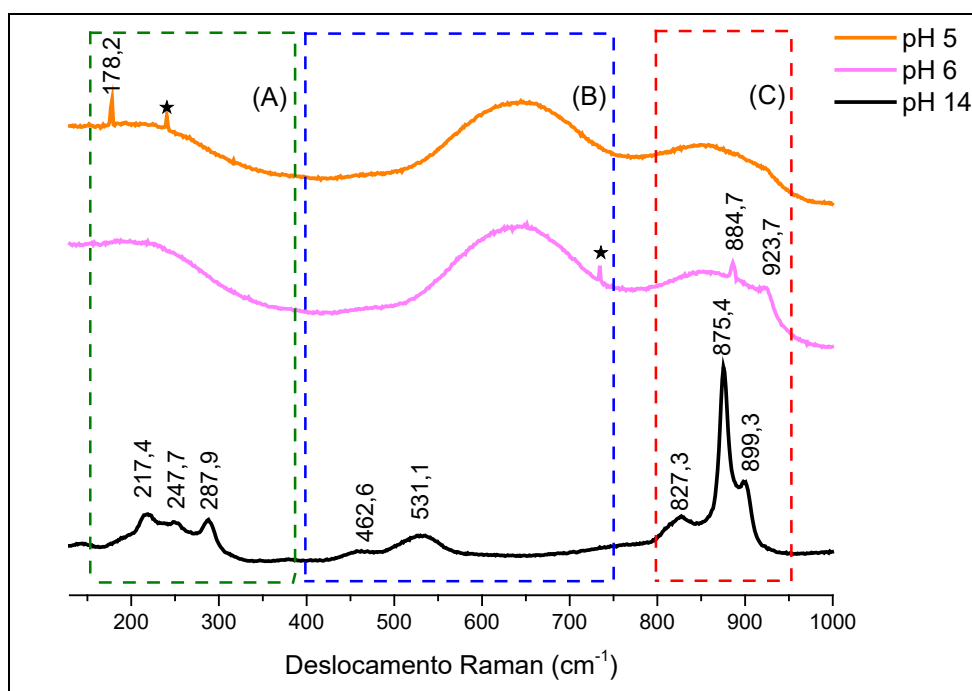


Figura V.26 - Espectro Raman das amostras precursoras do KNbO_3 (pH 14), KNb_3O_8 (pH 5) e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (pH 6). ★ - Artefato.

Nos espectros Raman, é possível destacar três regiões de absorção para as amostras obtidas após solvothermalização em pH 6 e pH 5. Observa-se que os materiais são desorganizados a curto alcance, sendo que bandas largas indicam que octaedros altamente deformados podem estar presentes. O espectro do material, obtido em pH 6, revela o início do processo de organização do material a curto alcance, apresentando uma banda em 884 cm^{-1} [130]. Esta banda é atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação *Nb – O* terminal dos octaedros altamente distorcidos no $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ [51,75,80,131].

Nyman et al. [109] indicam que íons são espécies dominantes em soluções alcalinas de niobatos, na faixa de pH compreendida entre 8 e 14 [132], o que está de acordo com os dados do presente trabalho, que indicam a ausência do sal de Lindquist após solvothermalização em pH's menores que 8. Embora em um intervalo inferior ao reportado por Nyman e colaboradores [109], admitiu-se que estes materiais seriam também precursores de niobatos de potássio.

Um aspecto deve ser destacado, o ajuste do pH da solução foi realizado com a adição de alíquotas de ácido acético glacial, reagente cuja eliminação é facilitada no processo de calcinação, embora tenha ocasionado variações no volume final da suspensão reacional. Os maiores volumes foram usados para se alcançar os pHs 5 (aproximadamente 2 mL) e 4 (aproximadamente 20 mL). Esta variação do volume final foi responsável por variações da pressão interna, autógena, entre valores de 11,5 a 7,5 Kg cm^{-2} para os pH 14 e 4, respectivamente. Apesar desta variação, observa-se que os perfis das amostras são semelhantes entre si, indicando que nesta concentração de íons potássio, o direcionamento da fase sintetizada independe da pressão.

Visualmente, cinco dos seis materiais calcinados possuem perfis parecidos, destoando-se apenas a amostra obtida em pH 6 que será indexada posteriormente. Na Figura V.27, é apresentado o grupo de materiais calcinados a partir dos precursores de pH 4, 5, 7 e 8 indexados conforme a ficha cristalográfica JCPDS 01-075-2182, identificados como KNb_3O_8 ortorrômbica. Observa-se a presença de uma quantidade de fase secundária sem identificação inicial.

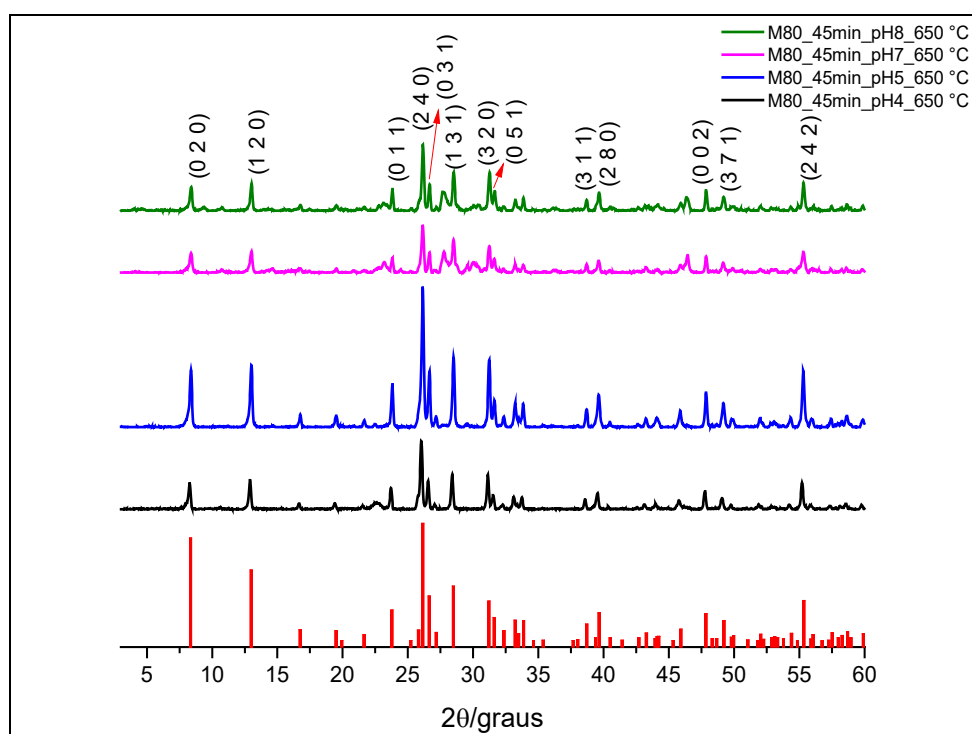


Figura V.27 - Difratomogramas de raios-X dos materiais indexados de acordo com a Carta JCPDS 01-075-2182.

Observa-se também que o material calcinado a partir do pó precursor obtido em pH 5 conduz a uma amostra com um difratograma contendo picos visivelmente mais intensos e uma linha de base mais uniforme, sendo considerado o melhor resultado.

A Figura V.28 apresenta o difratograma da amostra, cujo precursor foi obtido em pH 6 e que foi submetida a calcinação de 650 °C.

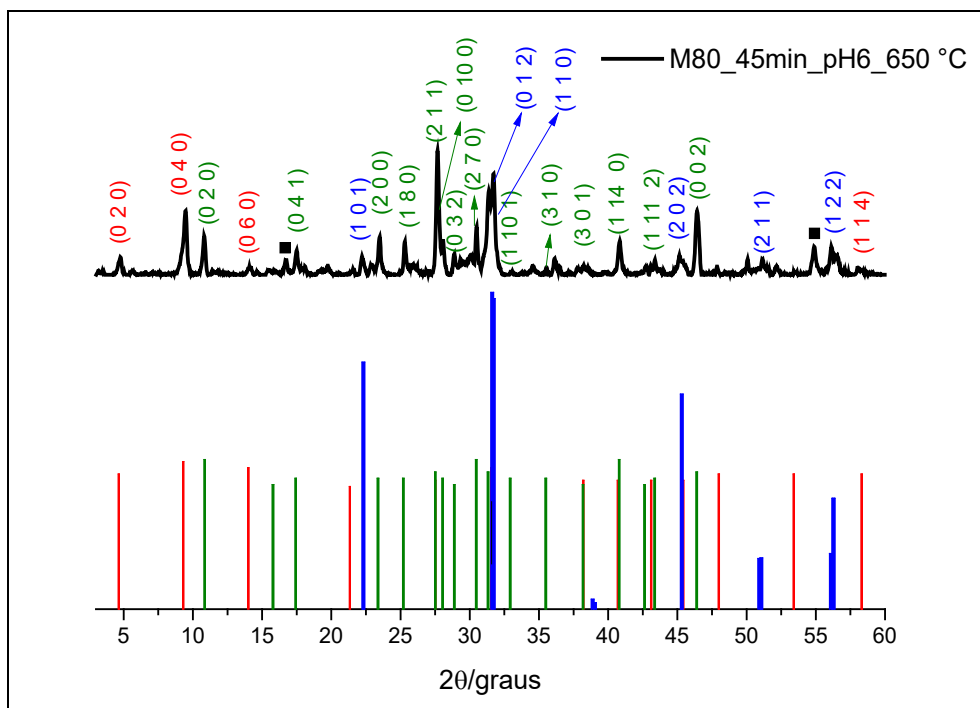


Figura V.28 - Difratoograma do produto obtido em pH 6 a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e calcinado a $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Indexações: em vermelho - $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF Card 00-021-1297); em verde - $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (PDF Card 00-021-1295); e em azul KNbO_3 (PDF Card 01-071-0947). ■ - Fase secundária desconhecida.

Este difratograma apresenta planos relativamente definidos, indexados conforme as fichas cristalográficas JCPDS de números 00-021-1295, 00-021-1296 e 01-071-0947, como sendo o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (ortorrômbico), $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ortorrômbico) e KNbO_3 (romboédrico), respectivamente. O aparecimento da fase romboédrica do KN pode ser atribuída à indisponibilidade de íons potássio em solução [58].

A amostra calcinada foi lavada com água destilada por três vezes, centrifugada e seca em estufa a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O resultado, apresentado na Figura V.29(a), indica que os planos indexados são compatíveis com os do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (ortorrômbico), de ficha cristalográfica JCPDS número 00-021-1295.

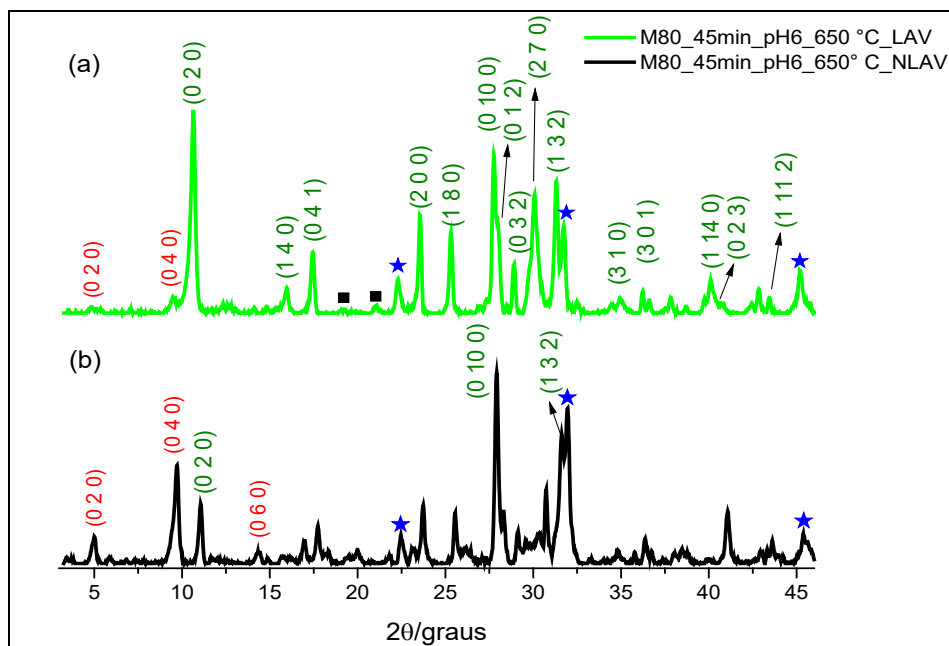


Figura V.29 - Difratoograma comparativo entre o $K_4Nb_6O_{17}$ lavado e não lavado. Indexações: em vermelho - $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ (PDF Card 00-021-1297); em verde - $K_4Nb_6O_{17}$ (PDF Card 00-021-1295). ★ - $KNbO_3$ (PDF Card 01-071-0947). ■ - Fase desconhecida.

