



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

BRENDA SANTOS DIAS FRACHONI

**OBTENÇÃO DE HEXANIÓBATOS LAMELARES MODIFICADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA A PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
HIDROGÊNIO**

UBERLÂNDIA – MG

2020

BRENDA SANTOS DIAS FRACHONI

**OBTENÇÃO DE HEXANIOBATOS LAMELARES MODIFICADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA A PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
HIDROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio
Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes
Universidade Federal de Uberlândia



Dr. Werick Alves Machado
Universidade Federal de Uberlândia

UBERLÂNDIA – MG

2020

“A vida não precisa ser fácil, desde que não tenha sido vazia.” – Lise Meitner

“Não há alegria mais intensa que a de encontrar um fato que não pode ser entendido nos termos das ideias atualmente aceitas.” – Cecilia Payne-Gaposchkin

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Frances e Wanderson, pelo amor, apoio e investimento na minha educação. Aos meus irmãos Thalitta, Geovana e Davi por tornarem minha vida mais engraçada e repleta de boas histórias. Agradeço à minha bisavó Juvercina e tia Leda, por cuidarem de mim desde sempre, apesar de já terem partido. Também às minhas avós Lezir e Wilze, por estarem tão presentes na minha vida.

Ao João Victor M. Primo pela companhia, suporte, alto astral em todos os momentos e por todo carinho. Também agradeço aos meus amigos Mírian Chaves, William Soté, Érica Reis, Maurício Lima e Claudiane Silva por tornarem os meus dias de graduação ainda mais divertidos e por todo companheirismo, conselhos e compreensão.

Ao meu orientador, prof. Antonio Otavio de T. Patrocínio, por ter me permitido fazer parte de seu grupo de pesquisa e por todo conhecimento compartilhado didaticamente. Aos demais integrantes do Lafot, principalmente à Juliane Zacour, por terem contribuído com a minha trajetória científica.

Ao prof. Osmando F. Lopes e ao Werick Machado pelo aceite de participar da banca examinadora e poderem me avaliar nessa etapa de formação.

Ao Hugo Rocha por toda tranquilidade, conselhos e por me auxiliar durante toda a graduação. Aos professores Eduardo Franca e Ricardo Kagimura pelos aprendizados diversos que me proporcionaram.

Aos órgãos de fomentos, CAPES, CNPq e FAPEMIG que me proporcionaram parte das condições necessárias à minha formação.

RESUMO

A crescente demanda por recursos energéticos, aliada às preocupações com o aquecimento global requer o aprimoramento e desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em fontes renováveis de energia. Nesse cenário, o hexaniobato de potássio, $K_4Nb_6O_{17}$, tem grande potencial para aplicações em questões energéticas e também ambientais ao atuar como fotocatalisador para promoção de reações químicas de interesse nesses campos. Neste trabalho, avaliou-se a modificação de hexaniobato lamelar com nanopartículas de ouro modificadas com polietilenimina (PEI) em diferentes proporções: 0,50%, 0,75%, 1,00% e 2,00% m/m. O compósito foi empregado como fotocatalisador para evolução de H_2 a partir de soluções aquosas de metanol. As nanopartículas de Au empregadas apresentam cargas superficiais positivas em uma ampla faixa de pH, facilitando assim a intercalação entre as lamelas negativamente carregadas dos niobatos. A forte interação entre o niobato e as nanopartículas encapsuladas com PEI tem definitivamente um papel importante no desempenho fotocatalítico pois garantem a interação eletrônica entre os dois materiais. Após a inserção de nanopartículas de ouro na proporção de 2% no niobato esfoliado, o aumento na produção de H_2 é promissor, o material produziu quase 8 vezes mais a quantidade de H_2 produzida pelo niobato esfoliado, resultando em uma velocidade de produção de $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$.

Palavras chave: nióbio, niobato, fotocatalise, nanopartículas de ouro, water splitting.

ABSTRACT

The growing demand for energy resources, combined with concerns about global warming, requires the improvement and development of new technologies based on renewable energy sources. In this scenario, potassium hexaniobate, $K_4Nb_6O_{17}$, has great potential for applications in energy and also environmental issues by acting as a photocatalyst to promote chemical reactions of interest in these areas. In this work, the modification of lamellar hexaniobate with gold nanoparticles modified with polyethyleneimine (PEI) was evaluated in different proportions: 0.50%, 0.75%, 1.00% and 2.00% w/w. The composite was used as a photocatalyst for H_2 evolution from aqueous methanol solutions. The Au nanoparticles employed have positive surface charges over a wide pH range, thus facilitating intercalation between the negatively charged lamellae of the niobates. The strong interaction between niobate and nanoparticles encapsulated with PEI definitely plays an important role in photocatalytic performance as they guarantee the electronic interaction between the two materials. After the insertion of 2% gold nanoparticles in the exfoliated niobate, the increase in H_2 production is promising, the material produced almost 8 times the amount of H_2 produced by the exfoliated niobate, resulting in a production speed of $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$.

Keywords: niobium, niobate, photocatalysis, gold nanoparticles, water splitting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (A) Produção de H ₂ com baixo teor de carbono histórica, anunciada e no Cenário de Desenvolvimento Sustentável, 2010-2030; (B) Demanda global de H ₂ puro, 1975-2018.	11
Figura 2: Esquema geral representando alguns dos processos primários que ocorrem após a fotoativação de semicondutores (BC – banda de condução, BV – banda de valência e BG – bandgap).	13
Figura 3: (A) Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de H ₂ (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores; (B) Princípio básico de geração fotocatalítica de H ₂ através da irradiação de semicondutores.	14
Figura 4: Representação esquemática das estruturas dos niobatos lamelares (a) KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ , (b) K ₄ Nb ₆ O ₁₇ e (c) KNb ₃ O ₈ .	16
Figura 5: Representação esquemática da estrutura do niobato de fórmula K ₄ Nb ₆ O ₁₇ .3H ₂ O.	18
Figura 6: Representação esquemática da esfoliação do niobato lamelar.	19
Figura 7: Representação esquemática da estrutura do Ni/K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , e o mecanismo de reação geral para o water splitting.	20
Figura 8: Foto do simulador solar.	25
Figura 9: Difratoograma de raios X do hexaniobato lamelar sintetizado e comparado a fichas JCPDS.	26
Figura 10: Difratoograma de raios X do hexaniobato lamelar, após troca iônica e após esfoliação.	27
Figura 11: Espectroscopia Raman do niobato esfoliado ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$).	28
Figura 12: (A) Microscopia Eletrônica de Varredura do hexaniobato lamelar e (B) Microscopia Eletrônica de Varredura do niobato esfoliado.	29
Figura 13: Microscopia Eletrônica de Transmissão do niobato esfoliado.	29
Figura 14: Espectro de absorção das nanopartículas de ouro suspensas em água.	31
Figura 15: Estrutura da etilenimina, monômero que compõe a polietilenimina.	31
Figura 16: Potencial Zeta do niobato (preto) e da nanopartícula de ouro (vermelho).	32
Figura 17: Fotografia durante o processo de inserção das nanopartículas de ouro no niobato esfoliado.	32
Figura 18: Microscopia Eletrônica de Varredura do hexaniobato lamelar modificado.	33
Figura 19: Microscopia Eletrônica de Transmissão do hexaniobato modificado com 0,75 % (A) e 2 % (B) de nanopartículas.	33
Figura 20: Espectroscopia Raman do niobato esfoliado e de niobatos modificados com nanopartículas de ouro ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$).	34
Figura 21: Espectro de infravermelho das amostras de niobato esfoliado e modificado com 0,5 % e 2 % de nanopartículas de ouro.	35
Figura 22: Reflectância difusa do niobato esfoliado e dos niobatos modificados com 0,50%, 0,75%, 1,00% e 2,00% de nanopartículas de ouro.	35
Figura 23: Evolução da produção de H ₂ a partir da irradiação UV-Vis de soluções aquosas de metanol (20%) na presença de diferentes fotocatalisadores.	37

LISTA DE ABREVIações

AIE – Agência Internacional de Energia

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

e^- – elétron

E_g – Energia de *bandgap*

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

h^+ – Buraco

$h\nu$ – Energia do fóton

PEI – Polietilenimina

POA – Processo Oxidativo Avançado

SPR – Ressonância de Plasmon de Superfície

TBAOH – Tetrabutylamônio

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Hidrogênio como fonte alternativa de energia	10
1.2. Energia solar e fotocatalise heterogênea	11
1.3. Uso de niobatos como fotocatalisadores	16
2. OBJETIVOS	22
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1. Preparo do $K_4Nb_6O_{17}$	22
3.2. Adição de nanopartículas de ouro	23
3.3. Caracterizações	24
3.3.1. Difractometria de Raios-X (DRX)	24
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	24
3.3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	24
3.3.5. Potencial Zeta	24
3.3.6. Espectroscopia Raman	25
3.3.7. Espectroscopia Ótica nas Regiões Ultravioleta e Visível (UV-vis)	25
3.4. Ensaio fotocatalítico	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. $K_4Nb_6O_{17}$	26
4.2. Modificação do hexaniobato esfoliado	30
4.3. Ensaio fotocatalítico	36
5. CONCLUSÃO	38
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1. INTRODUÇÃO

1.1. Hidrogênio como fonte alternativa de energia.

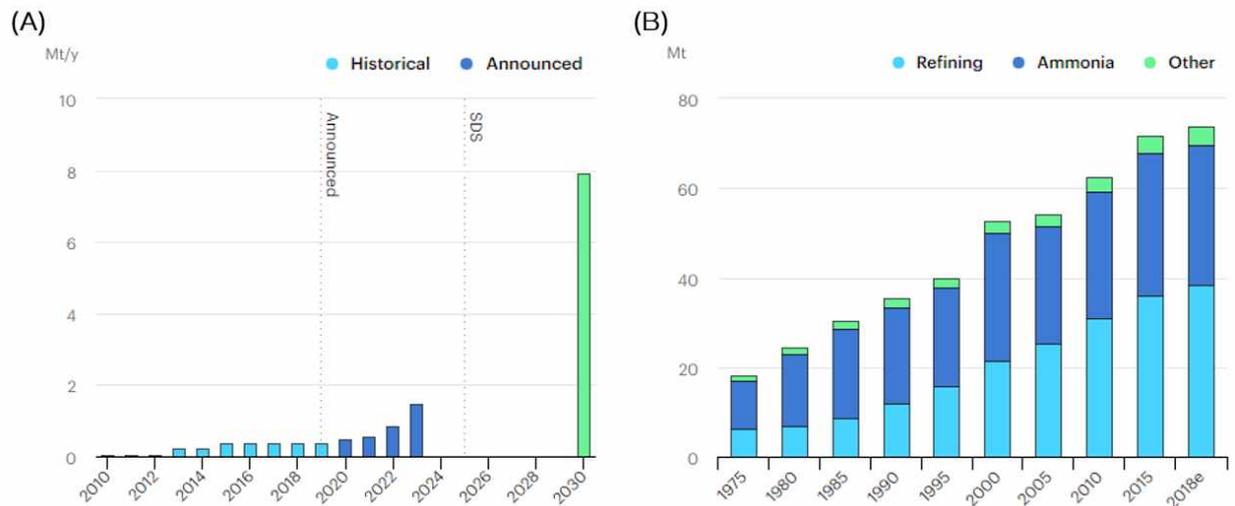
A crescente demanda por recursos energéticos, aliada às preocupações com o aquecimento global, requer o aprimoramento e desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em fontes renováveis de energia. Em 2015, a ONU propôs aos seus países membros uma nova agenda de desenvolvimento sustentável para os próximos 15 anos, a Agenda 2030, composta pelos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Dentre eles, o ODS nº 7 possui um conjunto de metas para que o mundo desenvolva uma matriz energética em que seja possível: “Até 2030, assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todos” (Agenda 2030, 2020).

O Cenário de Desenvolvimento Sustentável (CDS) da Agência Internacional de Energia (IEA) prevê uma transformação do sistema de energia global, através de uma onda de políticas e investimentos em energia limpa, de forma que o mundo possa atingir os objetivos de energia sustentável em sua totalidade, incluindo o acesso à energia e metas de qualidade do ar (IEA, 2020).

Uma opção atrativa dentre as fontes alternativas de energia é o hidrogênio (H_2), pois possui elevada energia por unidade de massa (1 kg de H_2 contém aproximadamente a energia de 2,7 kg de gasolina), o que facilita a portabilidade da energia (SMITH et al., 2007). Além disso, sua combustão gera apenas água. Embora não produza contaminantes ou gases de efeito estufa, cerca de 95% do H_2 consumido no mundo é gerado a partir de materiais fósseis, sendo obtido principalmente a partir de hidrocarbonetos como o metano e nafta – subprodutos do refino do petróleo (MARQUES et al., 2017).