Observa-se uma mudança relevante, principalmente em função de uma maior definição dos picos referentes à fase correspondente ao hexaniobato de potássio anidro, $K_4Nb_6O_{17}$ (ficha cristalográfica JCPDS número 00-021-1295) e o surgimento de uma fase secundária, o $KNbO_3$ (ficha cristalográfica JCPDS número 01-071-0947). A melhora observada nos resultados apresentados na Figura V.29(a) pode estar relacionada a um processo de remoção de algumas impurezas, como Nb_2O_5 , depositadas sobre a superfície das amostras analisadas e interferindo na organização a longo alcance da amostra.

V.1.1.3.1 – Avaliação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de $KNbO_3$, KNb_3O_8 e $K_4Nb_6O_{17}$.

A Tabela V.20 apresenta os parâmetros de rede e o volume da célula unitária para os três niobatos sintetizados $KNbO_3$, KNb_3O_8 e

$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Os valores teóricos foram calculados a partir das fichas cristalográficas JCPDS e os experimentais a partir dos difratogramas obtidos neste trabalho.

Tabela V.20 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras de KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

Material	Sistema	Parâmetros de rede			Volume de célula unitária
KNbO_3	Ortorrômbico	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Dados teóricos (JCPDS 00-032-0822)		5,7	5,7	4,0	129,5
Dados Experimentais – M50_45 min_pH14_650 °C		5,6	5,8	4,0	129,4
KNb_3O_8	Ortorrômbico	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Dados teóricos (JCPDS 01-075-2182)		8,9	21,2	3,8	715,7
Dados Experimentais – M80_45 min_pH5_650 °C		8,9	21,1	3,8	715,6
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	Ortorrômbico	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Dados teóricos (JCPDS 00-021-1295)		7,6	32,3	6,4	1567,0
Dados Experimentais – M80_45min_pH6_650°C_Lav		7,5	32,4	6,4	1555,0
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ortorrômbico	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Dados teóricos (JCPDS 00-021-1297)		7,9	37,7	6,5	1936,0
Dados Experimentais – M80_45min_pH6_650°C_NLav		8,0	37,9	6,4	1940,5

Para todas as amostras sintetizadas a partir do sistema solvotermal assistido por micro-ondas, não foram observadas variações significativas, tanto dos parâmetros de rede como do volume de célula unitária. A única exceção seria uma pequena contração do volume da célula unitária para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, em comparação com o padrão, que pode ser devido às distorções dos octaedros $[\text{NbO}_6]$.

V.1.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

O espectro vibracional do KN é apresentado na Figura V.30, correspondente ao material calcinado a 650°C a partir do precursor M50_45min.

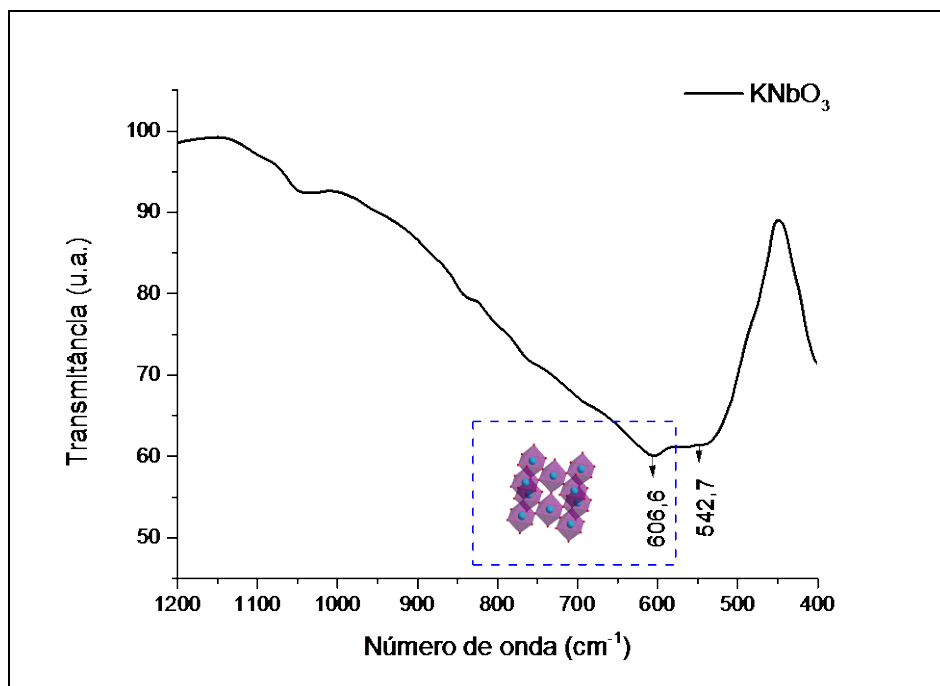


Figura V.30 - Espectro vibracional na região do infravermelho do KNbO₃.

As principais vibrações do KNbO₃ estão compreendidas no intervalo de 450-1000 cm⁻¹, mais especificamente, as vibrações correspondentes à ligação **Nb–O** dos octaedros **NbO₆**. Uma banda larga e forte, centrada em torno de 606 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento **O–Nb–O** (modo ν_3) no **NbO₆** que compartilham vértices. A banda em torno de 542 cm⁻¹ pode ser atribuída aos octaedros **NbO₆** que compartilham arestas [45,51,133].

O espectro vibracional do KNb₃O₈ obtido a partir do precursor M80_45min_pH5, calcinado a 650°C, é apresentado na Figura V.31.

Podem ser observadas as vibrações dos octaedros NbO_6 , com bandas de absorção em 995, 945, 912, e 812 cm^{-1} . E acredita-se que bandas de absorções no intervalo compreendido entre 700 e 600 cm^{-1} sejam referentes a vibrações do modo ν_3 dos octaedros de NbO_6 que compartilham vértices [14,15,25].

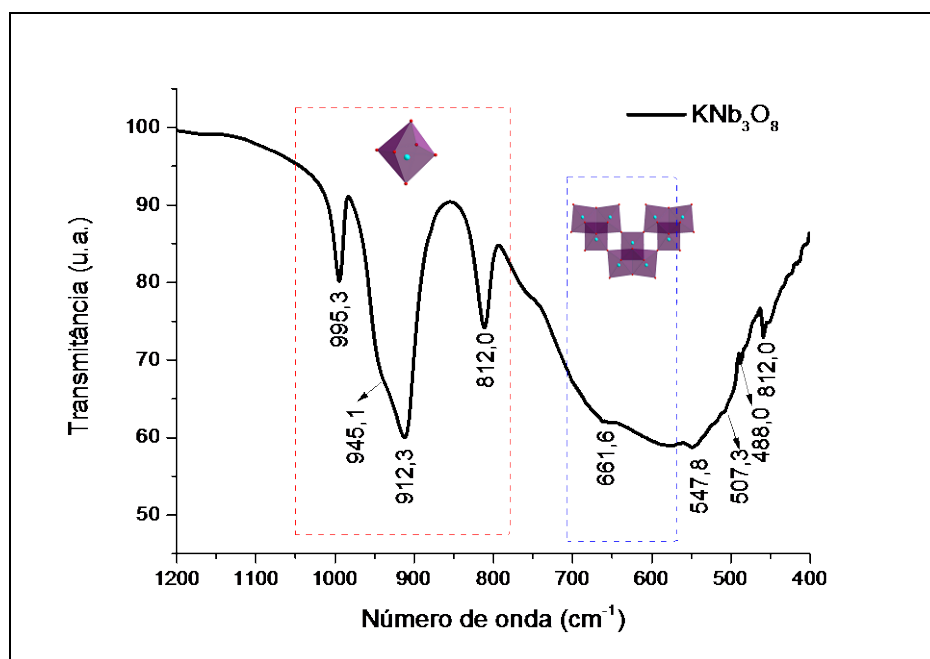


Figura V.31 - Espectro vibracional na região do infravermelho KNb_3O_8

O espectro vibracional mostrado na Figura V.32, corresponde ao $K_4Nb_6O_{17}$, obtido quando calcinado a 650 °C a partir do precursor M80_45min_pH6. Este espectro é semelhante aos obtidos por Liu et al. [51] e Andrade et al. [131]. A banda larga em 592 cm^{-1} está relacionada com o modo ν_3 dos octaedros [NbO_6] que compartilham vértices. Outra atribuição que merece destaque é a banda em 910 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $Nb = O$ [134].

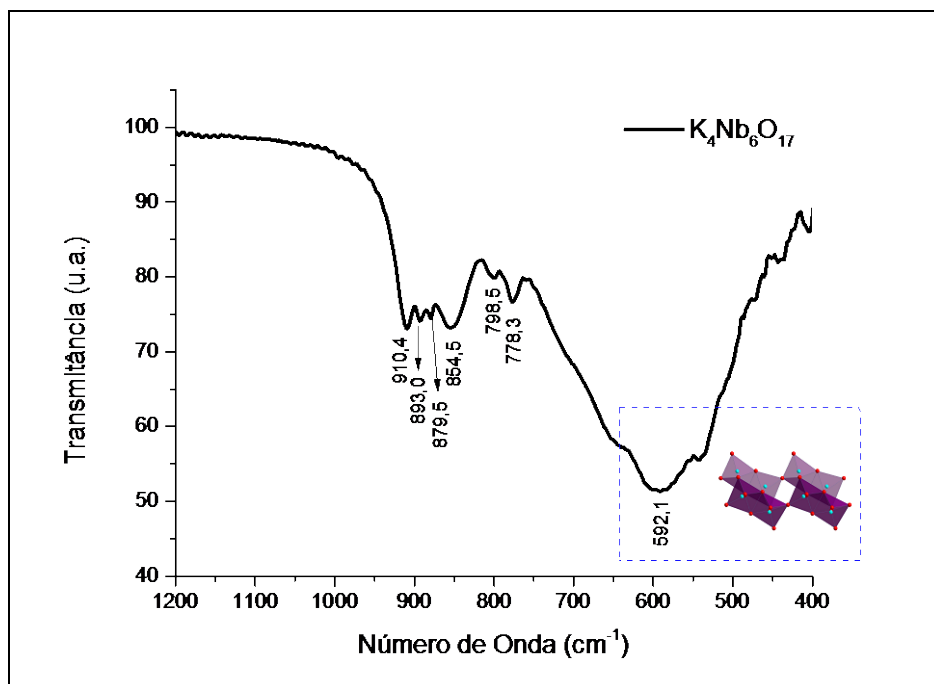


Figura V.32 - Espectro vibracional na região do infravermelho $K_4Nb_6O_{17}$

V.1.3 – Espectroscopia Raman (R)

O espectro Raman do $KNbO_3$ é apresentado na Figura V.33, em que podem ser observadas bandas com boa definição em 192, 531, 595 e 834 cm^{-1} . A banda intensa, situada entre 200 e 300 cm^{-1} , parece ser uma combinação de uma série de bandas normalmente observadas em 241, 262, 280 e 295 cm^{-1} . Este resultado está em excelente concordância com aqueles apresentados por Zhang et al [131,133].

Segundo estes autores [133] a banda localizada em 192 cm^{-1} , pode ser atribuída ao modo de vibração interna $Nb-O$ pertencente ao octaedro NbO_6 . As bandas em 595, 531 e 295 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos modos de alongamento ν_1 e ν_2 , e de flexão ν_5 . A banda mais fraca em 834 cm^{-1} está relacionada à combinação dos modos ν_1 e ν_5 [51,133].

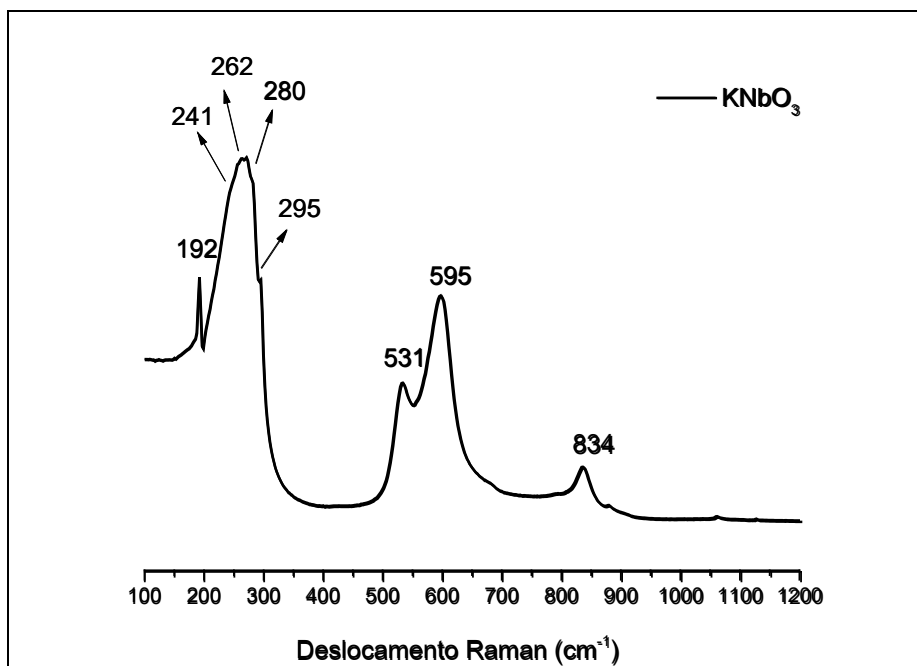


Figura V.33 - Espectro Raman para a amostra do KNbO_3 .

O triniobato de potássio apresentou o espectro vibracional Raman conforme mostrado na Figura V.34. Este resultado está em concordância com o perfil de espectro Raman, para o KNb_3O_8 , obtido por Yu et al. [81].

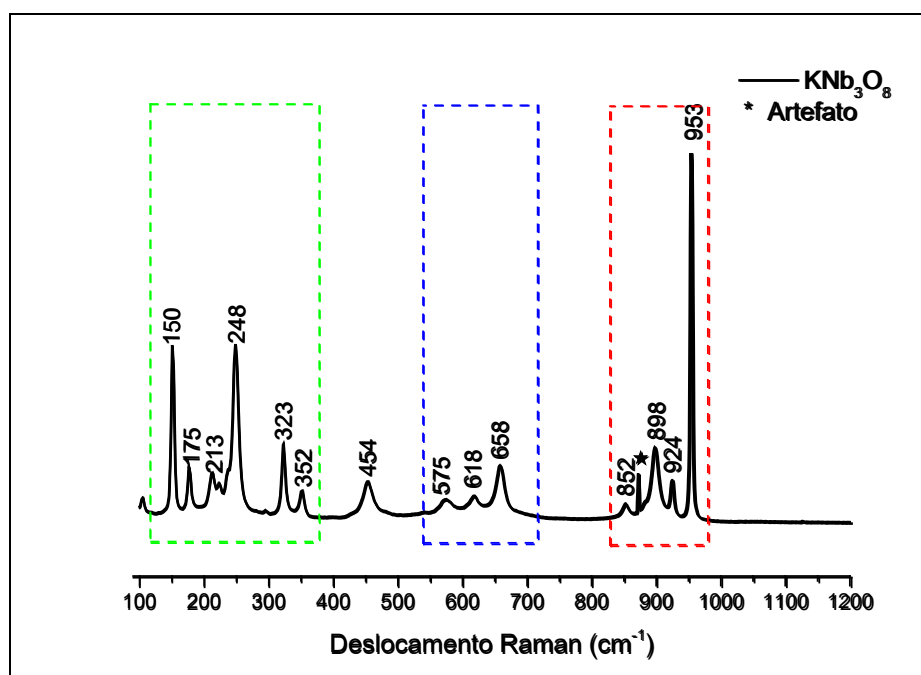


Figura V.34 - Espectro Raman para a amostra da KNb_3O_8 .

São observadas bandas em 953, 924, 898 e 852 cm^{-1} que são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento das ligações Nb-O curtas. Em particular, a banda estreita e forte em 953 cm^{-1} é atribuída às ligações curtas Nb – O nas unidades $[\text{NbO}_6]$ altamente distorcidas, aprisionadas na região interlamelar [51,80,91]. Os modos vibracionais observados na região entre 658 e 575 cm^{-1} podem ser devido ao estiramento das ligações Nb – O mais longas, que correspondem aos modos antissimétricos *E* de alongamento de octaedros $[\text{NbO}_6]$ [81]. A banda observada em 454 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação O – Nb – O. As bandas no intervalo de 150 a 352 cm^{-1} são atribuídas às deformações na estrutura do octaedro $[\text{NbO}_6]$ e aos desvios estruturais referentes à simetria O_h [51,81,83,135].

O espectro vibracional Raman apresentado na Figura V.35 corresponde à análise realizada para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Nele podem ser destacadas três regiões distintas, em função dos modos Raman representados. A primeira localizada entre 950-800 cm^{-1} , correspondente ao modo vibracional de estiramento da ligação Nb – O terminal dos octaedros altamente distorcidos (Figura V.35). A estrutura bidimensional deste niobato lamelar ocasiona esta distorção, caracterizada pelo encurtamento excessivo destas ligações Nb – O ($\approx 1,7 \text{ \AA}$), assemelhando-as a uma dupla ligação [51,75,80,131].

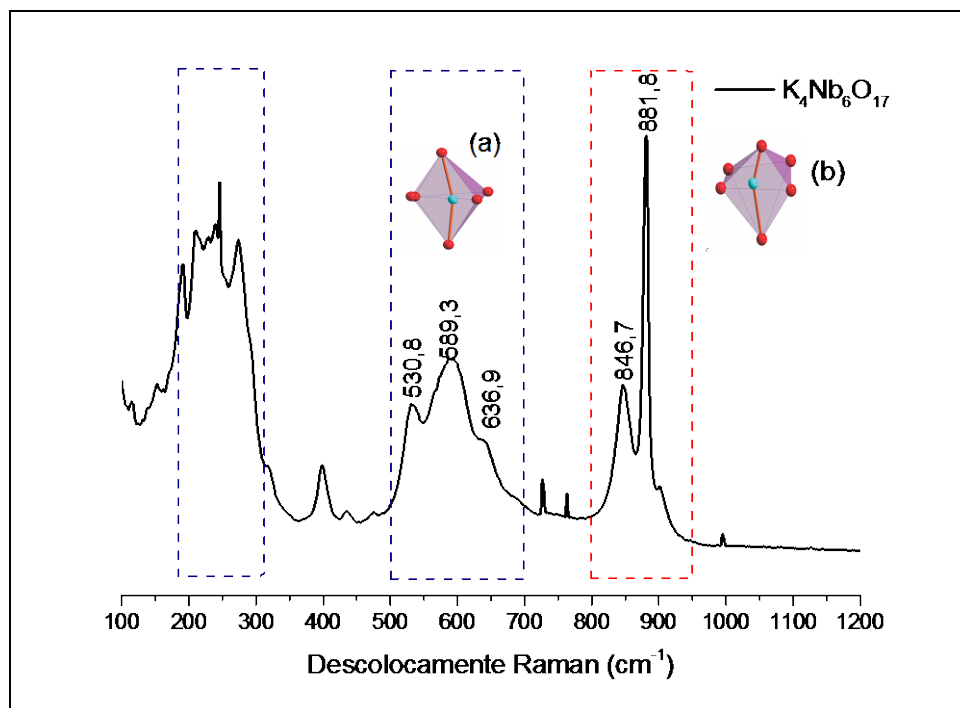


Figura V.35 - Espectro Raman para a amostra do $K_4Nb_6O_{17}$.

A segunda região é representada pelas bandas entre 700-500 cm^{-1} correspondendo ao modo vibracional de estiramento da ligação $Nb-O$ dos octaedros levemente distorcidos (Figura V.35). Por fim, a região 300-200 cm^{-1} corresponde à flexão das ligações $O-Nb-O$ [91,134].

V.1.4 – Área superficial dos niobatos de potássio

Os resultados correspondentes à medida de área superficial específica (S_{BET}), volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras $KNbO_3$, KNb_3O_8 , e $K_4Nb_6O_{17}$ obtidos pelo método solvotermal assistido por micro-ondas são apresentados na Tabela V.21.

Tabela V.21– Valores da área superficial específica (S_{BET}) do KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

SISTEMA	$S_{BET}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_p(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$D_p(\text{nm})$
KNbO_3	7,8	$1,5 \times 10^{-2}$	7,7
KNb_3O_8	11,4	$2,9 \times 10^{-2}$	10
$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	8,3	$2,3 \times 10^{-2}$	11

O KN apresentou uma área superficial específica ligeiramente maior que o reportado em literatura, que geralmente não ultrapassa $5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Contribuem neste aspecto, o emprego de métodos de sínteses que necessitam de elevadas temperaturas para obtenção de materiais do tipo KNbO_3 , o que acarreta uma baixa área superficial específica [6].

Os valores de área superficial específica apresentados foram influenciados pela etapa de calcinação a que o intermediário amorfo no SMO foi submetido. De modo geral, a literatura reporta valores dentro desta mesma ordem de grandeza [61,76,107,134], sendo que todos os materiais passaram por etapas de calcinação. Muito possivelmente, estes valores foram afetados por uma possível sinterização ocasionada pela calcinação.

V.1.5 – Análise termogravimétrica (TG)

Nas Figuras VII.36, 37 e 38 e na Tabela V.22 estão apresentados os resultados advindos das análises termogravimétricas dos precursores sintetizados a partir da solvothermalização.

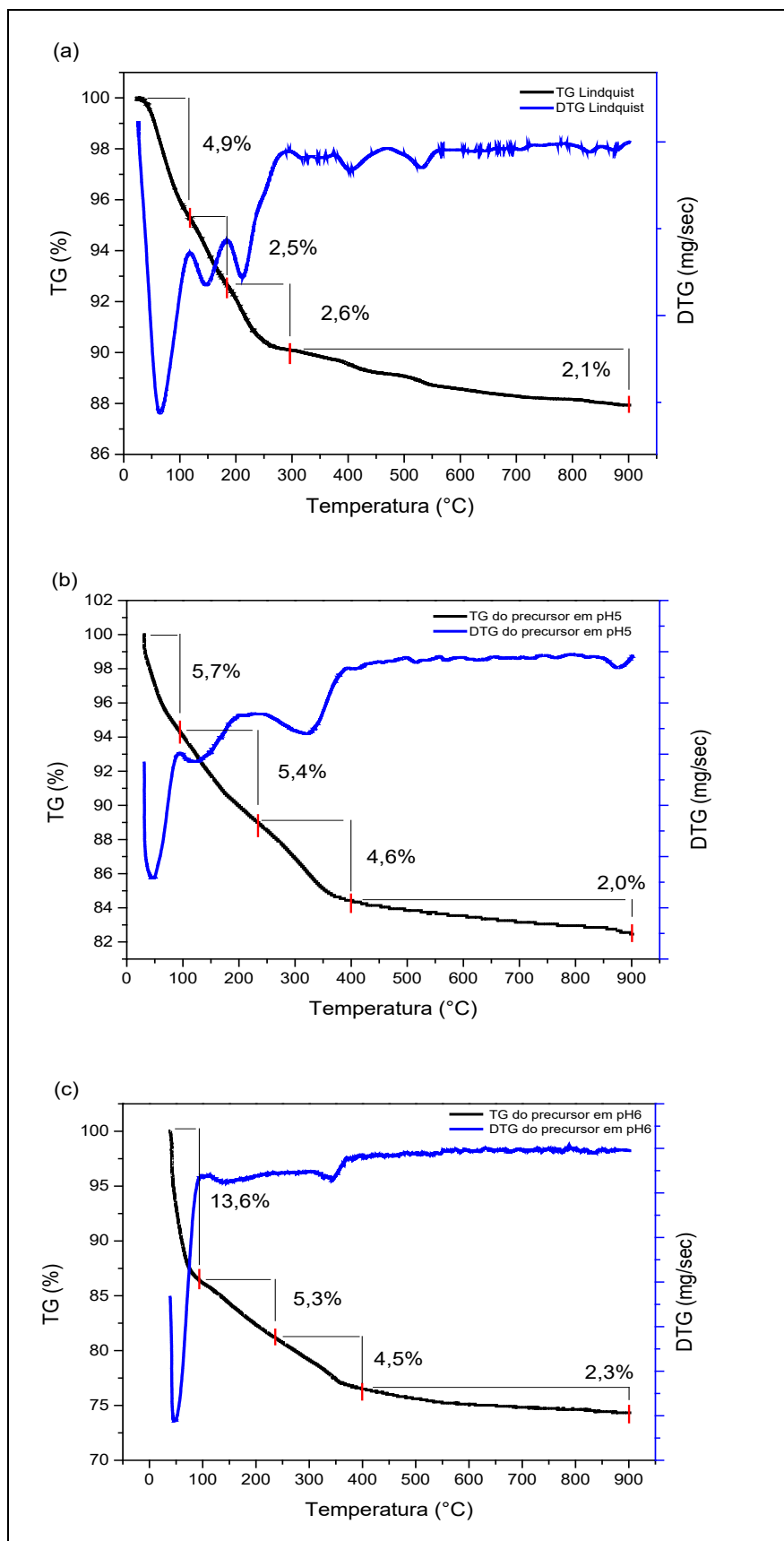


Figura VII.36 – Análise Termogravimétrica dos precursores dos Niobatos de Potássio: (a) Sal de Lindquist; (b) precursor pH5; (c) precursor pH6.

Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizado pelo Método Solvothermal Assistido por Micro-ondas.

DUARTE, T. M.

Página 102

Tabela V.22– Análise termogravimétrica dos diferentes precursores

Material	Etapa	T _{final} (°C)	Δm (%)	Totalização (%)	Nº Moléculas de H ₂ O
Sal de Lindquist	1º	120	4,9		
	2º	184	2,5	5,1	
	3º	291	2,6	9,9	7,2
	4º	900	2,1		
Precursor pH 5	1º	93	5,7		
	2º	234	5,3	9,9	
	3º	398	4,6	15,6	
	4º	900	2,0		
Precursor pH 6	1º	93	13,6		
	2º	236	5,3	9,8	
	3º	397	4,5	23,4	
	4º	900	2,3		

Todos os precursores apresentaram quatro etapas de perda de massa cujo intervalo varrido foi da temperatura ambiente até 900 °C. Para o sal de Lindquist (Figura VII.36 (a)), a primeira etapa está relacionado com a eliminação de umidade e gases adsorvidos na superfície, bem como ao início da perda da água de cristalização. O segunda e terceira etapa também estão relacionados com a perda de moléculas de água de cristalização [112]. A quarta etapa caracteriza-se pela perda de água estrutural, este efeito é proveniente dos processos de eliminação do ânion OH⁻ terminais [112,127]. No cálculo do número de moléculas de água liberadas, levou-se em conta a totalização da perda de massa referente aos três primeiros eventos, uma vez que o quarto evento não está relacionado a um processo de desidratação do material. Avaliando-se comparativamente os precursores sintetizados em meio ácido (Figuras VII.36 (b) e (c)), observa-se que, além de os mesmos apresentarem etapas nas mesmas faixas de temperatura, as variações mássicas percentuais para o segundo e terceiro etapas são semelhantes. A principal variação ocorre em relação à perda de massa no primeiro etapa, já que a adsorção de água e gases não pode ser efetivamente controlada. Para esses materiais, além da perda de água, também

ocorre a eliminação do acetato de etila, que deve ocorrer nas etapas 2 e 3.

V.1.6 – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

Na Figura V.39, são apresentados os espectros de absorção na região Ultravioleta-visível dos três niobatos de potássio. Por meio dessas curvas de adsorção foram calculados os valores de band gap para o KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, a partir do método descrito por Wood e Tauc [136].

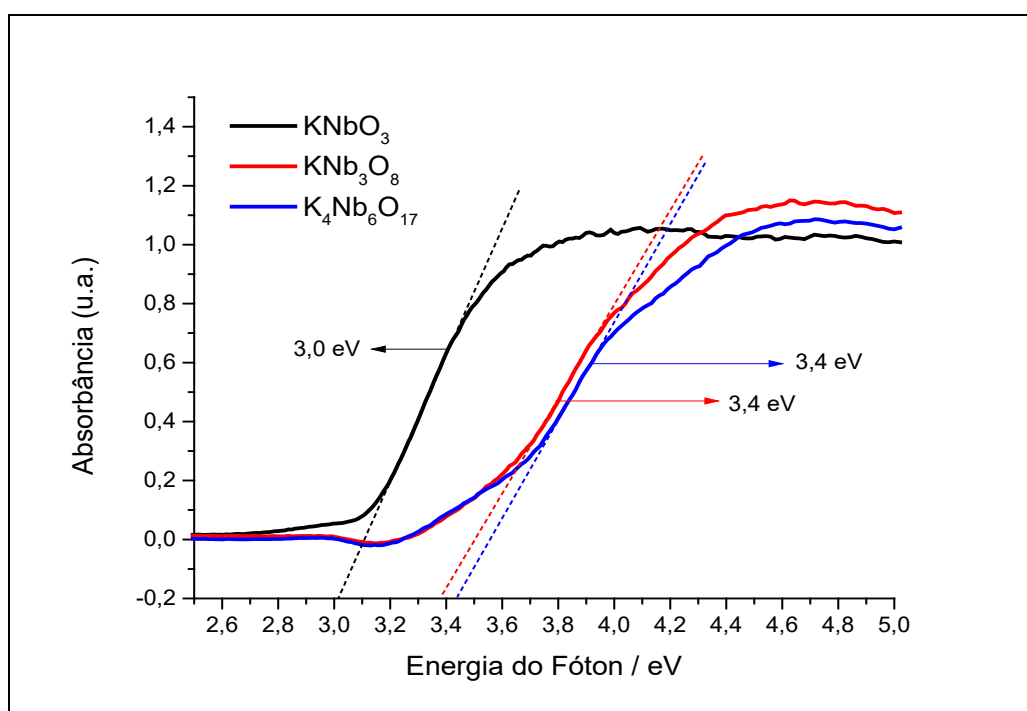


Figura V.37 - Espectros de absorbância na região do UV-visível do KNbO_3 , KNb_3O_8 com os respectivos band gap em elétron-volt.

Por meio da Tabela V.23, apresenta-se os valores de band gap referentes aos niobatos de potássio, obtidos por diferentes métodos de síntese.

Tabela V.23 – Valores de band gap reportados na literatura para os niobatos de potássio.

Amostras	Referências	Método de Síntese	Band Gap (eV)
KNbO ₃	Duan et al. [137]	Cálculo teórico	3,1
	Shi et al. [138]	Método do Estado Sólido	3,1
	Li et al. [78]	Hidrotermal Convencional	3,1
	Zhang et al. [133]	Hidrotermal Convencional	3,1
	Liu et al. [51]	Hidrotermal Convencional	3,6
	Brito [6]	Método Pechini	3,2
	Zhan et al. [138]	Método do Estado Sólido – Sal Fundido	3,5
KNb ₃ O ₈	Zhang et al. [133]	Hidrotermal Convencional	3,1
	Zhang et al. [13]	Hidrotermal Convencional	3,5
	Liu et al. [51]	Hidrotermal Convencional	4,0
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	Akhiko et al. [75]	Método Cerâmico	3,3
	Domen et al. [139]	Método Cerâmico	3,3
	Lin et al. [90]	Método Cerâmico	3,3
	Wei et al. [140]	Método Cerâmico	3,4
	Zhang et al. [107]	Hidrotermal Convencional	3,1
	Zhang et al. [11]	Hidrotermal Convencional	3,3
	Hayashi [141]	Hidrotermal Convencional	3,5
	Liu et al. [51]	Hidrotermal Convencional	3,8
	Zhou et al. [108]	Hidrotermal Convencional	3,9

Os valores de band gap estimados para as amostras de KNbO₃, KNb₃O₈ e K₄Nb₆O₁₇ foram 3,0, 3,4 e 3,4 eV respectivamente. Ao comparar-se com os dados experimentais obtidos com os apresentados na Tabela V.25, observa-se que o KNbO₃ apresentou o menor valor de band gap. Os materiais lamelares, o KNb₃O₈ e o K₄Nb₆O₁₇ apresentaram valores iguais (Figura IV.39), e mais próximos aos reportados por Zhan, Zhang et al. [13,138] e Hayashi, Wei et al. [140,141], respectivamente.

V.1.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

Para observar a morfologia e os diferentes tamanhos de partículas, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo para os materiais após a calcinação. As Figuras V.40-42, apresentam o conjunto de micrografias em diferentes ampliações, para os três niobatos sintetizados.

Observou-se nas micrografias do KNbO_3 , que o material apresentou um processo de sinterização, onde grandes blocos ou agregados foram formados a partir de partículas menores, dispostas uma sobre as outras e ligadas entre si, além de apresentar forma irregular, com variação de tamanho de partícula [142]. Em algumas regiões, observa-se a presença de *nanofingers* [34].

Observou-se para o KNb_3O_8 , que o material apresentou tamanho de partículas irregular, com a presença grandes aglomerados de partículas, bem como a formação de algumas placas com tamanhos variados. O $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, por sua vez, apresentou uma morfologia bastante peculiar e diferente da reportada em literatura. Observa-se claramente a formação de um aglomerado de partículas com dimensões variadas. Resultado parecido foi obtido por Hayashi et al [141]. Em algumas regiões, pode ser observada a presença de placas devido às lamelas.

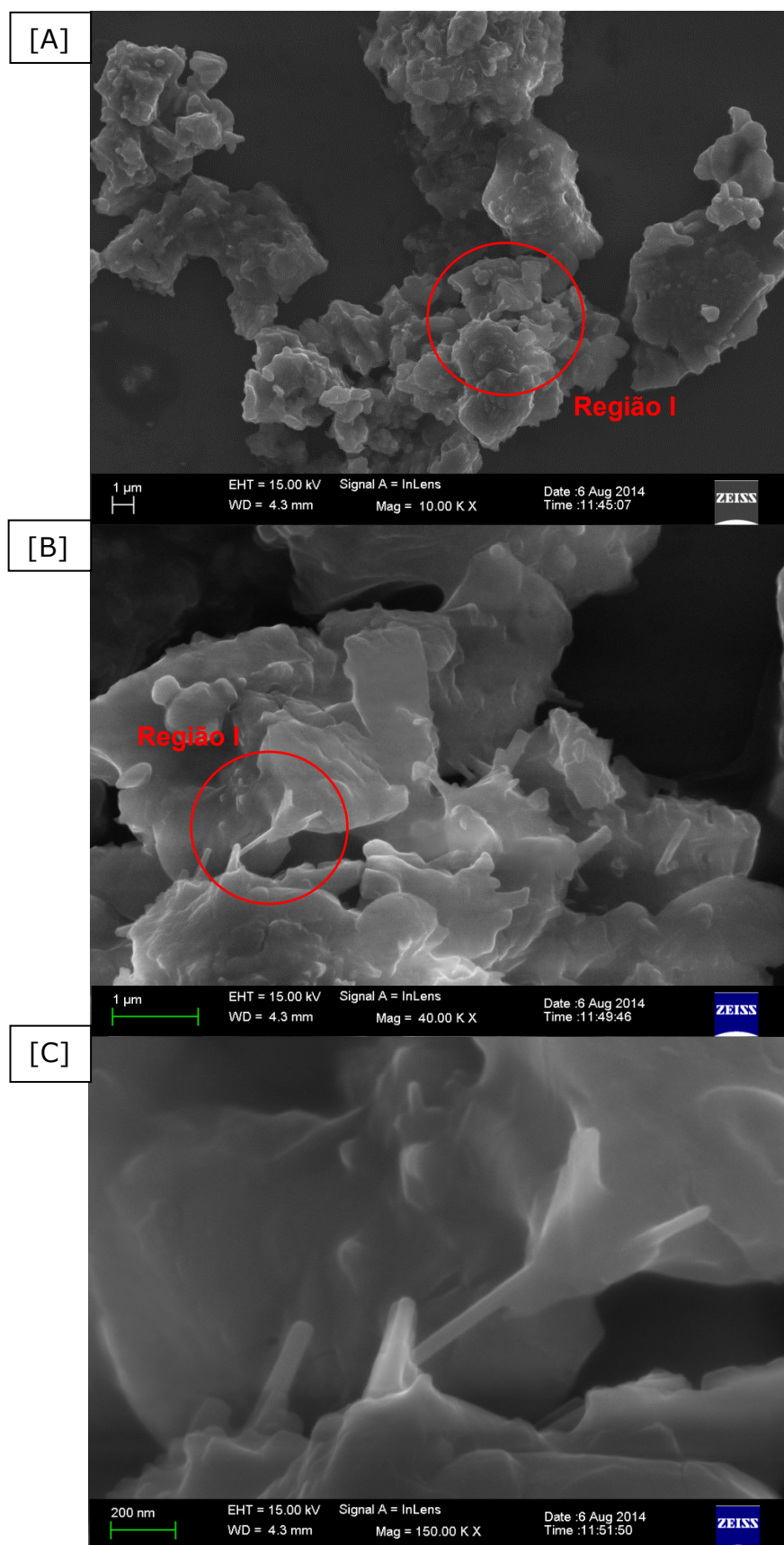


Figura V.38 - Imagem de MEV-EC da amostra de KNbO_3 em diferentes ampliações.