De acordo com a IEA, a demanda por H_2 , que cresceu mais de três vezes desde 1975 (Figura 1), continua a aumentar - fornecida quase inteiramente por combustíveis fósseis, com 6% do gás natural global e 2% do carvão global indo para a produção de H_2 . Como consequência, a produção de H_2 é responsável por emissões de cerca de 830 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano, o equivalente às emissões de CO_2 do Reino Unido e Indonésia juntas (IEA, 2020).

Figura 1: (A) Produção de H₂ com baixo teor de carbono histórica, anunciada e no Cenário de Desenvolvimento Sustentável, 2010-2030; (B) Demanda global de H₂ puro, 1975-2018.



Fonte: IEA, 2020.

Em 2019, a capacidade de produção de H₂ com baixo teor de carbono permaneceu relativamente constante e ainda não está no caminho para atingir os objetivos relacionados à energia sustentável. A rápida implantação de instalações que utilizam H₂ com baixo teor de carbono previstas para o CDS não será possível sem estímulos contínuos de inovação para essas tecnologias. Nesse contexto, mais esforços são necessários para aumentar a escala de produção e reduzir custos, substituir o H₂ com alto teor de carbono pelo de baixo teor de carbono nas aplicações atuais e expandir o uso de H₂ para novas aplicações (IEA, 2020).

Dentre as diversas tecnologias para a produção de H₂, destaca-se a fotocatalise heterogênea com uso de semicondutores. Apesar de ser um processo eficiente, a necessidade de luz UV artificial ainda o torna pouco aplicável para escalas industriais. Para solucionar este paradigma, pesquisas recentes estão voltadas ao desenvolvimento de materiais com aproveitamento cada vez maior da luz visível do espectro solar, com o objetivo claro de se utilizar uma fonte de energia limpa, segura, renovável e principalmente abundante para a geração de H₂ via decomposição de água (NI et al., 2007; PATSOURA et al., 2007; STRATAKI et al., 2007).

1.2. Energia solar e fotocatalise heterogênea.

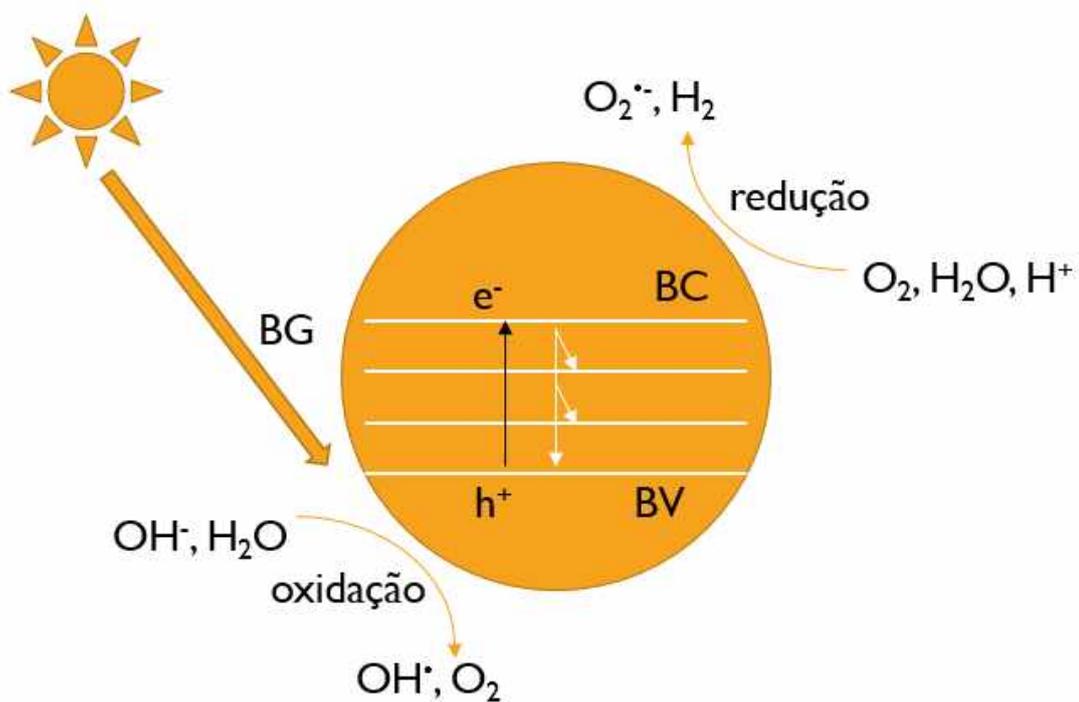
A energia solar se sobressai entre as fontes renováveis pela sua disponibilidade e acessibilidade. Estima-se que a radiação solar recebida em toda superfície da Terra durante cerca de 30 minutos seria suficiente para suprir o consumo de energia mundial por um ano (DINCER, ZAMFIRESCU, 2011). A obtenção de energia a partir do sol provoca menores danos ao meio ambiente devido à menor geração de resíduos, emissão de gases poluentes ou impactos a ecossistemas, e ainda, fornece energia de forma ilimitada, permitindo uma geração de forma descentralizada (CIRIMINNA et al., 2016; PANWAR et al., 2011). Quanto ao aproveitamento da energia solar e o desenvolvimento de tecnologias para tal, a fotoquímica assume um papel fundamental, pois compreende todos os aspectos físicos e químicos relacionados às reações fotoinduzidas. Neste aspecto a fotocatalise heterogênea, um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA), atrai grande interesse devido seu potencial de aplicações (QU, DUAN, 2013). A partir da fotoativação de um semicondutor, a energia luminosa absorvida pode ser aproveitada tanto na conversão em energia elétrica por células fotovoltaicas (PAULA, 2014; GRATZEL, 2005) ou na produção de combustíveis (SONG et al., 2011), quanto para a produção de espécies radiculares utilizadas para degradação de poluentes (RAZA et al., 2017).

A fotocatalise heterogênea baseia-se no uso de semicondutores capazes de mediar reações químicas quando em estado excitado. Os semicondutores são materiais que possuem condutividade elétrica mensurável que aumenta conforme o aumento da temperatura, diferente dos condutores metálicos que diminuem a condutividade elétrica com o aumento da temperatura. A diferença de energia entre o limite superior da banda de valência (BV) e o inferior da de condução (BC), energia de *bandgap* (E_g), é característica de cada material. Semicondutores apresentam níveis inferiores da banda de condução termicamente acessíveis para elétrons do topo da banda de valência à temperatura ambiente (GRATZEL et al., 2001; MAEDA et al., 2007). Isso permite que a absorção de fótons com energia superior a energia de *bandgap* resulte na promoção de um elétron (e^-) da BV para a BC, com a concomitante formação de uma vacância (h^+) na BV (OHTANI et al., 2010; MAEDA et al., 2011). A Figura 2 representa as principais etapas no mecanismo fotoquímico:

- Formação de portadores de carga (e^-) e (h^+) após a absorção de fótons;
- Recombinação de portadores, com liberação de calor;

- Espécies adsorvidas são reduzidas pelos elétrons foto gerados;
- Espécies adsorvidas são oxidadas pelas lacunas foto geradas;
- Possíveis reações térmicas e fotocatalíticas para produzir produtos de mineralização (MELO, 2010).

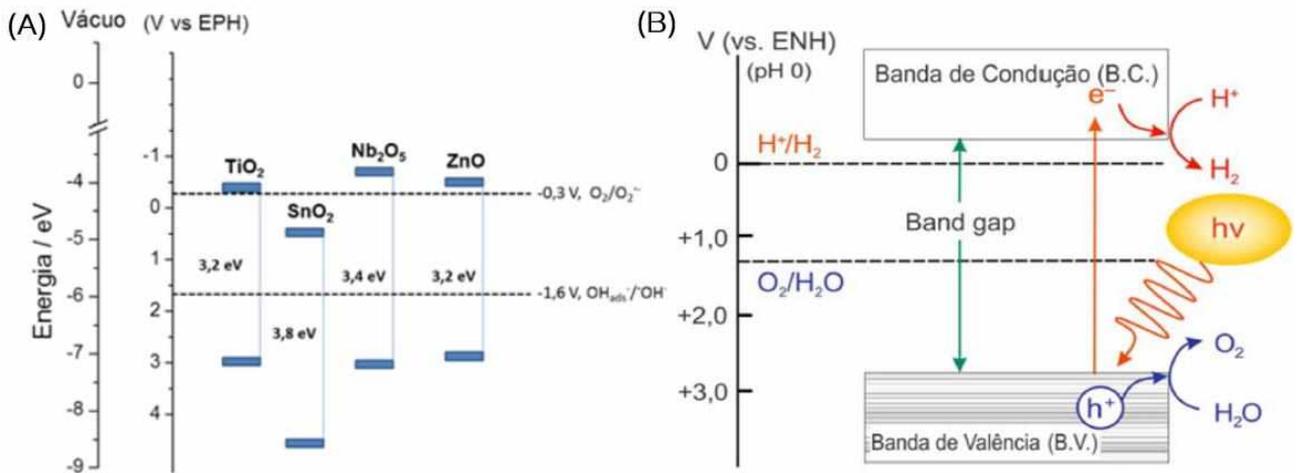
Figura 2: Esquema geral representando alguns dos processos primários que ocorrem após a fotoativação de semicondutores (BC – banda de condução, BV – banda de valência e BG – *bandgap*).



Fonte: A autora.

O potencial da banda de condução e da banda de valência do semicondutor determinam seu poder redutor e oxidante. Os semicondutores com potencial da banda de valência alto apresentam lacunas com elevado poder oxidante, além de boa estabilidade à corrosão e fotocorrosão. Porém, geralmente apresentam *bandgap* dentro da faixa UV ($E_g = 3,2 \text{ eV} \approx 390 \text{ nm}$), o que reduz a eficiência de aplicações com aproveitamento do espectro solar como fonte de radiação. As bandas de um semicondutor são mais distantes quanto maior o poder redutor e oxidante simultaneamente. O caráter isolante desse semicondutor também é maior e os comprimentos de onda requeridos para promover sua fotoexcitação são menores (BACCARO et al., 2018). A Figura 3 exemplifica os potenciais da banda de valência e de condução de alguns semicondutores e o princípio básico de geração fotocatalítica.

Figura 3: (A) Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de H₂ (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores; (B) Princípio básico de geração fotocatalítica de H₂ através da irradiação de semicondutores.

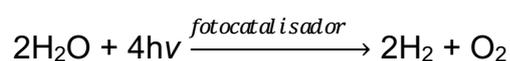


Fonte: LOPES et al., 2014 e MAEDA et al., 2007.

De acordo com Maeda, a dificuldade no desenvolvimento de um fotocatalisador adequado para a geração de H₂ pode ser atribuída à falta de materiais conhecidos que satisfaçam a três requisitos: (1) Potenciais adequados para a decomposição da água; (2) Energia de *bandgap* inferior a 3,0 eV; (3) Estabilidade do fotocatalisador. As possíveis formas de se contornar estes problemas podem envolver (MAEDA, 2011; MARQUES et al., 2017):

- A dopagem de óxidos com íons de metais de transição com configuração eletrônica do tipo d^n ($0 < n < 10$);
- Controle da banda de valência de óxidos metálicos usando orbitais p de um ânion ou os orbitais s de íons de metal do bloco p ;
- Sensibilização espectral.

Teoricamente, para ocorrer a fotólise da água é preciso que o potencial associado à banda de condução seja mais negativo que o potencial de redução de H⁺ a H₂ ($E^\circ = 0$ V vs NHE), e que o limiar da banda de valência possua um potencial mais positivo do que o potencial de oxidação da água a O₂ ($E^\circ = 1,23$ V vs NHE). Em resumo, a fotodecomposição da água ocorre da seguinte forma (MARQUES et al., 2017):



(razão molar $H_2/O_2 = 2:1$)

Existem algumas dificuldades experimentais para que o sistema convencional de geração fotocatalítica de H_2 ocorra como descrito na Figura 3B e na equação acima, em que H_2 e oxigênio gasosos são formados em um único passo. Muitos materiais só são ativos na região do UV, e quando absorvem luz visível, apresentam um potencial de redução da banda de condução mais positivo que o potencial de redução do H^+ a H_2 . O par elétron/vacância possui baixo tempo de vida, o tempo de recombinação é menor do que o tempo necessário para o par elétron/vacância atingir a superfície. Assim, apenas uma pequena parte dos elétrons gerados consegue migrar para a superfície. Para evitar que ocorra a recombinação elétron/vacância, é necessário o uso de reagentes de sacrifício como doares irreversíveis de elétrons. Neste caso, a geração de H_2 não segue o mecanismo convencional. E, por fim, a maioria dos fotocatalisadores não gera H_2 e O_2 em proporções estequiométricas (2:1) (MARQUES et al., 2017; MACHADO, 2020).