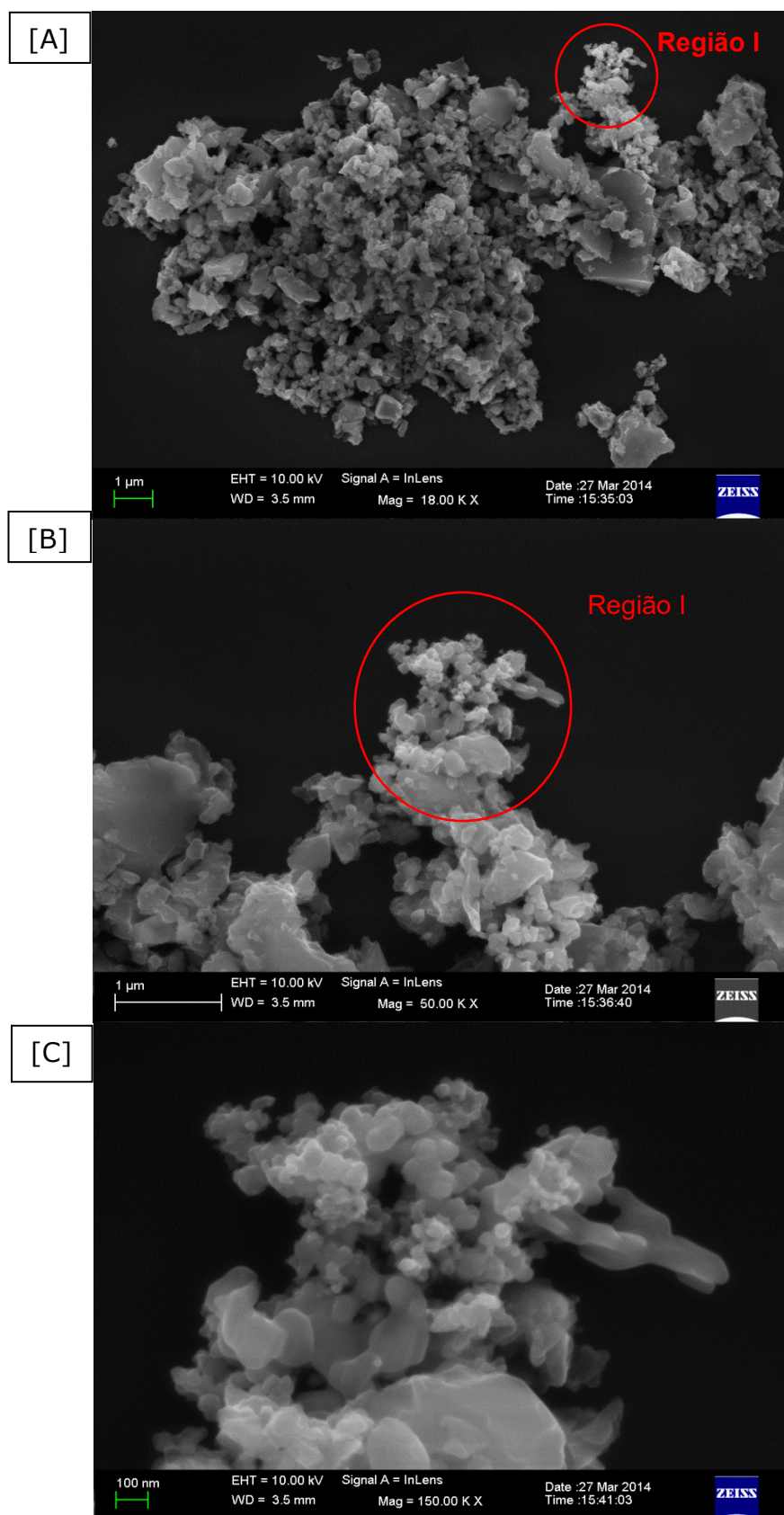


Figura V.39 - Imagem de MEV-EC da amostra de KNb_3O_8 em diferentes ampliações.

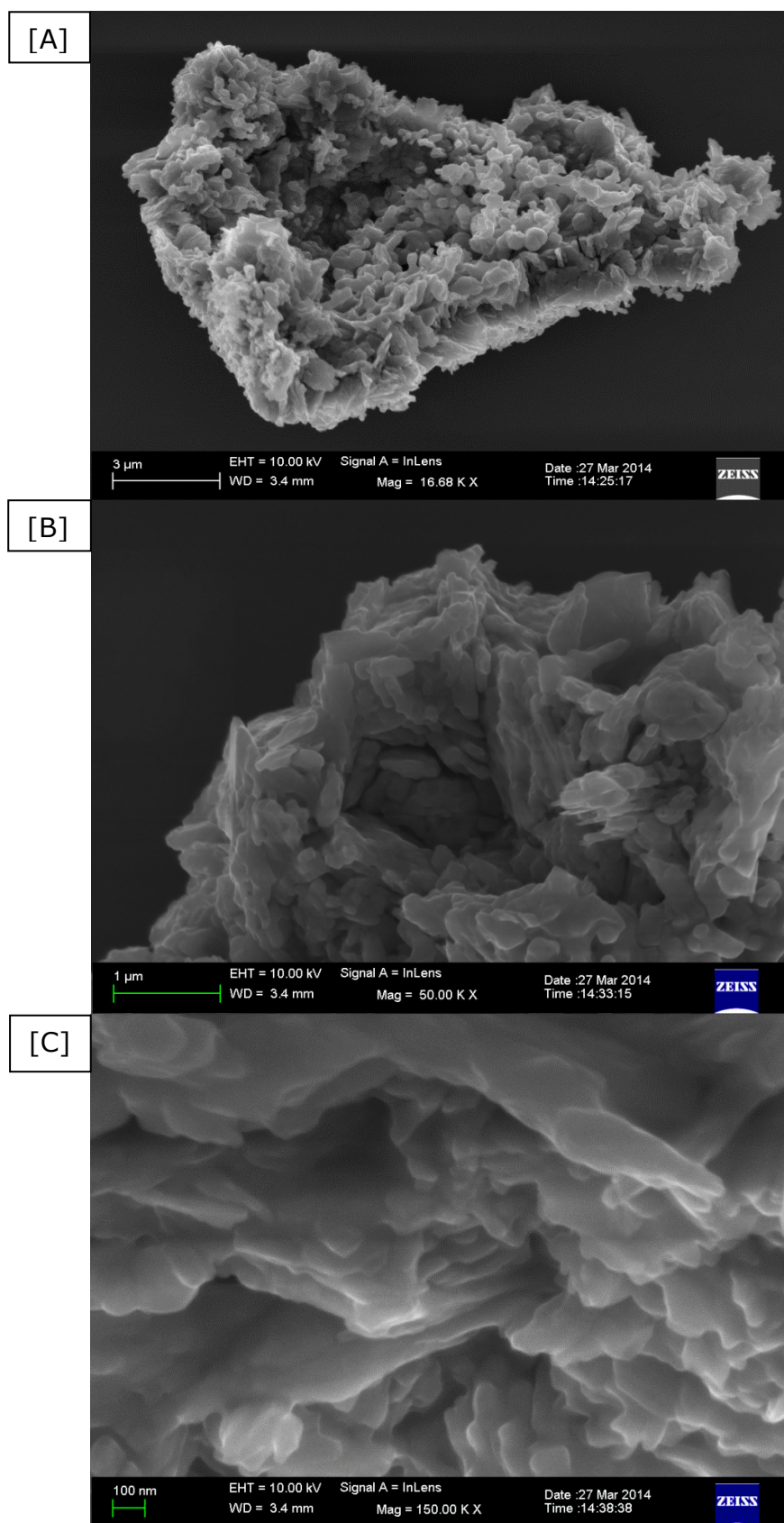


Figura V.40 - Imagem de MEV-EC da amostra de $K_4Nb_6O_{17}$ em diferentes ampliações.

De modo geral, as micrografias evidenciam um processo de sinterização para todas as amostras sintetizadas, sendo mais evidente para o KNbO_3 , que tem o maior teor de K. Isto seria um indicativo de que o processo de calcinação adotado para a síntese dos diferentes niobatos foi realizado em temperatura elevada. Este fato é interessante pois ao comparar a temperatura de calcinação utilizada neste trabalho com aquelas empregadas na literatura, observa-se um valor menor do que estes últimos [18,45,75,77,131,143–146]. Sabe-se que o método hidro/solvotermal associado a micro-ondas tem como característica principal a possibilidade de formação de partículas muito pequenas com morfologia diferenciada [2]. Caso estas partículas tenham sido formadas durante o processo de síntese SMO, a etapa de calcinação teria como consequência a sinterização, facilitada pelo pequeno tamanho das partículas.

V.2.1 – Aplicação dos niobatos de potássio na descoloração da solução contendo azo-corante.

V.2.2 – Fotodegradação do azo-corante

Para efeito de estudo e comparação foram realizados alguns ensaios para verificar as bandas de absorção na região do UV-Vis para o corante RNL. Observa-se, na Figura V.43, que este corante possui três bandas de absorção correspondentes ao grupo cromóforo com absorção máxima em 411 nm, outro em 292 nm relacionada à ligação do grupo amina a um anel aromático e absorção por parte dos grupos aromáticos do corante em 238 nm [147,148].

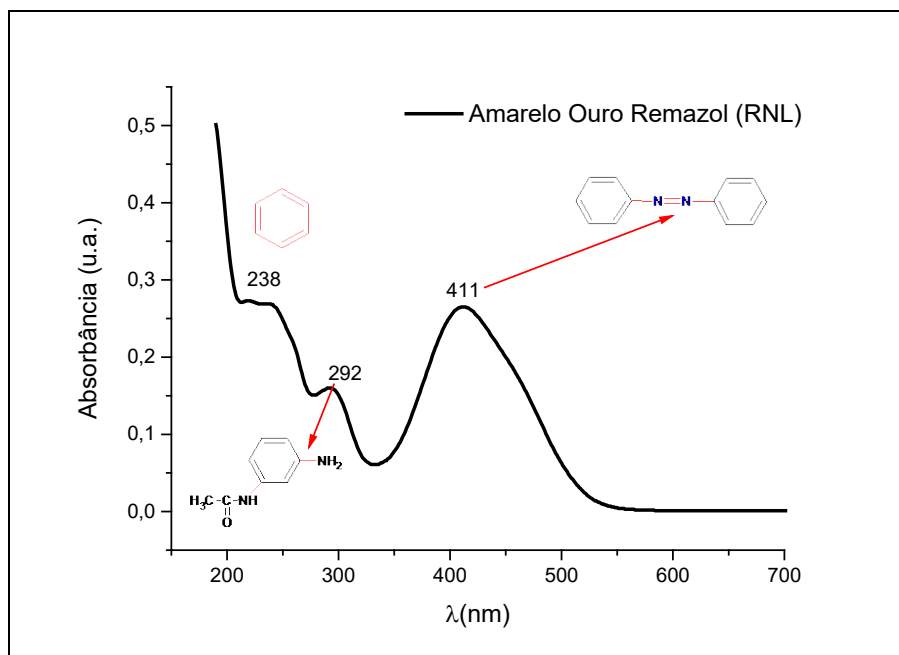


Figura V.41 - Espectro de UV-Vis da solução do corante RNL.

As amostras que foram aplicadas nos testes de fotocatalise encontram-se descritas na Tabela V.24.

Tabela V.24 - Denominações correspondentes as amostras aplicadas nos testes fotocatalíticos.

Nome de Origem	Material
MS50_45min_pH14_650°C	KNbO ₃
MS80_45min_pH5_650°C	KNb ₃ O ₈
MS80_45min_pH6_650°C	K ₄ Nb ₆ O ₁₇

Na figura V.44, são apresentados os espectros UV-vis gerados a partir dos testes de descoloração do corante RNL, em que utilizou-se a massa 10 mg de catalisador e diferentes tempos de ensaio 2 e 4 horas. Ao analisar-se o espectro de fotodegradação na presença de KNbO₃, observou-se que praticamente não há mudança na banda de absorção em 411 nm ao variar o tempo de reação. Resultado semelhante foi relatado por Brito [6] em sua dissertação de mestrado. Já para os materiais lamelares, é nítida a diminuição da banda em 411 nm com o aumento do tempo.

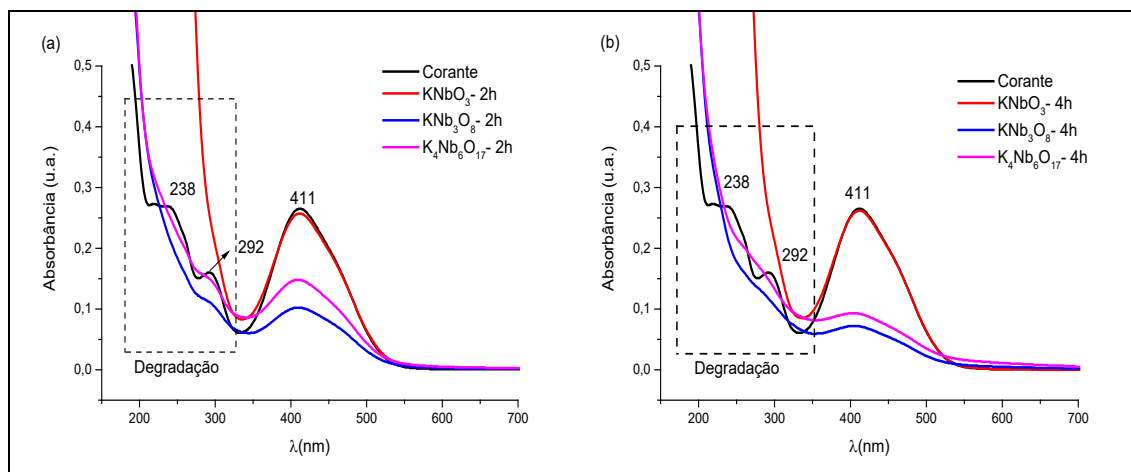


Figura V.42 - Espectros de UV-Vis das soluções do corante RNL.
- Espectros de UV-Vis das soluções do corante no pH 6, em tempos diferentes (a) 2h e (b) 4h de KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

Foram realizados testes de fotólise (sem catalisador) e adsorção para todos os materiais, nas mesmas condições dos testes de fotocatalise. Os resultados observados indicaram descolorações em torno de 4 a 6%, independente do processo.

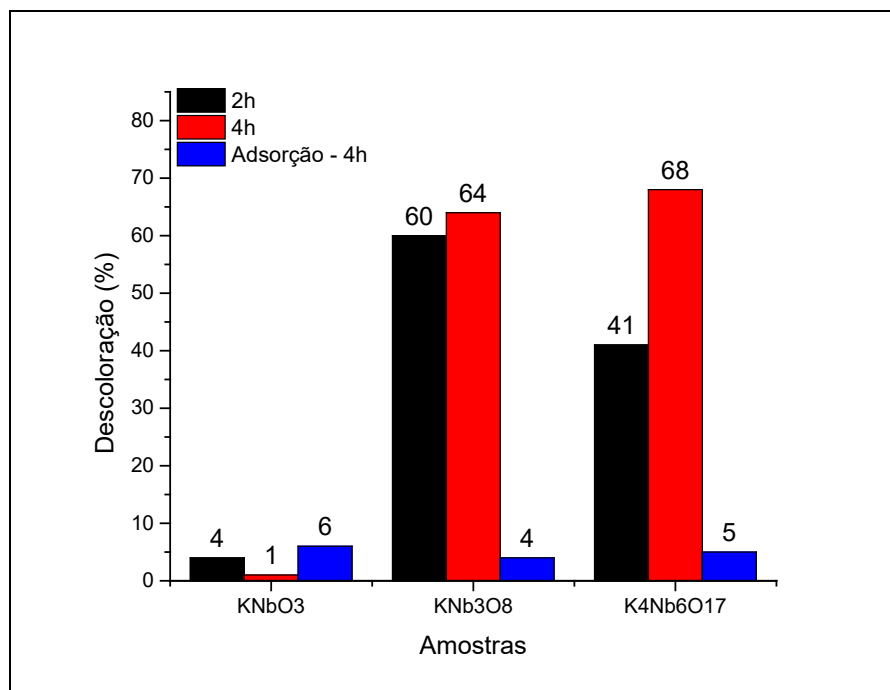


Figura V.43 - Testes de fotodescoloração realizado nas amostras de KNbO_3 , KNb_3O_8 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Todas as medidas tiveram erros entre 0,11 e 0,26.

De acordo com a Figura V.45, observa-se que a atividade do catalisador KNbO_3 é diminuta, e que as fases lamelares apresentaram valores bem superiores. Embora o KNbO_3 tenha apresentado baixa taxa de descoloração nas condições estudadas, é possível melhorar os resultados. De acordo com os estudos realizados por Brito [6], o KNbO_3 sintetizado pelo método Pechini passou a apresentar atividade de descoloração ao variar o pH da solução de seis para três. Este resultado, conforme evidenciado pela autora, estaria relacionado com os valores de pK_a apresentado para o corante RNL. Isto não foi tentado, uma vez que o objetivo desse estudo seria apenas comparar os três catalisadores entre si.

É interessante observar que o KNbO_3 apresentou o menor valor de band gap foi exatamente aquele que não apresentou atividade catalítica, nas condições estudadas. O pequeno valor de band gap apresentado por esse material pode gerar mais recombinações e dificultar o processo de fotocatalise. Além disso, o fato de não acontecer o processo de descoloração por adsorção indica que o processo é indireto, com transferência e^- / h^+ para moléculas de H_2O ou O_2 , por exemplo. Com a recombinação, não ocorre a formação dos radicais hidroxila.

Os dois materiais lamelares, tanto o KNb_3O_8 como apresentaram relevante atividade catalítica após 2 horas de exposição à luz em solução. No entanto, ao comparar-se entre si atividade fotocatalítica, pode-se inferir que o percentual de descoloração atribuído ao $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ de 41% (2 h) e 68% (4 h), foi influenciado pela presença de fase secundária do KNbO_3 .

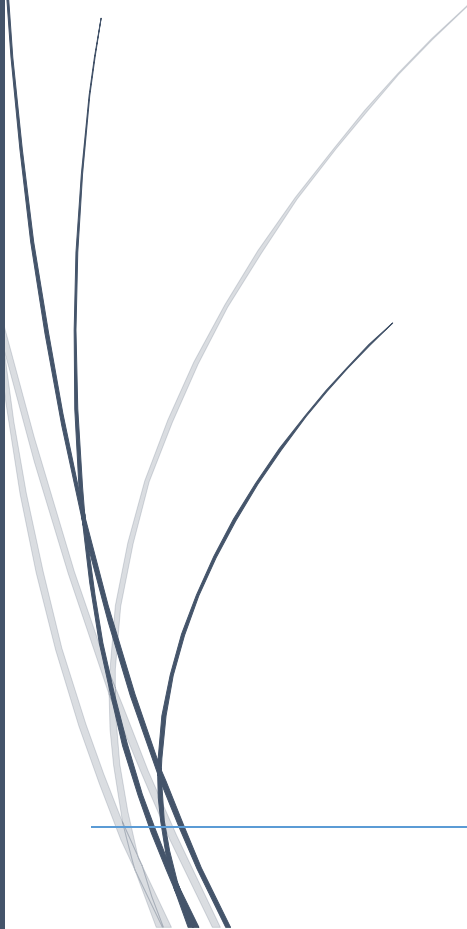
Pode-se atribuir a eficiência fotocatalítica à especial estrutura lamelar destes compostos. Os niobatos lamelares são constituídos por lamelas de octaedros de NbO_6 altamente distorcidos, que formam regiões interlamelares carregadas negativamente, que em contra partida tem sua carga neutralizada pelos íons potássio [12,61,62]. De

acordo com dados da literatura, tanto na região interlamelar como na superfície do semicondutor, pares elétron-buraco são gerados no processo de fotodegradação e podem fixar grupos OH⁻ e formar radicais hidroxila extremamente reativos. Estas espécies reagem de forma rápida com os corantes orgânicos, dando início ao processo de decomposição oxidativa. Além disso, tais elétrons fotogerados mostram-se capazes de melhorar a atividade fotocatalítica do semicondutor, por meio do processo de redução do O₂ adsorvido em radicais superóxido O₂⁻, separando-se os buracos foto-gerados dos pares de elétrons excitados [17,107].

Os niobatos lamelares apresentaram atividade catalítica menor que o P25-TiO₂ comercial para a fotocatalise do corante amarelo ouro remazol. A maior eficiência fotocatalítica do P25-TiO₂ é atribuída à sua maior área superficial, se tratando de um material manométrico, observando-se uma maior dispersão do material na solução do corante [107,149,150].

Capítulo VI

Considerações Finais



Capítulo VI: Considerações Finais

VI.1 – Conclusões

Conclui-se que, a partir do método de síntese solvotermal assistido por micro-ondas, obteve-se dois materiais precursores em menor tempo que o reportado em literatura: o sal de Lindquist e um material amorfo.

A obtenção de cada um se dá alterando-se condições reacionais, especialmente o pH da suspensão. O sal de Lindquist apresentou organização a curto e a longo alcance, e quando calcinado gerou o KNbO_3 , material muito organizado. Por outro lado, o material desordenado a curto e a longo alcance, quando calcinado, gerou as fases lamelares que possuem octaedros altamente distorcidos. Com isso, observa-se que a síntese dos niobatos está diretamente relacionada à característica do precursor utilizado na calcinação.

De modo geral as micrografias evidenciam um processo de sinterização para todas as amostras sintetizadas. Caso as partículas que formam os niobatos tenham se constituído durante o processo de síntese SMO, a etapa de calcinação teria acarretado na sinterização, devido ao diminuto tamanho das partículas, levando ao aparecimento de um difratograma mais claro, causado pelo aumento da organização a longo alcance, causado pelo aumento das partículas.

Os testes de fotocatalise indicam que a atividade do catalisador KNbO_3 é baixa, e que as fases lamelares apresentaram valores bem superiores. Embora o KNbO_3 tenha apresentado baixa taxa de descoloração nas condições estudadas, é possível melhorar os resultados.

Os dois materiais lamelares se mostraram eficientes no processo de descoloração do corante RNL, o KNb_3O_8 apresentou

atividade catalítica de 60 e 64%, $K_4Nb_6O_{17}$ apresentou 41 e 68 % de descoloração nos tempos de reação de 2 e 4 horas, respectivamente.

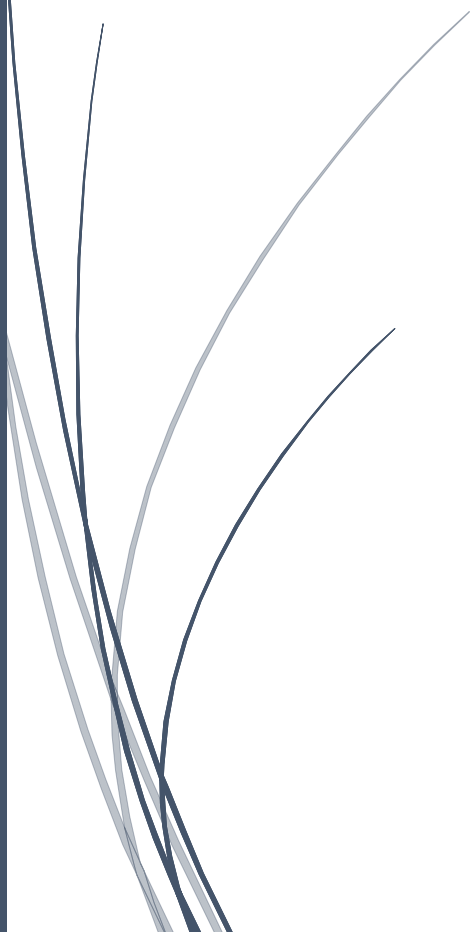
VI.2 - Perspectivas para estudos posteriores

A partir dos resultados obtidos e ideias deste trabalho, sugere-se como estudos a serem realizados:

- ✓ Realizar testes que avaliem concentrações de hidróxido de potássio superiores a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- ✓ Realizar a síntese com outros precursores, como o: Nb_2O_5 ;
- ✓ Realizar a síntese em condições hidrotermais e utilizar outros solventes, em condições solvotermiais;
- ✓ Realizar testes avaliando a influência da calcinação dos precursores nas propriedades estruturais e morfológicas dos niobatos.