O trabalho de Fujishima e Honda publicado em 1972, foi uma das primeiras investigações em fotocatalise heterogênea relatando a possibilidade de promover a fotooxidação da água pela irradiação de um fotoanodo de TiO_2 . Os autores descreveram a produção fotoeletroquímica de H_2 e O_2 a partir do TiO_2 irradiado à luz ultravioleta. Essa reação não só dissociava água como também formava radicais hidroxilas, oxigênio livre e peróxido de H_2 , os quais são altamente oxidantes (FUJISHIMA et al., 1972). Estas observações despertaram um extenso trabalho com foco na produção de H_2 e oxigênio a partir da decomposição da água como um meio de conversão da energia solar, processo conhecido como *water splitting*. E logo se tornou evidente que essas reações poderiam também ser induzidas em diferentes semicondutores, com diferentes morfologias: desde clusters e coloides até pós e grandes monocristais.

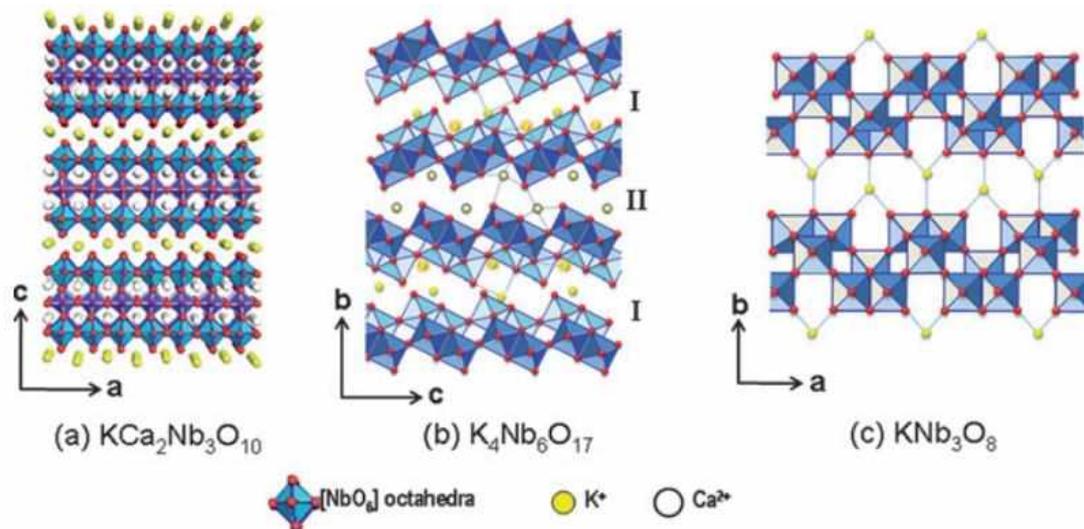
Diversos trabalhos desenvolvidos nos últimos anos têm mostrado que é possível produzir H_2 , em temperatura e pressão ambientes, por fotocatalise ao se irradiar misturas de água e compostos orgânicos (reagentes de sacrifício) na presença de um semicondutor (fotocatalisador). Alguns dos compostos orgânicos testados foram aldeídos, álcoois, ácidos orgânicos, glicerol, lactose e celulose. Sendo que os mais promissores foram os álcoois devido à facilidade de degradação na presença de

água (NI et al., 2007; PATSOURA et al., 2007; KONDARIDES et al., 2008). A otimização da produção de H_2 também pode ser realizada através da modificação de materiais com combinações estratégicas. Um exemplo é o esquema Z, um sistema com dois diferentes fotocatalisadores (ou fotossistemas) combinados usando um mediador redox apropriado. Neste sistema, os potenciais da banda de valência e de condução desses materiais se complementam para possibilitar a realização de reações de óxido redução com maior facilidade. Neste caso, a luz visível pode ser utilizada de forma mais eficiente do que em sistemas convencionais, porque a energia necessária para conduzir cada fotocatalisador é reduzida (MARQUES et al., 2017). Alguns óxidos de nióbio (Nb_xO_y) são semicondutores com valores de energia de banda proibida entre 3,1 a 4,0 eV que, aliados a valores adequados de potencial redox para as bandas de valência e condução, tornam estes materiais potenciais candidatos para aplicações em fotocatalise heterogênea (LOPES et al., 2015).

1.3. Uso de niobatos como fotocatalisadores.

O íon Nb^{5+} possui um raio iônico pequeno de 69 pm com alta densidade de carga e grande afinidade ao oxigênio, originando assim, estruturas lamelares estendidas conhecidas como niobatos (OSTERLOH, 2007; BIZETO et al., 2009). Essa configuração fornece uma considerável área superficial e possibilita uma fácil modificação seja por intercalação de espécies entre as lamelas, modificação superficial ou ainda a formação *nanosheets* e também *nanoscrolls* (SARAHAN et al., 2008; SHIGUIHARA, 2010). Dentre os mais comuns na literatura pode-se citar o hexaniobato de potássio ($K_4Nb_6O_{17}$) (MAEDA et al., 2008; CAO et al. 2014; BI et al., 2015; NUNES, 2017) e o niobato de cálcio ($KCa_2Nb_3O_{10}$) representados na Figura 4 (SABIO et al., 2012; MAEDA et al., 2015; OSHIMA et al., 2015).

Figura 4: Representação esquemática das estruturas dos niobatos lamelares (a) $KCa_2Nb_3O_{10}$, (b) $K_4Nb_6O_{17}$ e (c) KNb_3O_8 .



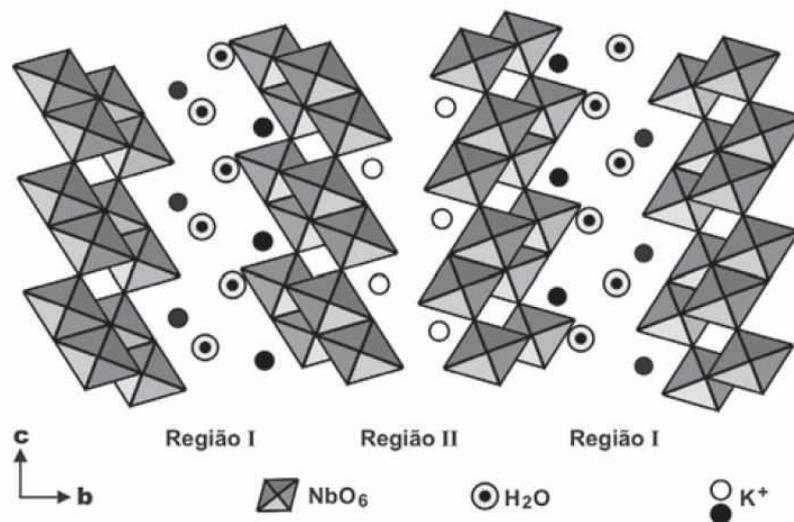
Fonte: BIZETO et al., 2009.

Além das vantagens citadas, os niobatos lamelares são materiais de grande interesse para pesquisadores brasileiros, devido à grande quantidade de nióbio no território nacional. O Brasil detém 98% das reservas exploráveis no mundo, sendo responsável por mais de 90% do volume comercializado mundialmente (ALVARENGA, 2013). As primeiras fases do niobato foram relatadas em 1955 por Reisman e Frederic com a investigação dos produtos da reação do Nb_2O_5 com o K_2CO_3 : K_3NbO_4 , KNbO_3 , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, KNb_3O_8 e $\text{K}_6\text{Nb}_{44}\text{O}_{113}$ (REISMAN et al., 1955). Nassau e coautores estudaram cristais de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ em 1969 (NASSAU et al., 1969). Uma nova série de fases foi relatada em 1982 por Dion et al., as estruturas apresentavam fórmula $\text{M}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ onde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ou TI (DION et al., 1981). Alguns anos depois, Jacobson e coautores investigaram a reatividade intercarnada da série de compostos em camadas $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ (JACOBSON, et al., 1985). Desde então, uma classe de cristais ortorrômbicos em camadas com a fórmula geral $\text{A}_x[\text{B}_{m-1}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ é conhecida como compostos Dion-Jacobson (onde A representa um monócation alcalino; B um íon alcalino-terroso; $m = 1, 2$ e $2 \leq n \leq 7$; n indica o número de cadeias de $[\text{NbO}_6]$ que formam cada placa semelhante a perovskita (BIZETO, 2009). Além disso, muitos niobatos diferentes são atualmente conhecidos como álcali (M^+NbO_3), columbita ($\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$) e ortonibatos de terras raras (YNbO_4) (NICO et al., 2016; NUNES et al., 2020).

O hexaniobato lamelar $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ possui características favoráveis para aplicação em fotocatalise, dentre elas propriedades semicondutoras,

fotosensibilidade, sítios ácidos, estabilidade química e possibilidade de intercalação de cátions (HONORIO, 2014; ZHANG, 2008). Ele é formado a partir da repetição de unidades octaédricas de $[\text{NbO}_6]$, que se ligam tanto pelos vértices quanto pelas arestas em que o Nb^{5+} ocupa sítios octaédricos (SHIGUIHARA, 2004). Essas camadas formadas possuem carga negativa e, a fim de se manter a eletroneutralidade do sistema íons K^+ ocupam os espaços interlamelares. Sua célula unitária é do tipo ortorrômbico, formada pelo empilhamento de quatro lamelas ao longo do eixo cristalográfico b . As orientações das lamelas formam duas regiões interlamelares cristalograficamente diferentes que se dispõem alternadamente e são classificados em tipos I e II, conforme Figura 5 (GASPERIN, BIHAN, 1980). Cada região possui diferentes propriedades de intercalação e troca iônica. Enquanto que na região II, os íons K^+ podem ser substituídos por cátions monovalentes, na região I ocorre a troca por cátions monovalentes ou bivalentes (TAKATA et al., 1998). Assim, essas duas regiões apresentam diferentes comportamentos para troca iônica e intercalação de outras espécies (NUNES, 2017).

Figura 5: Representação esquemática da estrutura do niobato de fórmula $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

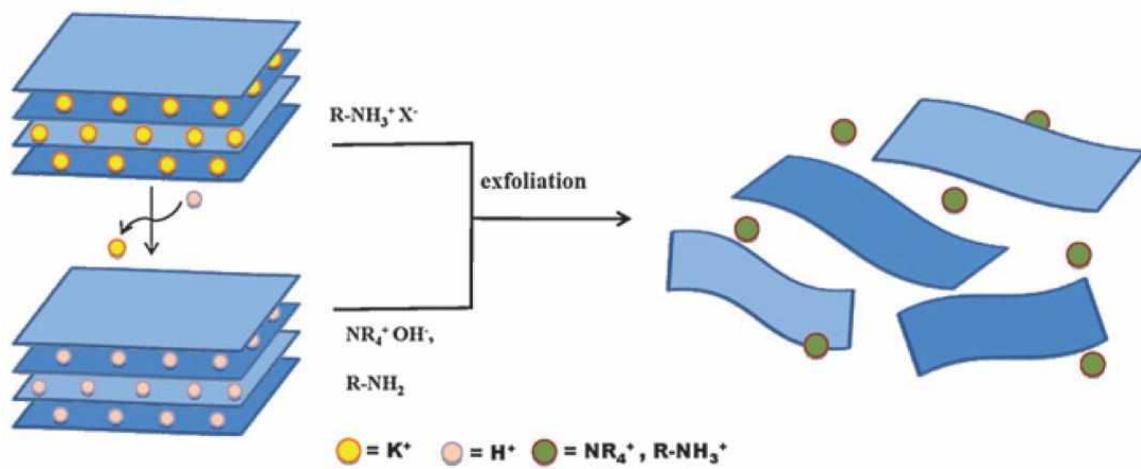


Fonte: BIZETO, 2006.

A prévia troca iônica do K^+ interlamelar por H^+ é utilizada para contornar a dificuldade em se intercalar espécies maiores entre as lamelas (BIZETO, 2003). A intercalação de espécies volumosas, como sais n -alquilamônio, n -alquilaminas e hidróxidos de tetraalquilamônios pode aumentar gradativamente a distância

interlamelar até resultar na esfoliação e separação das camadas do niobato (Figura 6). A suspensão estável do niobato quando em solução de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) possibilita diversas aplicações como a formação de partículas encurvadas (*nanoscrolls*), e também a confecção de filmes finos pela técnica de *layer-by-layer*. Além disso, a esfoliação permite um aumento da área superficial específica do material (SHIGUIHARA, 2010; NUNES, 2017).

Figura 6: Representação esquemática da esfoliação do niobato lamelar.