Capítulo VIII

Bibliografia



Capítulo VII: Bibliografia

- 1 Oghbaei, M.; Mirzaee, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1-2, p. 175–189, 2010.
- 2 Komarneni, S.; Noh, Y.D.; et al. ChemInform Abstract: Solvothermal/Hydrothermal Synthesis of Metal Oxides and Metal Powders with and Without Microwaves. **ChemInform**, v. 41, n. 43, p. no–no, 2010.
- 3 Fuentes, L.; Mora, E. Microwave – hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO₃. v. 44, n. 3, p. 1734–1737, 2009.
- 4 Toniolo, F.S. (2010). Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese. 209.
- 5 Honório, L.M.C. (2014). K₄Nb₆O₁₇ e derivados: Síntese , caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. 95.
- 6 Brito, A.S.S. De (2014). Síntese e caracterização de KNbO₃ aplicado na fotodegradação de remazol amarelo ouro em solução aquosa.
- 7 Goh, G.K.L.; Lange, F.F.; et al. Hydrothermal synthesis of KNbO₃ and NaNbO₃ powders. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 02, p. 338–345, 2011.
- 8 Nakashima, K.; Fujii, I.; et al. Preparation of KNbO₃ nanocubes using a solvothermal method at low temperature. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, p. 693–697, 2013.
- 9 Amini, M.M.; Mirzaee, M. Effect of solvent and temperature on the preparation of potassium niobate by hydrothermal-assisted sol-gel processing. **Ceramics International**, v. 35, n. 6, p. 2367–2372, 2009.
- 10 K. SAYAMA, A. TANAKA, K. DOMEN, K. MARUYA, A.T.O. Photocatalytic Decomposition of Water over a Ni-Loaded Rb₄Nb₆O₁₇ Catalys. **Journal of Catalysis**, v. 547, p. 541–547, 1990.
- 11 Zhang, G.; He, F.; et al. Nickel-Loaded K₄Nb₆O₁₇ Photocatalyst in the Decomposition of H₂O into H₂ and O₂: Structure and Reaction Mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 120, p. 337–352, 1989.

- 12 Bizeto, M.A.; Shiguihara, A.L.; et al. Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 2512, 2009.
- 13 Zhang, G.; He, F.; et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of KNb_3O_8 with nanometer leaf-like network. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, n. 1-2, p. 82–86, 2007.
- 14 Wang, R.; Zhu, Y.; et al. Synthesis of nitrogen-doped KNbO_3 nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 123–130, 2013.
- 15 Li, X.; Kikugawa, N.; et al. Nitrogen-doped Lamellar Niobic Acid with Visible Light-responsive Photocatalytic Activity. **Advanced Materials**, v. 20, n. 20, p. 3816–3819, 2008.
- 16 Cao, Y.; Jiang, L.; et al. Nano-layered $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ as an efficient photocatalyst for methyl orange degradation: Influence of solution pH and surface-dispersed gold nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383-384, p. 209–216, 2014.
- 17 Zhang, G.; He, F.; et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of KNb_3O_8 with nanometer leaf-like network. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, n. 1-2, p. 82–86, 2007.
- 18 Zhang, G.; Gong, J.; et al. Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by KNb_3O_8 and the role of potassium in the photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1-2, p. 59–64, 2006.
- 19 Abe, R.; Shinohara, K.; et al. Preparation of porous niobium oxide by the exfoliation of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ and its photocatalytic activity. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 04, p. 861–865, 2011.
- 20 Suchanek, W.W.L.; Riman, R.R.E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **Advances in Science and Technology**, v. 45, p. 184–193, 2006.
- 21 Andrade, J.M. de (2012). Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas , precursores poliméricos , reação no estado sólido e decomposição térmica. 109.
- 22 Pinheiro, L.B. (2013). Síntese e caracterização de compósitos de Nio-YSZ-ceo com tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas. 87.

- 23 Thostenson, E.T.; Chou, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.
- 24 Brittany L. Hayes, P.D. **Chemistry at the Speed of Light**. CEM Publishing, 2002.289p.
- 25 Oliveira, A.L.M. de (2013). Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. 213.
- 26 Sanseverino, A. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.
- 27 Perreux, L.; Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium , and mechanistic considerations. **Tetrahedron**, v. 57, n. 588, p. 9199–9223, 2001.
- 28 Souza, R.O.M.A. de; Miranda, L.S. de M. e Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, p. 497–506, 2011.
- 29 Ball, D.W. **Physical Chemistry**. Cleveland State: University, Cleveland State, 2011.819p.
- 30 Atkins, P.; Paula, J. de **Physical chemistry**. 2006.1040p.
- 31 Fortuny, M.; Ramos, A.L.D.; et al. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1553–1561, 2008.
- 32 Levine, I.N. **Physical Chemistry**. New York: 2006.967p.
- 33 Li, S.; Ahuja, R.; et al. Pressure-induced phase transitions of KNbO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 44, p. 10873–10877, 2002.
- 34 Paula, A.J.; Parra, R.; et al. Synthesis of KNbO_3 nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 17-18, p. 2581–2584, 2008.
- 35 Uchida, S.; Inoue, Y.; et al. Hydrothermal synthesis of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. **Journal of Materials Science**, v. 3, p. 5125–5129, 1998.

- 36 Kinomura, N.; Kumada, N.; et al. Ion Exchange of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 2349–2351, 1985.
- 37 Cavalcante, L.; Marques, V. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: A comparative study of processing in different furnaces. **Chemical Engineering ...**, v. 143, p. 299–307, 2008.
- 38 Lemanov, V.; Sotnikov, A. Perovskite CaTiO_3 as an incipient ferroelectric. **Solid State Communications**, v. 110, p. 611–614, 1999.
- 39 Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 2001.
- 40 Tejuca, L.G.; Fierro, J.L.G.; et al. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Advances in Catalysis**, v. 36, p. 237–328, 1989.
- 41 Johnsson, M.; Lemmens, P. Perovskites and thin films-crystallography and chemistry. **Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal**, v. 20, n. 26, p. 264001, 2008.
- 42 Birol, H.; Damjanovic, D.; et al. Preparation and Characterization of KNbO_3 Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1754–1759, 2005.
- 43 Golovina, I.S.; Bryksa, V.P.; et al. Size effects in the temperatures of phase transitions in KNbO_3 nanopowder. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 14, p. 144103, 2013.
- 44 Kinoshita, T.; Senna, M.; et al. Synthesis of size controlled phase pure KNbO_3 fine particles via a solid-state route from a core-shell structured precursor. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 1897–1904, 2012.
- 45 Chaiyo, N.; Ruangphanit, A.; et al. Synthesis of potassium niobate (KNbO_3) nano-powder by a modified solid-state reaction. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 6, p. 1585–1590, 2010.
- 46 Nazeri-Eshghi, A.; Kuang, A.; et al. Preparation and properties of KNbO_3 via the sol-gel method. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 2–6, 1990.

- 47 Pribošić, I.; Makovec, D.; et al. Formation of nanoneedles and nanoplatelets of KNbO_3 perovskite during templated crystallization of the precursor gel. **Chemistry of materials**, v. 2, n. 3, p. 2953–2958, 2005.
- 48 Weber, I.T.; Garel, M.; et al. Preparation of KNbO_3 thin films onto alumina substrates by polymeric precursor method. **Thin Solid Films**, v. 493, n. 1-2, p. 139–145, 2005.
- 49 Lu, C.; Lo, S.; et al. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. **Materials Letters**, v. 34, n. March, p. 172–176, 1998.
- 50 Santos, I.C.M.S.; Loureiro, L.H.; et al. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**, v. 21, n. June, p. 2009–2015, 2002.
- 51 Liu, J.-F.; Li, X.-L.; et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. **Journal of crystal growth**, v. 247, n. October, p. 419–424, 2003.
- 52 Magrez, A.; Vasco, E.; et al. Growth of single-crystalline KNbO_3 nanostructures. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 1, p. 58–61, 2006.
- 53 Kanie, K.; Numamoto, Y.; et al. Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium Niobates Fine Particles and Their Application to Lead-Free Piezoelectric Material. **Materials Transactions**, v. 52, n. 11, p. 2119–2125, 2011.
- 54 Richter, J.; Steinbrück, A.; et al. Core-shell potassium niobate nanowires for enhanced nonlinear optical effects. **Nanoscale**, v. 6, p. 5200–5207, 2014.
- 55 Lu, C.; Lo, S.; et al. Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical conditions. **Materials Letters**, v. 55, n. July, p. 121–125, 2002.
- 56 Kong, X.; Hu, D.; et al. Transformation of potassium Lindquist hexaniobate to various potassium niobates: solvothermal synthesis and structural evolution mechanism. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 42, n. 21, p. 7699–7709, 2013.
- 57 Paula, A.J.; Zaghete, M. a.; et al. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Structurally and Morphologically Controlled Sodium Niobates by Using Niobic Acid as a Precursor.

European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2008, n. 8, p. 1300–1308, 2008.

58 Qin, B.; Tan, G.-Q.; et al. Study on Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis and the Properties of KNbO_3 Powders. **Journal of Inorganic Materials**, v. 26, n. 8, p. 892–896, 2011.

59 Magrez, A.; Vasco, E.; et al. Growth of single-crystalline KNbO_3 nanostructures. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 1, p. 58–61, 2006.

60 Schoonheydt, R.A.; Pinnavaia, T.; et al. Pillared Clays and Pillared Layered Solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 2367–2371, 1999.

61 Bizeto, M.A. (2003). Niobatos lamelares: síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes. 208.

62 Gasperin, M. Structure du triniobate(V) de potassium KNb_3O_8 , un niobate lamellaire. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 2024–2026, 1982.

63 Suzuki, S.; Teshima, K.; et al. Fabrication and photocatalytic performance of highly crystalline nanosheets derived from flux-grown KNb_3O_8 crystals. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 987, 2012.

64 Constantino, V.R.L., M. A. Bizeto, H.F.B. Photoluminescence study of layered niobates intercalated with Eu ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 278, n. 1998, p. 142–148, 1998.

65 Blasse, G.; And; et al. LUMINESCENCE OF KNb_3O_8 . **Pergamon**, v. 95, n. 7, p. 9–12, 1995.

66 Kudo, A.; Kaneko, E. Photoluminescent properties of ion-exchangeable layered oxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, n. 4-6, p. 615–620, 1998.

67 Zarei-Chaleshtori, M.; Hosseini, M.; et al. Photocatalytic decontamination of wastewater with porous material HNb_3O_8 . **Microchemical Journal**, v. 110, p. 361–368, 2013.

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

- 69 Li, X.; Pan, H.; et al. Photocatalytic reduction of CO₂ to methane over HNb₃O₈ nanobelts. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, n. 2012, p. 103–108, 2012.
- 70 Li, X.; Li, W.; et al. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane over SiO₂-Pillared HNb₃O₈. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 30, p. 16047–16053, 2012.
- 71 Li, X.; Pan, H.; et al. Nitrogen-doped SiO₂-HNb₃O₈ for rhodamine B photodegradation under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 21, p. 6252–6256, 2011.
- 72 Liu, Y.-G.; Wei, C.; et al. A hydrogen peroxide biosensor based on the direct electron transfer of hemoglobin in the nanosheets of exfoliated HNb₃O₈. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 6, p. 2211–2216, 2012.
- 73 Yang, G.; Liu, Y.; et al. Preparation and electrochemical studies of layered PANI/HNb₃O₈ nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 1, p. 78–86, 2009.
- 74 Bizeto, M.A.; Faria, D.L.A.D.E.; et al. Organic ± inorganic hybrid material synthesized by porphyrin intercalation into a layered niobate host matrix. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, p. 643–646, 1999.
- 75 Kudo, A.; Sakata, T. Effect of Ion Exchange on Photoluminescence of Layered Niobates K₄Nb₆O₁₇ and KNb₃O₈. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 43, p. 17323–17326, 1996.
- 76 Guo, X.; Hou, W.; et al. Synthesis of a novel super-microporous layered material and its catalytic application in the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1-3, p. 269–274, 2005.
- 77 Kakimoto, K.; Sugiyama, K.; et al. Direct synthesis of platelet KNbO₃ particles using KNb₃O₈ precursor and KNO₃ self-flux. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 118, n. 8, p. 696–700, 2010.
- 78 Li, L.; Deng, J.; et al. Wire Structure and Morphology Transformation of Niobium Oxide and Niobates by Molten Salt Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1207–1213, 2009.

- 79 Zhan, Z.Y.; Xu, C.Y.; et al. Large-scale synthesis of single-crystalline KNb_3O_8 nanobelts via a simple molten salt method. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 679–682, 2010.
- 80 Li, L.; Deng, J.; et al. Phase evolution in low-dimensional niobium oxide synthesized by a topochemical method. **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 4, p. 1397–403, 2010.
- 81 Yu, B.; Cao, B.; et al. Synthesis and nonlinear optical properties of single-crystalline KNb_3O_8 nanowires. **Nanotechnology**, v. 24, n. 8, p. 085704, 2013.
- 82 Yang, Z.-J.; Li, Y.-F.; et al. Layered niobic acid with self-exfoliatable nanosheets and adjustable acidity for catalytic hydration of ethylene oxide. **Journal of Catalysis**, v. 280, n. 2, p. 247–254, 2011.
- 83 Yang, G.; Kong, Y.; et al. Heating behavior and crystal growth mechanism in microwave field. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 4, p. 1371–9, 2005.
- 84 K. Nassau, J. W. Shiever, and J.L.B.; Nassau, K.; et al. Crystal Growth and Properties of Mica-Like Potassium Niobates. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 116, n. 3, p. 348–353, 1969.
- 85 MADELEINE GASPERIN, and M.T.L.B. Un niobate de rubidium d'un type structural nouveau: $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 33, p. 83–89, 1980.
- 86 Shiguihara, A.L. Investigação dos Processos de Intercalação e Esfoliação de Hexaniobato Lamelar e Preparação de Materiais Híbridos com Biopolímeros. São Paulo - SP: 2010.134p.
- 87 Shiguihara, A.L.; Bizeto, M. a.; et al. Exfoliation of layered hexaniobate in tetra(n-butyl)ammonium hydroxide aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 295, n. 1-3, p. 123–129, 2007.
- 88 Bizeto, M. a.; Constantino, V.R.L. Porphyrin inclusion into hexaniobate nanoscrolls. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, n. 1-3, p. 212–218, 2005.
- 89 Ma, R.; Kobayashi, Y.; et al. Potassium niobate nanoscrolls incorporating rhodium hydroxide nanoparticles for photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 48, p. 5982, 2008.

- 90 Lin, H.-Y.H.; Lee, T.T.-H.; et al. Photocatalytic hydrogen production with nickel oxide intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 15, p. 4055–4063, 2008.
- 91 Bizeto, M. a.; Leroux, F.; et al. 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.
- 92 Chou, H.-L.; Lee, C.-C.; et al. Characterization of $K_4Nb_6O_{17}$ synthesized by a sol-gel method for H_2 evolution. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, v. 34, n. 1, p. 3–9, 2011.
- 93 Qu, W.; Chen, F.; et al. Preparation and visible light photocatalytic performance of methylene blue intercalated $K_4Nb_6O_{17}$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 1, p. 35–41, 2010.
- 94 Chen, C.; Cheng, M.; et al. Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by mesoporous TiO_2 . **Journal of environmental management**, v. 102, p. 125–133, 2012.
- 95 Rosa, J.M.; Batista, E.A.; et al. Reuso de Efluentes Têxteis gerados por tingimentos de algodão efetuados com corantes pretos. **Química Têxtil**, v. XXXIII, n. 101, p. 32–64, 2010.
- 96 Guaratini, C.C.I.; Zanoni, V.B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.
- 97 Forgacs, E.; Cserhati, T.; et al. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment international**, v. 30, p. 953–971, 2004.
- 98 Catanho, M.; Malpass, G.; et al. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983–989, 2006.
- 99 Mourão, H.; Mendonça, V.; et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

100 Neelavannan, M.G.; Revathi, M.; et al. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of hazardous materials**, v. 149, n. 2, p. 371–8, 2007.

101 Garcia, J.C.; Oliveira, J.L.; et al. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 105–110, 2007.

102 Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1998.

Lacerda, C.A.M. (2010). Avaliação da Efetividade de Remoção de Cor de Soluções Corantes e Efluentes Têxteis pelo Tratamento Fotocatalítico com Óxidos de Ferro recobertos com Dióxido de Titânio. 93.

Leonardo, W. (2012). Síntese , Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais Síntese , Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalisadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais.

105 Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

106 Jiang, L.; Qiu, Y.; et al. Potassium niobate nanostructures: controllable morphology , growth mechanism , and photocatalytic. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 2878–2885, 2013.

107 Zhang, G.; He, F.; et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of sheet-like nanometer niobate K₄Nb₆O₁₇. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 5-6, p. 1471–1474, 2008.

108 Zhou, C.; Chen, G.; et al. High photocatalytic activity of porous K₄Nb₆O₁₇ microsphere with large surface area prepared by homogeneous precipitation using urea. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 339, n. 1-2, p. 37–42, 2011.

109 Nyman, M.; Alam, T.M.; et al. Solid-state Structures and Solution Behavior of Alkali Salts of the [Nb₆O₁₉]⁸⁻ Lindqvist Ion. **Journal of Cluster Science**, v. 17, n. 2, p. 197–219, 2006.

110 Tong, H.; Ye, J. Building Niobate Nanoparticles with Hexaniobate Lindqvist Ions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 10, p. 1473–1480, 2010.

- 111 Ye, Y.; Chen, C.; et al. Visible photoluminescence of polyoxoniobates in aqueous solution and their high electrocatalytic activities for water oxidation. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 03, n. 03, p. 59–69, 2013.
- 112 Maiorov, V.G.; Kuznetsov, V.Y.; et al. On potassium hexaniobates released in the course of preparation of concentrated niobium(V) alkaline solution. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 85, n. 12, p. 1820–1826, 2013.
- 113 Bontchev, R.P.; Nyman, M. Evolution of polyoxoniobate cluster anions. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 45, n. 40, p. 6670–2, 2006.
- 114 Nyman, M. Polyoxoniobate chemistry in the 21st century. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 40, n. 32, p. 8049–58, 2011.
- 115 Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.
- 116 C. O. Paiva Santos, D. Garcia, Y. P. Mascarenhas, J.A.E. Influencia da adicao de la e SR nos parametros estruturais do PbTiO₃. **Ceramica (Sao Paulo)**, v. 35, n. 238, p. 153–157, 1989.
- 117 Rodrigues, A.D.G.; Galzerani, J.C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1–9, 2012.
- 118 Fan, G.; Gu, Z.; et al. Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1-2, p. 534–541, 2009.
- 119 Brunauer, S.; Emmett, P.H.; et al. Gases i n Multimolecular Layers. **Adsorption of gases in multimolecular layer**, v. 407, n. 1, p. 309–319, 1936.
- 120 Clausen, L.; Fabricius, I. BET Measurements: Outgassing of Minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, n. 1, p. 7–15, 2000.
- 121 Teixeira, V.; Coutinho, F.; et al. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

- 122 Farrell, F.J.; Maroni, V.A.; et al. Vibrational analysis for $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ and $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ and the the Raman intensity criterion for metal-metal interaction. **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 2638–2642, 1969.
- 123 Mehta, P.; Mehta, R. Influence of operational parameters on degradation of commercial textile azo dye acid blue 113 (cyanine 5r) by Advanced Oxidation Technology. **Journal of Current Chemical & Pharmaceutical Sciences**, v. 1, n. 1, p. 28–36, 2011.
- 124 Nelson, W.; Tobias, R. Polycondensed anions of the transition metals: light scattering and ultracentrifugation with schlieren and interference. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 42, n. V, 1964.
- 125 Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvent, R.; et al. Etude de la structure des niobotungstates $\text{Nb}_n\text{W}_{6-n}\text{O}_{19}^{2-n}$ au moyen des spectres de vibration. **Spectrochimica Acta**, v. 33A, p. 143–154, 1977.
- 126 Wang, J.-P.; Niu, H.-Y.; et al. A novel Lindqvist type polyoxoniobate coordinated to four copper complex moieties: $\{\text{Nb}_6\text{O}_{19}[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})]_2[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})_2]_2\} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 1, p. 63–65, 2008.
- 127 Wu, S.; Liu, X.; et al. Hydrothermal synthesis of NaNbO_3 with low NaOH concentration. **Ceramics International**, v. 36, n. 3, p. 871–877, 2010.
- 128 Irle, E.; Blachnik, R.; et al. The phase diagrams of Na_2O and K_2O with Nb_2O_5 and the ternary system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Yb}_2\text{O}_3$. **Thermochimica acta**, v. 179, p. 157–169, 1991.
- 129 Wypych, F.; Arízaga, G. Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 24–29, 2005.
- 130 Pan, H.; Zhu, G.; et al. Properties of NaNbO_3 powders and ceramics prepared by hydrothermal reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1-2, p. 183–187, 2011.
- 131 Andrade, J.S. de; Pinheiro, A.G.; et al. Raman and infrared spectra of KNbO_3 in niobate glass-ceramics. **Journal of Physics**, v. 11, p. 4451–4460, 1999.
- 132 Goiffon, A.; Spinner, B. Evolution des solutions aqueuses de niobates alcalins: Existence de hauts polymères. **Talanta**, v. 24, n. 2, p. 130–132, 1977.

133 Zhang, T.; Zhao, K.; et al. Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO_3 microcubes. **Nanoscale**, p. 8375–8383, 2013.

Ana Lucia Shiguihara (2004). Hexaniobato lamelar: estudos de esfoliação e intercalação.

135 Wachs, I.; Jehng, J.; et al. Redox properties of niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, p. 199–205, 1996.

136 Wood, D.; Tauc, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, 1972.

137 Duan, C.; Mei, W.N.; et al. First-principles study on the optical properties of KNbO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 35, p. 8189–8195, 2001.

138 Shi, H.; Zou, Z. Photophysical and photocatalytic properties of ANbO_3 (A=Na, K) photocatalysts. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, p. 788–792, 2012.

139 Domen, K.; Kudo, A.; et al. Novel photocatalysts, ion-exchanged $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, with a layer structure. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 23, p. 1706, 1986.

140 Wei, Q.; Nakato, T. Preparation of a layered hexaniobate–titania nanocomposite and its photocatalytic activity on removal of phenol in water. **Journal of Porous Materials**, v. 16, n. 2, p. 151–156, 2008.

141 Hayashi, H.; Hakuta, Y.; et al. Hydrothermal synthesis of potassium niobate photocatalysts under subcritical and supercritical water conditions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 13, p. 2046, 2004.

142 Wongmaneerung, R.; Chaisan, W.; et al. Potential of vibro-milling technique for preparation of electroceramic nanopowders. **Ceramics International**, v. 34, n. 4, p. 813–817, 2008.

143 Abe, R.; Shinohara, K.; et al. Preparation of porous niobium oxides by soft-chemical process and their photocatalytic activity. **Chemistry of Materials**, v. 4756, n. 12, p. 2179–2184, 1997.

144 Suchanek, W. Synthesis of potassium niobate (KNbO_3) thin films by low-temperature hydrothermal epitaxy. **Chemistry of materials**, v. 2004, n. 10, 2004.

145 Bizeto, M. a; Alves, W. a; et al. Evaluation of hexaniobate nanoscrolls as support for immobilization of a copper complex catalyst. **Inorganic chemistry**, v. 45, n. 16, p. 6214–21, 2006.

146 Madaro, F.; Tolchard, J.R.; et al. Synthesis of anisometric KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ single crystals by chemical conversion of non-perovskite templates. **CrystEngComm**, v. 13, n. 5, p. 1350, 2011.

Kleber Figueiredo de Moura (2013). TiO_2 obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante.

Medeiros, A. (2011). Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis. 89.

Neris, A.D.M. (2014). Dissertação de Mestrado Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell.

150 Zhang, G.; Hu, Y.; et al. Wet chemical synthesis and photocatalytic activity of potassium niobate $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 9, p. 2133–2138, 2008.