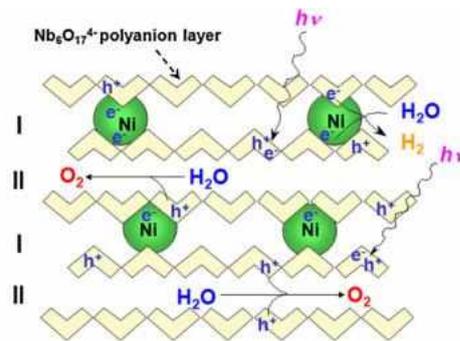
Fonte: BIZETO et al., 2009.

Estudos prévios mostraram que a atividade fotocatalítica dos niobatos é limitada na região do ultravioleta (<390 nm), devido ao valor de energia de *bandgap* próximo a 3,5 eV (SABIO et al., 2012). O $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ esfoliado puro é caracterizado por uma absorção intensa entre 290 e 365 nm atribuída à excitação do *bandgap*, que é estimada em cerca de 3,7 eV (NUNES, 2019). Diante disso, estratégias têm sido desenvolvidas a fim de estender a atividade fotocatalítica dos materiais baseados em niobatos para a região do visível (400-700 nm), a qual representa cerca de 50% da energia solar que atinge a superfície da Terra (ABE et al., 2013).

O grupo de Domen e colaboradores desenvolveram diversos estudos pioneiros que contribuíram para a aplicação do hexaniobato de potássio como fotocatalisador e publicaram o primeiro trabalho relatando a fotoatividade do hexaniobato de potássio para a produção de H_2 em solução aquosa de metanol (20% v/v) (DOMEN et al., 1986a). Naquele mesmo ano, os autores reportaram a produção de H_2 para o $K_4Nb_6O_{17}$ após troca iônica por diferentes cátions como, por exemplo, H^+ , Cr^{3+} , Co^{2+}

entre outros (DOMEN et al., 1986b). Em um trabalho do grupo de 1988, o $K_4Nb_6O_{17}$ foi combinado com nove diferentes óxidos como Cr_2O_3 , NiO , PtO , entre outros (KUDO et al., 1988). Os melhores resultados de produção de H_2 foram obtidos para o $NiO-K_4Nb_6O_{17}$ e a partir de então, outros trabalhos foram publicados utilizando tal fotocatalisador (KUDO et al., 1989; DOMEN et al., 1990; SAYAMA et al., 1990). A modificação de $K_4Nb_6O_{17}$ com Ni nanoparticulado (Figura 7), que é intercalado no espaço interlamelar I, resulta em um aumento acentuado na velocidade de produção de H_2 (MAEDA, 2011; KUDO et al., 1989).

Figura 7: Representação esquemática da estrutura do $Ni/K_4Nb_6O_{17}$, e o mecanismo de reação geral para o *water splitting*.



Fonte: MAEDA, 2011.

Segundo o mecanismo proposto para o $Ni/K_4Nb_6O_{17}$ (Figura 7), ambas regiões interlamelares são hidratadas e os elétrons fotoexcitados migram para as nanopartículas de Ni na região I, onde H^+ e/ou H_2O são reduzidos a H_2 . As vacâncias reagem com moléculas de água na região 2 para formar O_2 . Os locais de evolução de H_2 e O_2 são, portanto, separados fisicamente por folhas de niobato, o que resulta na redução da probabilidade de recombinação H_2-O_2 , em outras palavras, a diferença de locais de evolução de H_2 e O_2 reduz a possibilidade de formação de água através da combinação desses elementos (KUDO et al., 1989).

Nos anos seguintes, diversas modificações foram realizadas em hexaniobatos a fim de se obter maiores velocidades de produção de H_2 com o aproveitamento da luz visível. Dentre elas, destaca-se a fotodeposição de platina no $K_4Nb_6O_{17}$ e, em seguida, a dispersão em solução aquosa contendo $Ru(bpy)_3^{2+}$ (MAEDA et al., 2008); a modificação superficial por fotodeposição de nanopartículas de Pt e IrO_x ($x = 1,5$ a 2) onde as amostras que continham Pt foram as que apresentaram a maior velocidade

de produção de H₂ e levaram a um deslocamento do potencial da banda de valência de -0,75 V dos *nanoscrolls* para -0,51 V (TOWNSEND et al., 2011); e a associação estratégica com o ácido trifluoroacético (TFA) como cocatalisador sendo observada uma velocidade de produção de H₂ 32 vezes maior do que a produzida quando se utilizou somente o hexaniobato sem cocatalisador (BI et al, 2015).

Recentemente, nosso grupo investigou a influência do meio, de precursores do cocatalisador (platina) e do tratamento térmico na fotoatividade de hexaniobatos modificados com Pt (K_{4-x}H_xNb₆O₁₇) utilizados para a evolução de H₂ (NUNES, 2017). Essas diferentes condições de preparação das amostras afetaram principalmente suas configurações e morfologias. O desempenho da evolução de H₂ se apresentou dependente dessas condições, em que a fotorredução de precursores de platina foi identificada como o melhor método para a preparação desses fotocatalisadores em relação à redução em altas temperaturas (NUNES et al., 2020). O hexaniobato lamelar (K_{4-x}H_xNb₆O₁₇) suspenso em hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) mostrou um bom desempenho na deposição *layer-by-layer*, formando um filme catalítico. Filmes finos foram montados por imersões alternativas de substrato FTO em hexaniobato esfoliado com [Pt(NH₃)₄]²⁺ pré-adsorvido na suspensão (pH = 8) e poli(cloridrato de alilamina) (pH = 4) em até 25 bicamadas. O tratamento térmico adicional a 500 °C removeu as espécies orgânicas, levando a uma montagem difusa de *nanoscrolls* de hexaniobato com Pt uniformemente distribuída na superfície. Os filmes de hexaniobato foram capazes de fotocatalisar a evolução de H₂ a partir de soluções de metanol 20% (v/v) em água com rendimento quântico aparente sendo proporcional ao número de bicamadas depositadas. Este comportamento evidencia que nenhum sítio fotocatalítico é perdido devido à deposição de material. Além disso, quando os nanoclusters de Pt foram adicionados a composição do filme, as taxas de evolução de H₂ observadas foram aproximadamente duas vezes maiores, atingindo 4,0% ± 0,5% (NUNES et al., 2020).

Nakato e Kasai modificaram hexaniobatos formando nanopartículas de Au entre as lamelas ao conduzir uma reação fotoquímica utilizando uma suspensão coloidal com ouro ([Au(en)₂]³⁺). A quantidade de Au foi ajustada para 1 ou 5% em relação à massa do niobato. Em seguida, AgNO₃ e citrato de sódio foram dissolvidos no coloide de *nanosheets* de niobato depositadas com Au a 1 mmol L⁻¹, e o coloide foi irradiado por uma lâmpada de xenônio. A excitação de plasma das nanopartículas de

Au depositadas com luz visível causam outra reação fotoquímica, pela qual os cátions Ag^+ são reduzidos a nanopartículas de Ag com ânions citrato. Como resultado, obtiveram *nanosheets* de niobatos modificados com nanopartículas binárias de metal nobre (NAKATO et al., 2011). A mistura de nanopartículas de Au com semicondutores fotocatalisadores formam sistemas complexos de fotocatalise. Isso se deve à ressonância de plasmon de superfície (SPR) característica das nanopartículas de ouro que ocorre na região de comprimento de onda visível. Com essa propriedade ótica, nanopartículas de ouro têm sido utilizadas para várias aplicações plasmônicas incluindo a transferência de carga conduzida por excitação de plasmon. As nanopartículas semicondutoras quando excitadas sofrem separação de cargas. Por causa do tamanho pequeno dessas partículas e a alta velocidade de recombinação, apenas uma fração (~5-10%) dessas cargas podem ser utilizadas para induzir processos redox na interface. Quando empregado em semicondutores, o metal nobre atua como um reservatório de elétrons foto gerados e promove o processo de transferência de carga interfacial. A deposição de nanopartículas de um metal nobre em semicondutores é benéfica para maximizar a eficiência de reações fotocatalíticas (KAMAT, 2007; NAKATO et al., 2011). A inserção de nanopartículas de ouro nas estruturas estendidas do niobato lamelar pode proporcionar uma melhoria significativa na produção de hidrogênio.

2. OBJETIVOS

Investigar novas metodologias para promover a intercalação de nanopartículas de ouro em hexaniobatos lamelares com vistas ao aumento da produção fotocatalítica de H_2 .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparo do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

O hexaniobato de potássio foi preparado através da reação de estado sólido do Nb_2O_5 (CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, grau óptico) com o sal K_2CO_3 (NAKATO et al., 1992; BIZETO, 2003). A mistura com a proporção molar de interesse, 2,1 K_2CO_3 (1,45 g) para 3,0 Nb_2O_5 (4,00 g), foi macerada e submetida a dois ciclos de sinterização a 1100 °C. O sólido resultante foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C. Para a troca iônica dos K^+ interlamelares por H^+ , 3,00 g do niobato foram suspensos em uma solução de H_2SO_4 0,2 mol L^{-1} (MAEDA et al., 2008) e mantidos em agitação por três dias. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C.

Em seguida foi feita a esfoliação do niobato com uma solução (100 mL) de hidróxido de tetrabutílamônio (TBAOH) 8×10^{-3} mol L^{-1} (SILVA et al., 2012; SHIGUIHARA et al., 2007). A suspensão resultante foi colocada no ultrassom por 10 minutos e deixada à temperatura ambiente sob agitação magnética por 7 dias. Após este período, cessou-se a agitação e a suspensão foi deixada em repouso para o sólido não esfoliado decantar. Em seguida, o sobrenadante foi separado do sólido com auxílio de uma pipeta de Pasteur e adicionou-se algumas gotas de HNO_3 o início da precipitação de um sólido gelatinoso branco. (NUNES, 2017). O niobato esfoliado obtido foi lavado com água deionizada e centrifugado por pelo menos três vezes. E em seguida, foi seco em estufa a 80 °C por algumas horas.

3.2. Adição de nanopartículas de ouro.

As nanopartículas de ouro (Au-PEI) obtidas por meio da redução do ácido cloroáurico hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) na presença da polietilenimina e radiação UV, foram fornecidas pelo grupo do Prof. Leonardo Paterno (UnB) (TEIXEIRA et al. 2016). Para realizar a modificação do niobato esfoliado seco, este foi suspenso em água deionizada e o pH ajustado para 8. Foi adicionada a solução coloidal de Au-PEI de acordo com a proporção desejada: 0,5%, 0,75%, 1% e 2% m/m. A suspensão foi mantida em agitação por 4 dias, foi filtrada com filtro de placa porosa para a remoção dos sólidos que se aglomeram na superfície. A solução resultante foi centrifugada e lavada com água deionizada. O sólido resultante foi seco em estufa a 80 °C por algumas horas.

3.3. Caracterizações.

3.3.1. Difratometria de Raios-X (DRX).

Para avaliação do grau de cristalinidade e definição das fases cristalinas dos materiais, foram realizadas análises de Difratometria de Raios-X (DRX), utilizando o equipamento Shimadzu XDR-6000 do no Laboratório de Multiusuários UFU, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com software próprio a 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram coletados a uma velocidade de 1°min^{-1} , passo de $0,02^\circ$ e em uma faixa de 4 a 70° .

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétron secundário e tensão de aceleração 5,0 kV.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada utilizando um Microscópio eletrônico de transmissão Hitachi HT7700 do Centro de Microscopia Avançada do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade Federal de Uberlândia, com uma tensão de aceleração de 100 kV.

3.3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

Através do equipamento FT-IR Frontier da marca PerkinElmer e no modo ATR (Attenuated Total Reflection) com detector de Csl, foram registrados os espectros vibracionais das amostras. A quantidade de scans para cada espectro foi de 16 acumulações, com velocidade de varredura $0,2 \text{ cm s}^{-1}$ na região de 4000 a 220 nm.

3.3.5. Potencial Zeta.

Para obtenção do Potencial Zeta em diferentes pHs, foi utilizado um equipamento Malvern, modelo Zetasizer ZS90, disponibilizado pelo Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da UnB.

3.3.6. Espectroscopia Raman.

Os espectros vibracionais Raman foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU no espectrômetro LabRAM HR Evolution marca Horiba com laser de excitação de 532 nm em potência de 25% e grade de 600 linhas/mm. Os espectros foram obtidos pela acumulação de 8 scans no intervalo de 70 a 2000 cm^{-1} .

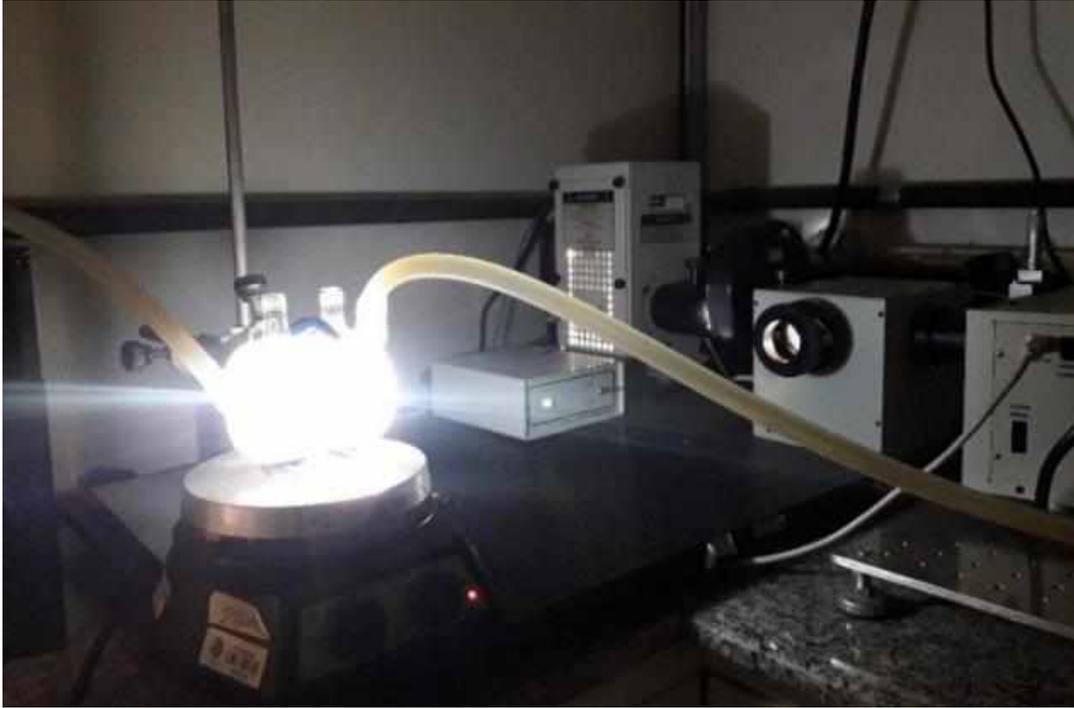
3.3.7. Espectroscopia Ótica nas Regiões Ultravioleta e Visível (UV-vis).

Para as análises do comportamento óptico e eletrônico dos materiais, foi utilizada a técnica de espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível, no equipamento de marca Shimadzu modelo UVPC 2501 com esfera de reflectância difusa em um comprimento de onda na extensão de 200-800 nm. Foi utilizado como material de referência durante as análises o sulfato de bário (BaSO_4). Para verificar a região de absorção das nanopartículas, o espectro foi obtido no equipamento marca Shimadzu modelo 1650PC empregando-se cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 e 0,1 cm.

3.4. Ensaio fotocatalítico.

Nos ensaios fotocatalíticos com amostras em suspensão, foi utilizado um reator de borossilicato enjaquetado de 16 mL conectado a um banho termostatizado para obter a temperatura constante em 25 °C. As soluções foram submetidas à agitação magnética constante e o reator foi exposto à radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio de 300 W, conforme Figura 8. Foram utilizados 10 mL de uma solução de metanol 20% v/v e 5 mg do fotocatalisador no reator vedado em atmosfera de Ar, em agitação magnética constante. Alíquotas do headspace foram coletadas periodicamente por meio de um cromatógrafo gasoso marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com a coluna porapak N 2 mm e detector TCD (detector de condutividade térmica). Com as seguintes temperaturas: injetor a 120 °C, forno a 35 °C e detector a 150 °C.

Figura 8: Foto do simulador solar.



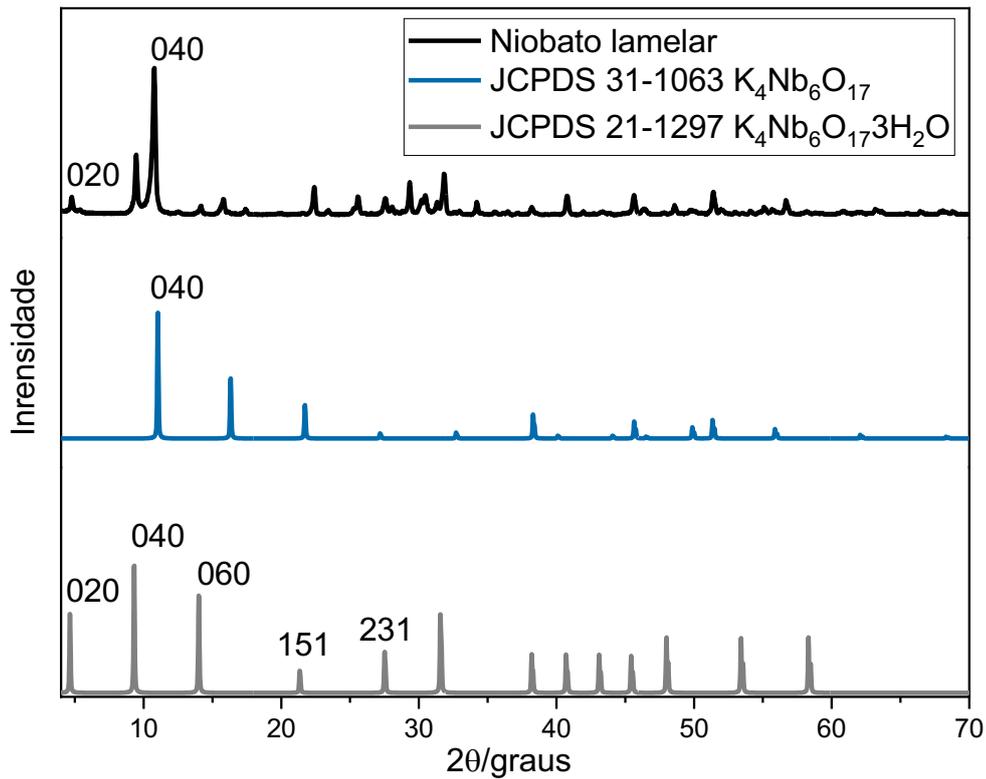
Fonte: A autora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. $K_4Nb_6O_{17}$.

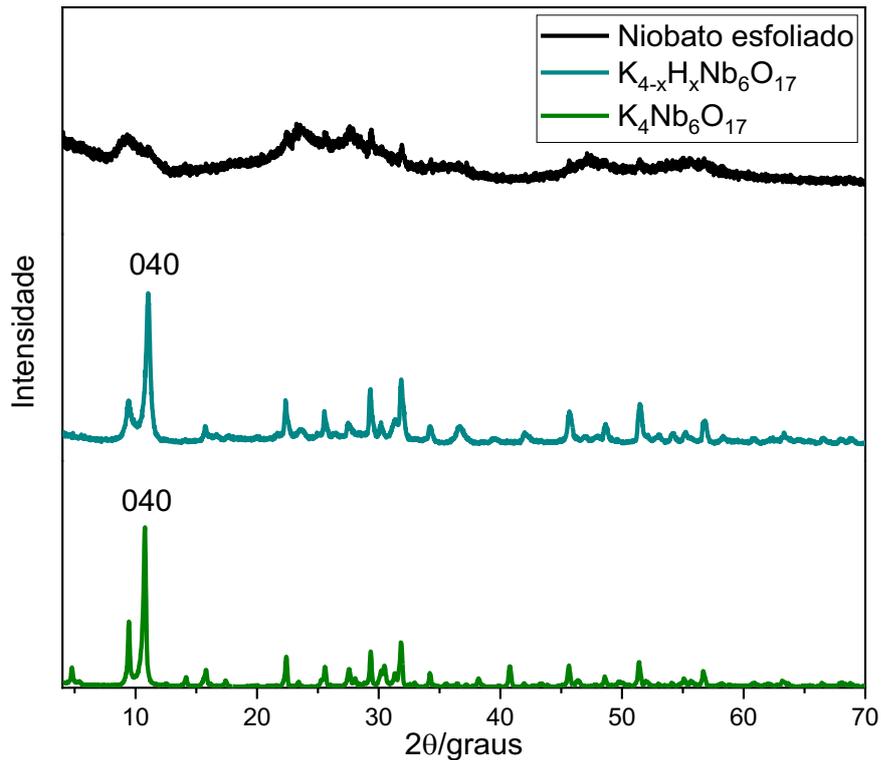
Os hexaniobatos (lamelar, após a troca iônica e após a esfoliação) foram analisados por meio de difratometria de raios-X. Conforme visualizado na Figura 9, picos estreitos e intensos foram observados para o hexaniobato lamelar, indicando que o material possui alta cristalinidade. O difratograma é característico de estrutura lamelar e corresponde à uma combinação do hexaniobato triidratado $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ com o hexaniobato $K_4Nb_6O_{17}$, baseado nas fichas cristalográficas JCPDS 21-1297 e JCPDS 31-1063. Os principais picos de difração podem ser indexados aos planos 020, 040, 060, 151, 231 e 0121, com célula unitária de sistema ortorrômbico com parâmetros de rede próximos de $a = 7,8 \text{ \AA}$, $b = 37,8 \text{ \AA}$ e $c = 6,5 \text{ \AA}$. Em geral, os picos (0k0) em baixos ângulos são referentes ao espaçamento entre as lamelas empilhadas.

Figura 9: Difratograma de raios X do hexaniobato lamelar sintetizado e comparado a fichas JCPDS.



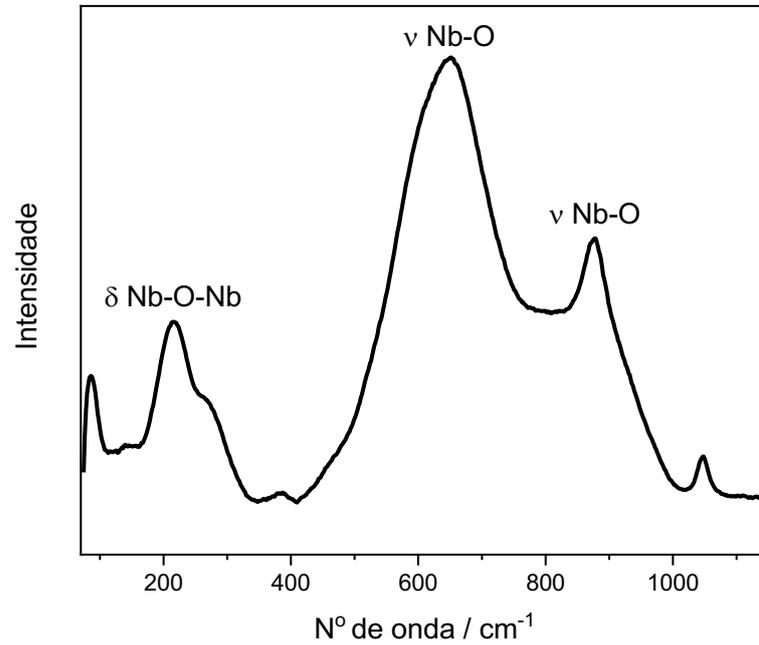
Após o processo de troca iônica, poucas mudanças são observadas no difratograma, apenas um alargamento dos picos em relação ao sólido sintetizado. A esfoliação, no entanto, provoca a diminuição drástica da cristalinidade, alargando os picos de difração, Figura 10. O sólido esfoliado não apresenta picos de difração definidos uma vez que a ordenação das lamelas foi totalmente destruída pelo tratamento químico imposto a amostra.

Figura 10: Difratograma de raios X do hexaniobato lamelar, após troca iônica e após esfoliação.



O espectro Raman do niobato esfoliado, Figura 11, se caracteriza por bandas na região entre 500 e 700 cm^{-1} , que são referentes ao estiramento Nb-O em compostos de estrutura octaédrica com pouca distorção, e bandas na região de 850 e 1000 cm^{-1} , que são referentes ao mesmo modo vibracional porém em estruturas octaédricas com alto grau de distorção. As bandas na região compreendida entre 200-300 cm^{-1} são referentes à deformação angular das ligações Nb-O-Nb. Bandas estreitas e intensas na região de 900 a 1000 cm^{-1} , referentes ao estiramento Nb=O, não foram identificadas, podendo estar possivelmente sobrepostas.

Figura 11: Espectroscopia Raman do niobato esfoliado ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$).



A morfologia das amostras foi observada através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Figura 12 e 13. O hexaniobato lamelar apresenta estrutura característica de placas sobrepostas. Após o processo de esfoliação, foi observada a presença de lamelas individuais do niobato, tendo o formato de *nanoscroll* devido ao enrolamento das mesmas.

Figura 12: (A) Microscopia Eletrônica de Varredura do hexaniobato lamelar e (B) Microscopia Eletrônica de Varredura do niobato esfoliado.

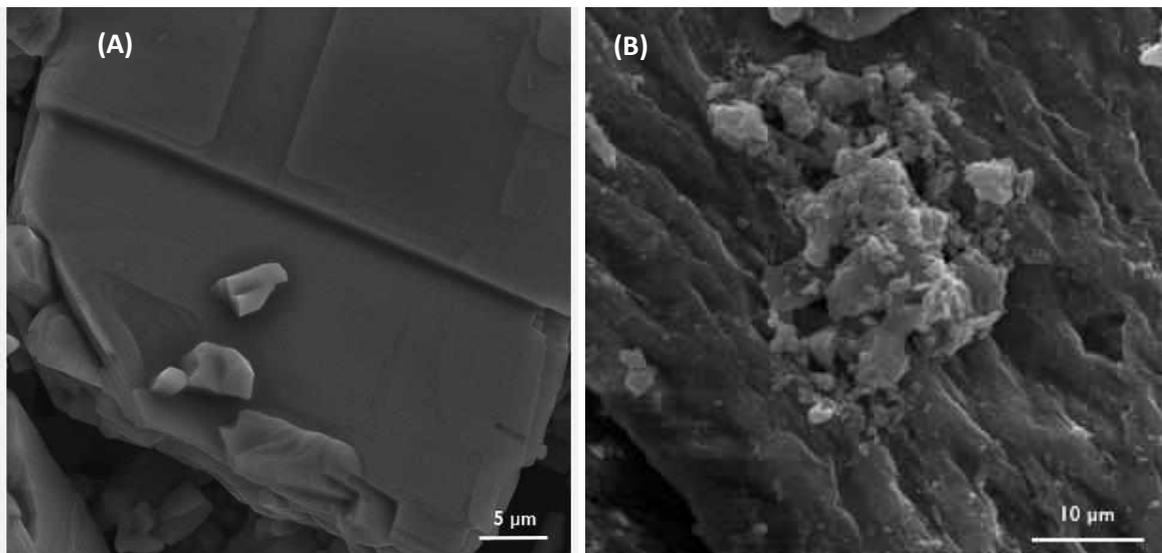
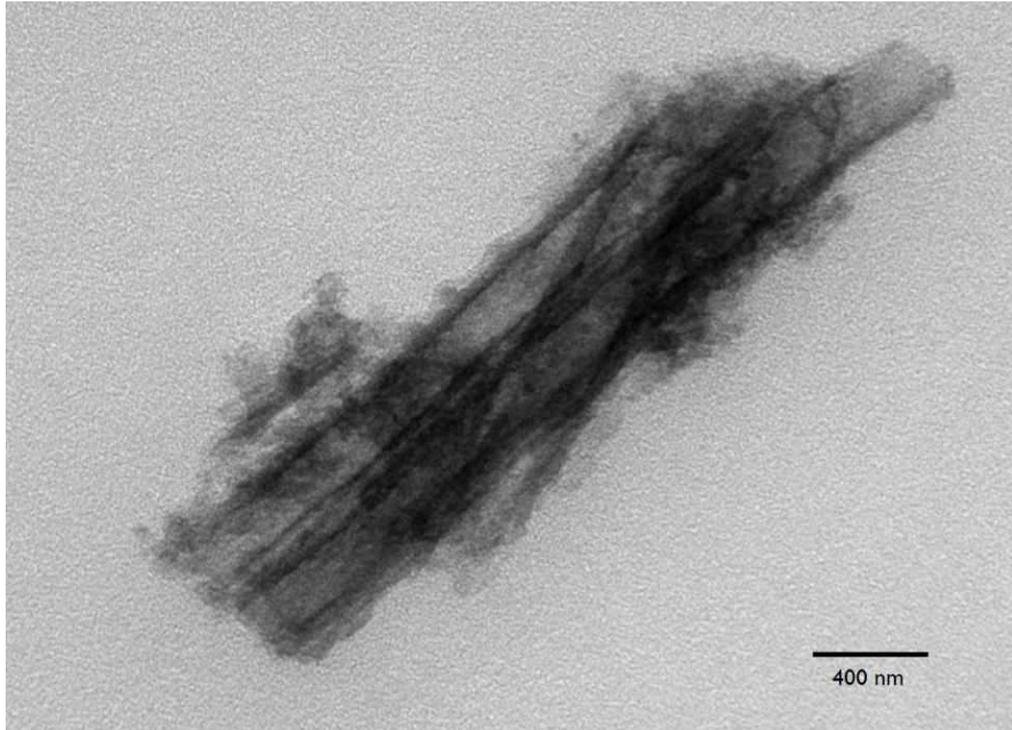


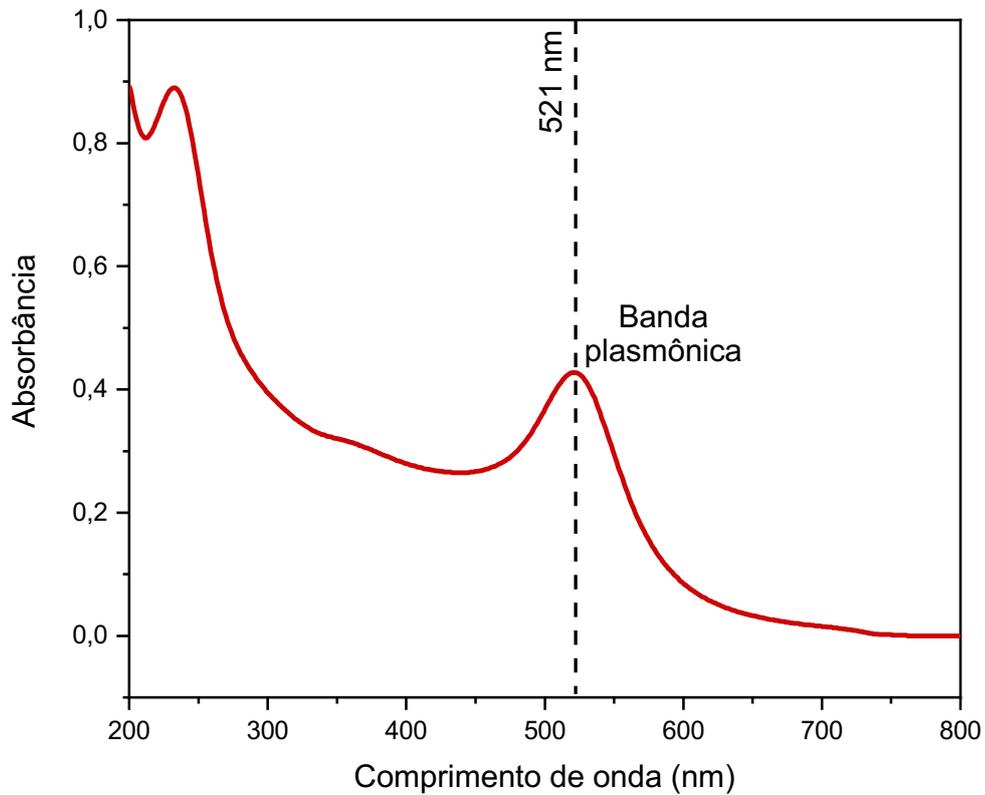
Figura 13: Microscopia Eletrônica de Transmissão do niobato esfoliado.



4.2. Modificação do hexaniobato esfoliado.

As nanopartículas de ouro apresentam coloração vermelha com uma banda de absorção com máximo em 521 nm, Figura 14. Isso ocorre devido ao efeito de Ressonância plasmônica de Superfície, em que a incidência de um campo elétrico homogêneo sobre a partícula metálica resulta no deslocamento dos elétrons desta partícula no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente. Este deslocamento das cargas promove a indução de um dipolo elétrico na partícula. O dipolo induzido promove o aparecimento de um campo elétrico restaurador na partícula, o qual tem a função de restaurar o equilíbrio dado pela distorção das cargas. Esta força restauradora e a indução do dipolo, quando acopladas, geram a ressonância plasmônica.

Figura 14: Espectro de absorção das nanopartículas de ouro suspensas em água.



A inserção das nanopartículas nas lamelas do niobato é favorecida pela oposição das cargas de ambos em ampla faixa de pH. As nanopartículas de ouro formadas utilizando-se a polietilenimina (Figura 15) possuem carga superficial predominantemente positiva enquanto que as lamelas do niobato são de carga superficial negativa em ampla faixa de pH, conforme comprovado por medidas de potencial zeta, Figura 16.

Figura 15: Estrutura da etilenimina, monômero que compõe a polietilenimina.

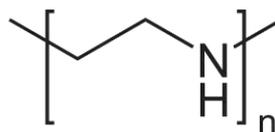
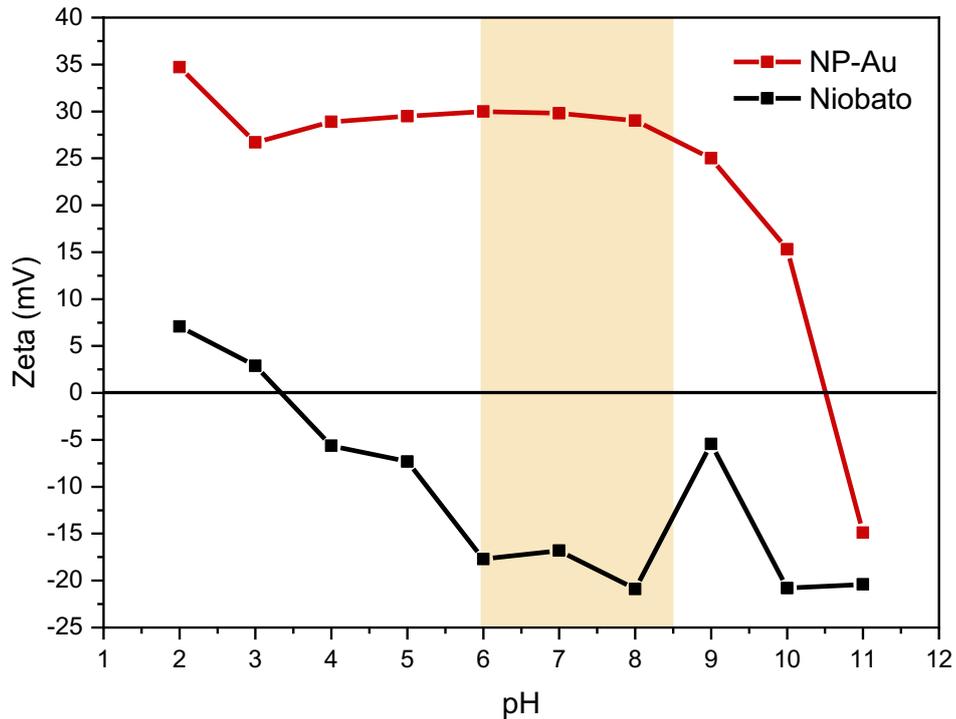


Figura 16: Potencial Zeta do niobato (preto) e da nanopartícula de ouro (vermelho).



A faixa de pH escolhida para a mistura do niobato esfoliado com as nanopartículas de ouro foi de 6 a 8,5. O niobato esfoliado, que é branco, ganhou uma coloração arroxeadada ao ser misturado com as nanopartículas. O sólido resultante do processo também apresentou essa coloração, como mostrado na Figura 17.

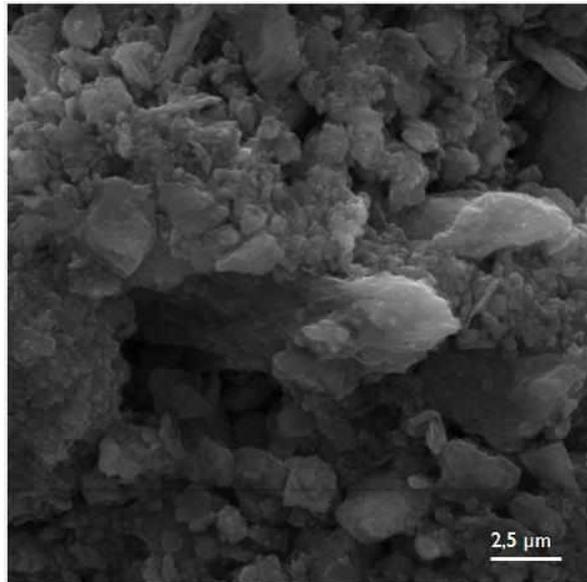
Figura 17: Fotografia durante o processo de inserção das nanopartículas de ouro no niobato esfoliado.



Fonte: A autora.

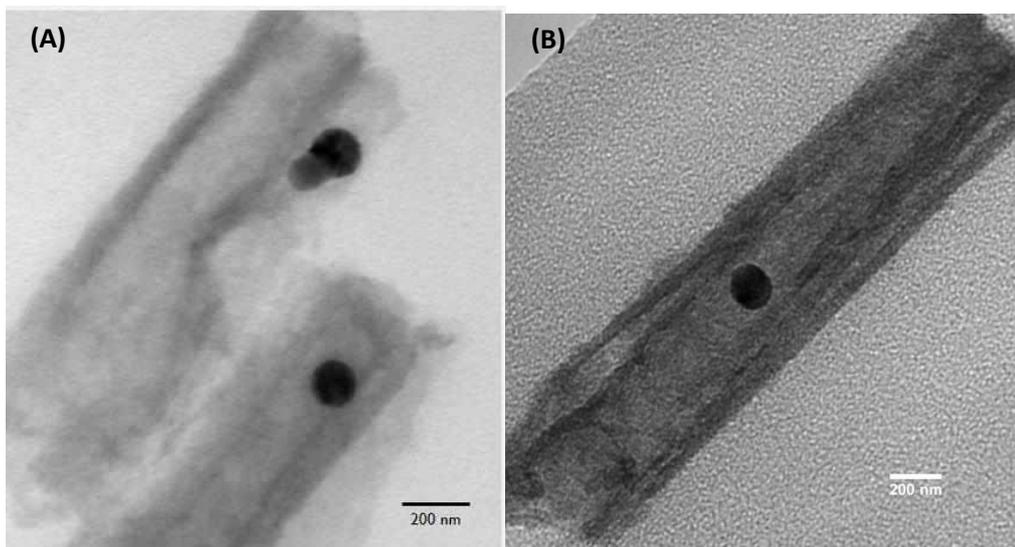
O hexaniobato esfoliado apresenta uma morfologia desordenada, onde as placas oriundas da junção de lamelas já não são mais características. A morfologia após a modificação com as nanopartículas pode ser observada na Figura 18.

Figura 18: Microscopia Eletrônica de Varredura do hexaniobato lamelar modificado.



Foi possível confirmar que houve modificação através da análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão, onde há a presença de nanopartículas de ouro, com aproximadamente 100 a 130 nm de diâmetro, nas lamelas do niobato esfoliado (Figura 19).

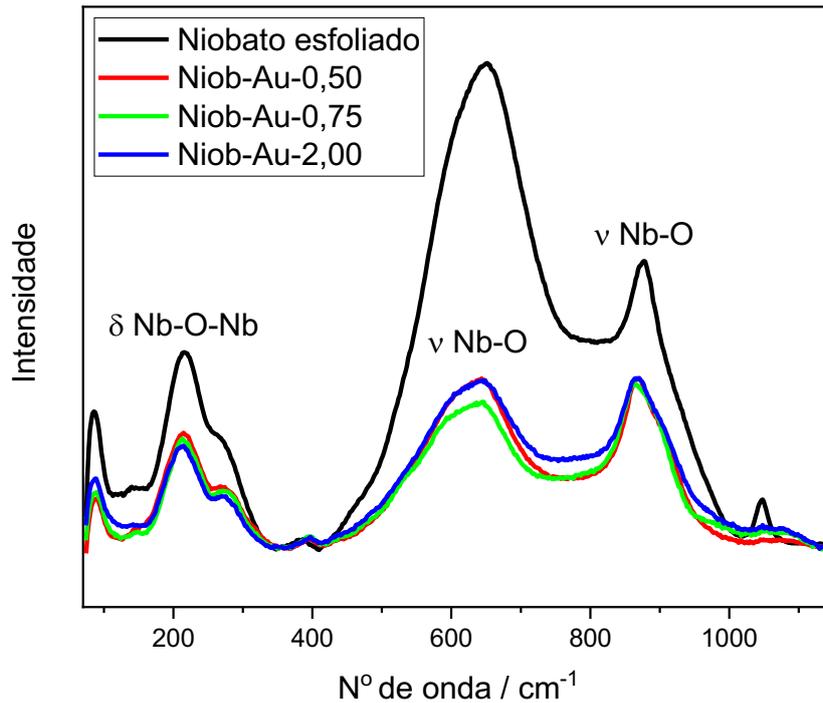
Figura 19: Microscopia Eletrônica de Transmissão do hexaniobato modificado com 0,75 % (A) e 2 % (B) de nanopartículas.



As amostras modificadas também foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho e Raman (Figuras 20 e 21). A caracterização por espectroscopia Raman dos niobatos modificados também apresentou bandas na região entre 500 e 700 cm^{-1} e na região de 850 e 1000 cm^{-1} , referentes ao estiramento Nb-O em compostos de

estrutura octaédrica com pouca distorção e em estruturas octaédricas com alto grau de distorção, respectivamente. Bandas referentes à deformação angular das ligações Nb-O-Nb (entre 200-300 cm^{-1}) também aparecem.

Figura 20: Espectroscopia Raman do niobato esfoliado e de niobatos modificados com nanopartículas de ouro ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$).

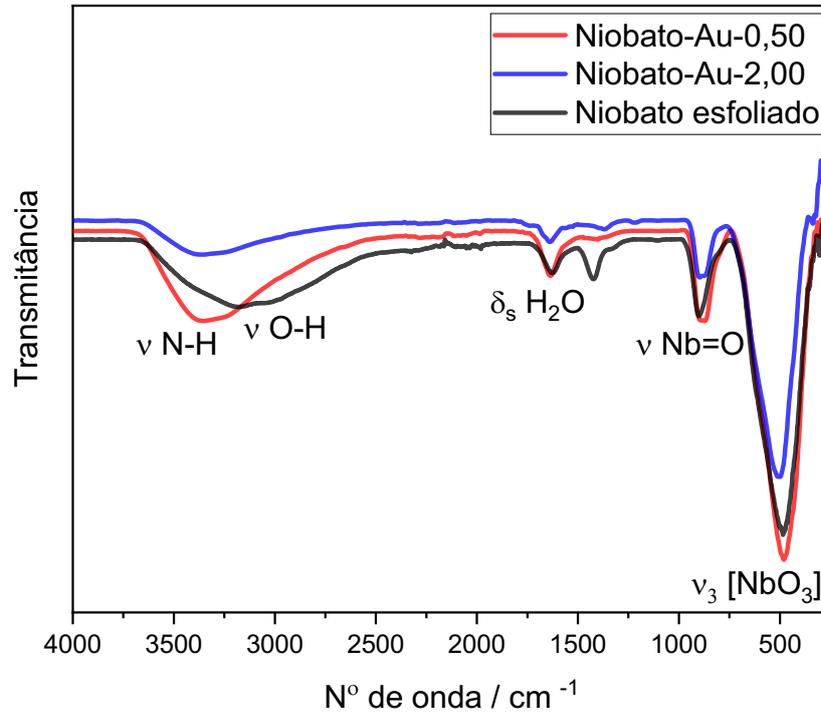


Comparando os espectros podemos observar que para os niobatos impregnados com nanopartículas de ouro, houve uma diminuição na intensidade (principalmente da banda ocorrida em 648 cm^{-1}) e um leve alargamento das bandas. Isso se deve possivelmente à interação com as nanopartículas de ouro.

No espectro de infravermelho foi possível observar bandas esperadas para o niobato esfoliado em todas as amostras analisadas. Em aproximadamente 3200 cm^{-1} foi identificado estiramento da ligação O-H proveniente da água e da estrutura do niobato. As amostras modificadas apresentaram banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} identificado como estiramento N-H do polímero de polietilenimina localizado na superfície das nanopartículas. Observou-se em 1620 cm^{-1} deformação simétrica das ligações H-O-H das moléculas de água. Os estiramentos das ligações Nb=O e O-Nb-

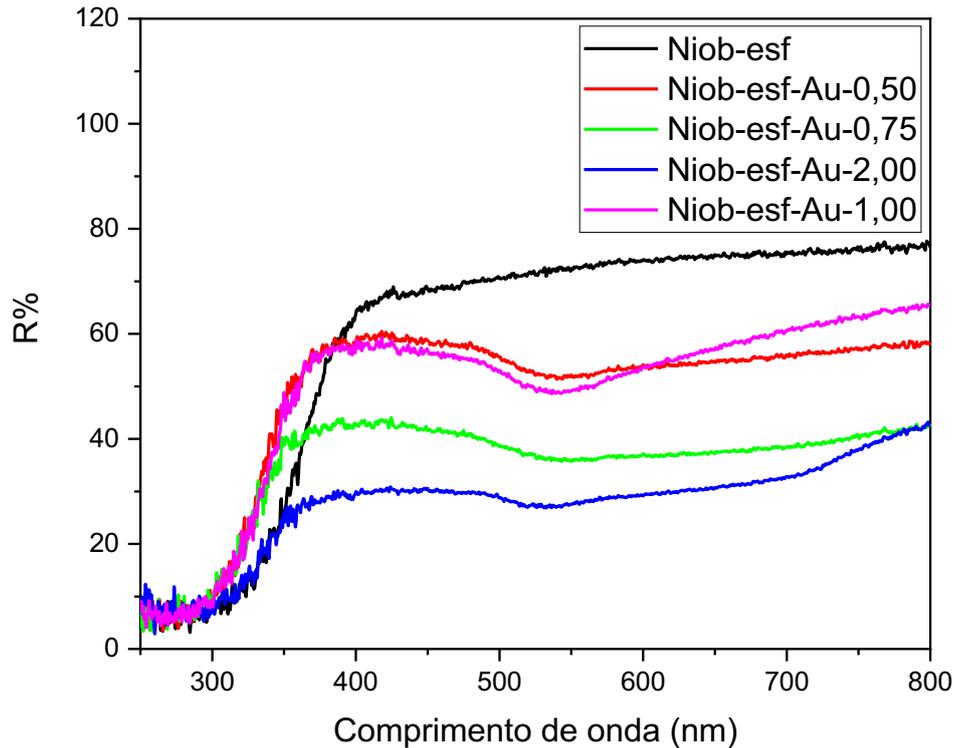
O estão respectivamente relacionados à banda próxima a 900 cm^{-1} e à banda larga na região de $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Figura 21: Espectro de infravermelho das amostras de niobato esfoliado e modificado com 0,5 % e 2 % de nanopartículas de ouro.



Por análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) associada ao modo de reflectância difusa, foi possível observar mudanças na capacidade absorção de energia dos materiais (Figura 22). Os espectros de reflectância das amostras com 0,5% e 1% de nanopartículas de ouro foram similares, indicando que aproximadamente uma mesma quantidade de nanopartículas foram adsorvidas nessas amostras. A amostra com 2% de nanopartículas apresentou menor reflectância, sendo a amostra com maior quantidade de nanopartículas na sua composição. Todos os espectros com nanopartículas de ouro apresentam uma redução na reflectância em 525 nm devido à capacidade de absorção das nanopartículas de ouro nessa região.

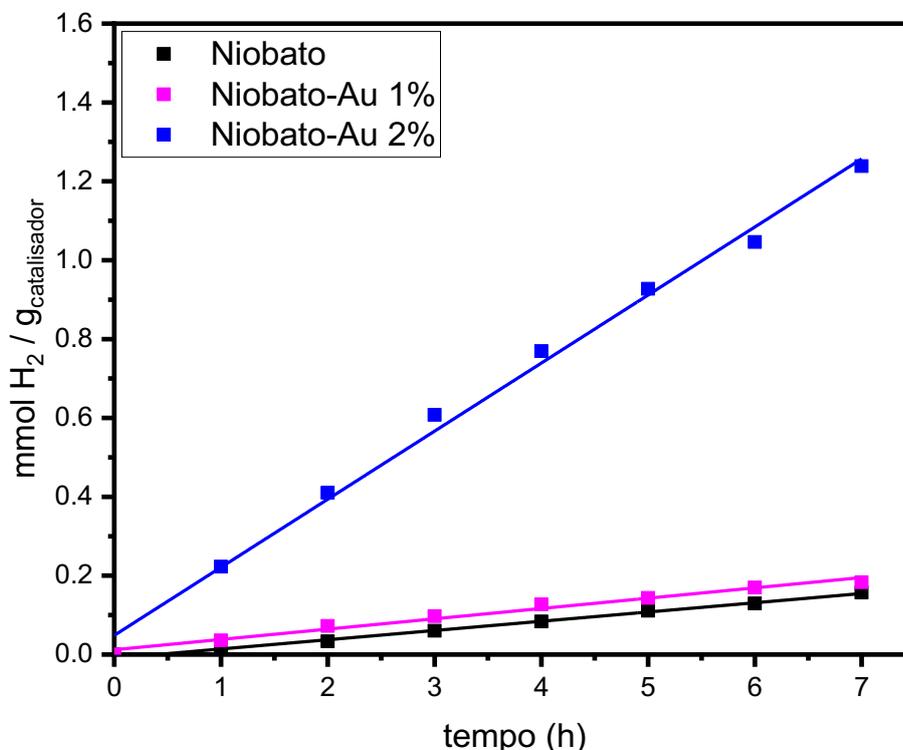
Figura 22: Reflectância difusa do niobato esfoliado e dos niobatos modificados com 0,50%, 0,75%, 1,00% e 2,00% de nanopartículas de ouro.



4.3. Ensaios fotocatalíticos.

Para o ensaio de produção de H_2 , tanto o niobato esfoliado com modificação quanto o sem modificação apresentaram produção sob irradiação UV-vis. Como mostrado na Figura 23, a velocidade de produção do niobato esfoliado foi de $23 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Após a inserção de nanopartículas de ouro na proporção de 1%, o material apresentou coloração arroxeada e elevou a velocidade de produção de H_2 para $25 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. A inserção de nanopartículas de ouro na proporção de 2% produziu quase 8 vezes mais a quantidade de H_2 , resultando em uma velocidade de produção de $173 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Não foi observado um aumento na velocidade de produção proporcional ao percentual de nanopartículas inseridas no material, provavelmente, devido ao diferente percentual de nanopartículas efetivamente inserido nas lamelas para cada material. Nunes observou uma quantidade considerada insignificante de H_2 gasoso produzido utilizando-se o niobato esfoliado. Para o $K_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ a produção de H_2 resultou em $15,2 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ e os niobatos modificados com 1% de nanopartículas de ouro obtidas a partir da redução de HAuCl_4 em uma solução aquosa de citrato de sódio resultou em uma produção de $56 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ (NUNES, 2017).

Figura 23: Evolução da produção de H₂ a partir da irradiação UV-Vis de soluções aquosas de metanol (20%) na presença de diferentes fotocatalisadores.



Alguns dos trabalhos na literatura relatando evolução de hidrogênio através do uso de K₄Nb₆O₁₇ são: Domen e colaboradores, em um dos primeiros relatos sobre produção de H₂ por K₄Nb₆O₁₇, observaram uma velocidade de 60 μmol h⁻¹ g⁻¹ utilizando-se uma solução de metanol e água 25% (v/v) sob lâmpada de Xe de 500 W (Domen et al., 1986). Sarahan e colaboradores relataram uma maior produção de H₂ pelo K₄Nb₆O₁₇ ao compara-lo com espécies esfoliadas a partir do TBAOH (Sarahan et al., 2008). Os autores justificaram essa diferença devido à capacidade de penetração do metanol dentre as lamelas do hexaniobato. O hexaniobato apresentou uma velocidade próxima a 340 μmol h⁻¹ g⁻¹ enquanto que para os nanoscrolls foi de 250 μmol h⁻¹ g⁻¹ utilizando uma solução aquosa de metanol 20% sob exposição de 4 lâmpadas de Hg 175 W. Iwase e colaboradores testaram a produção de H₂ a partir da adição de nanopartículas de ouro em diferentes óxidos lamelares incluindo o K₄Nb₆O₁₇ sob luz UV. O experimento foi realizado utilizando o fotocatalisador em água contendo a quantidade de HAuCl₄ correspondente a 1% de Au em massa, sob irradiação de uma lâmpada de Hg 400 W. O experimento resultou em uma produção de H₂ de 52 μmol h⁻¹ g⁻¹ para o K₄Nb₆O₁₇ com 1% Au em comparação a 34 μmol h⁻¹ g⁻¹ do material

sem Au (Iwase et al., 2006), ou seja, houve um aumento de 53%, menor que o observado para os compósitos descrito nesse trabalho.

As nanopartículas de Au podem atuar tanto como cocatalisadores da reação de evolução de H_2 como possíveis sensibilizadoras ao aumentar a absorção de luz por parte do fotocatalisador. O aumento observado na produção de H_2 é promissor e maiores estudos devem ser realizados para determinar o papel das nanopartículas no processo fotocatalítico. As variações observadas na atividade fotocatalítica em função da concentração relativa de Au indica que o processo de intercalação parece ser influenciado por variações experimentais como agitação e possíveis mudanças de pH. Deve-se, portanto, realizar maiores investigações a fim de se garantir a reprodutibilidade do processo. A forte interação entre o niobato e as nanopartículas encapsuladas com PEI tem definitivamente um papel importante no desempenho fotocatalítico pois garantem a interação eletrônica entre os dois materiais, resultando em uma melhor atividade fotocatalítica.

5. CONCLUSÃO

Por meio desse estudo, foi possível realizar a síntese do hexaniobato lamelar. As camadas características desse semicondutor foram separadas pelo processo de esfoliação permitindo a modificação intercalando-se nanopartículas de ouro entre as lamelas. A forte interação entre o niobato e as nanopartículas encapsuladas com PEI tornou possível a modificação através de um processo simples de mistura desses materiais em uma faixa ótima de pH. Esse processo possibilita o desenvolvimento de materiais com nanopartículas produzidas previamente de forma mais controlada e com tamanhos específicos, para que depois ocorra a intercalação com as lamelas de niobatos.

Verificou-se que o niobato esfoliado modificado com 2% de nanopartículas de Au apresentou melhoria significativa como fotocatalizador ao produzir quase 8 vezes mais a quantidade de H_2 gerada pelo niobato esfoliado. Esse aumento observado na produção de H_2 é promissor e maiores estudos devem ser realizados para determinar o papel das nanopartículas no processo fotocatalítico, uma vez que elas podem atuar

tanto como cocatalisadores da reação de evolução de H₂ como sensibilizadoras ao aumentar a absorção de luz por parte do fotocatalisador.

A inserção das nanopartículas é um processo que pode ser aprimorado para se obter percentuais mais adequados de acordo com o esperado. Definindo-se a forma mais controlada de se realizar a modificação dos niobatos com as nanopartículas, as perspectivas futuras deste trabalho podem ser divididas em duas frentes principais:

- Avaliar a produção de hidrogênio utilizando niobatos com diferentes percentuais de nanopartículas de ouro para determinar a quantidade ideal de dopagem;
- Estudar o mecanismo do processo fotoquímico para compreender o efeito dessa modificação do material no processo de catálise.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, R. et al. Visible-Light-Induced Water Splitting Based on Two-Step Photoexcitation between Dye-Sensitized Layered Niobate and Tungsten Oxide Photocatalysts in the Presence of a Triiodide/Iodide Shuttle Redox Mediator. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 45, 16872-16884, 2013. <https://doi.org/10.1021/ja4048637>

AGENDA 2030. Objetivo 7: Energia Acessível e Limpa. Disponível em: <http://www.agenda2030.org.br/ods/7/> . Acesso em 03/11/2020.

ALVARENGA, D. G1: 'Monopólio' brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos. Disponível em: <http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html> Acesso em 04/11/2020.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química nova*, v. 41, n. 3, 326-339, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>

Bi, W. et al. Molecular co-catalyst accelerating hole transfer for enhanced photocatalytic H₂ evolution. *Nature Communications*, v. 6, n. 8647, 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms9647>

BIZETO, M. A. Niobatos lamelares: Síntese, caracterização, reatividade e estudo das propriedades luminescentes. 215 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobato K₄Nb₆O₁₇. *Materials Research Bulletin*, v. 39, 1729-1736, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.05.001>

BIZETO, M. A. et al. Aspectos estruturais relacionados ao processo de troca iônica no niobato lamelar K₄Nb₆O₁₇. *Química Nova*, v. 29, n. 6, 1215-1220, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000600013>

BIZETO, M. A.; SHIGUIHARA, A. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, 2512-2525, 2009. <https://doi.org/10.1039/B821435B>

CAO et al. Topotactic soft chemical synthesis and photocatalytic performance of one-dimensional AgNbO₃ nanostructures. *Materials Letters*, v. 137, 110-112, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.150>

CIRIMINNA, R. et al. Rethinking solar energy education on the dawn of the solar economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, 13-18, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.008>

DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C. Sustainable Energy Systems and Applications. Springer: New York, 2011.

DION, M. et al. Nouvelles familles de phases MIMII₂Nb₃O₁₀ a feuillets "perovskites". *Mater. Res. Bull.* v. 16, 1429-1435, 1981. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(81\)90063-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(81)90063-5)

DOMEN, K. et al. Photodecomposition of water and hydrogen evolution from aqueous methanol solution over novel niobate photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253, 2009.

<https://doi.org/10.1039/B800489G>

ETACHERI, V. et al. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 25, 1–29, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, 37-38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

GASPERIN, M.; BIHAN, M. T. Un niobate de rubidium d'un type structural nouveau: Rb₄Nb₆O₁₇.3H₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 33, 83-89, 1980.

[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90550-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90550-2)

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414, 338, 2001.

<https://doi.org/10.1038/35104607>

GRATZEL, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, v. 44, 6841–6851, 2005. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>

HONORIO, L. M. C. K₄Nb₆O₁₇ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

IEA. Hydrogen fuels and Technologies. Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/hydrogen> . Acesso em 01/11/2020.

IEA. Hydrogen use in the sustainable development scenario. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/hydrogen-use-in-the-sustainable-development-scenario-2019-2050> . Acesso em 01/11/2020.

IEA. World energy outlook. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020> . Acesso em 01/11/2020.

IWASE, A. et al. Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting. *Catalysis Letters*, v. 108, n. 1-2, 7-10, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0030-1>

JACOBSON, A.J.; et al. Interlayer Chemistry between Thick Transition-Metal Oxide Layers: Synthesis and Intercalation Reactions of $K[Ca_2Nb_n-3Nb_nO_{3n+1}]$ ($3 \leq n \leq 7$). *Inorg. Chem.* v. 24, 3727–3729, 1985. <https://doi.org/10.1021/ic00217a006>

KONDARIDES, D. I. et al. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catalysis Letters*, v. 122, 26-32, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9330-3>

KUDO, A. et al. Photocatalytic decomposition of water over NiO/K₄Nb₆O₁₇ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 111, 1, 67-76, 1988. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90066-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90066-8)

KUDO, A et al. Nickel-loaded K₄Nb₆O₁₇ photocatalyst in the decomposition of H₂O into H₂ and O₂: Structure and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, v. 120, 2, 337-352, 1989. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90274-1)

KAMAT, P.V. Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion. *J Phys Chem C*, v. 111, 7, 2834–2860, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp066952u>

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quím. Nova*, v. 38, 1, 106-117, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>

MACHADO, W. A. Produção de hidrogênio por via fotocatalítica empregando novos compósitos à base de SiO₂ revestidos com TiO₂. 115 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

MAEDA, K.; DOMEN, K.; New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 7851, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp070911w>

MAEDA, K. et al. Niobium Oxide Nanoscrolls as Building Blocks for Dye-Sensitized Hydrogen Production from Water under Visible Light Irradiation. *Chemistry of Materials*, v. 20, 6770-6778, 2008. <https://doi.org/10.1021/cm801807b>

MAEDA, K et al. Photocatalytic hydrogen evolution from Hexaniobate nanoscrolls and calcium niobate nanosheets sensitized by ruthenium(II) bipyridyl complexes. *Phys. Chem. C*, v. 113, 7962, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp900842e>

MAEDA, K. et al. Calcium Niobate Nanosheets Prepared by the Polymerized Complex Method as Catalytic Materials for Photochemical Hydrogen Evolution. *Chem. Mater.* v. 21, 3611, 2009. <https://doi.org/10.1021/cm9007766>

MAEDA, K. Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, v. 12, 4, 237-268, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>

MAEDA, K. Emission spectroscopy of a ruthenium(ii) polypyridyl complex adsorbed on calcium niobate lamellar solids and nanosheets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015,17, 17962-17966, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CP02050F>

MARQUES, F. C. et al. Estratégias utilizadas em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. *Química Nova*, v. 40, 5, 561-571, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170015>

MELO, M. O. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol. 72 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, 2010.

NAKATO, T.; KURODA, K; KATO, C. Syntheses of intercalation compounds of layered niobates with methylviologen and their photochemical behavior. *Chemistry of Materials*, v. 4, 128-132, 1992. <https://doi.org/10.1021/cm00019a027>

NASSAU, K.; et al. Crystal Growth and Properties of Nica-Like Potassium Niobates. *J. Electrochem. Soc.* v. 116, 348–353, 1969. <https://doi.org/10.1149/1.2411844>

NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 11, 401, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>

NICO, C. et al. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Prog. Mater. Sci.* v. 80, 1–37, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>

NUNES, B. N. Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e seus filmes finos obtidos por layer-by-layer. 96 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

NUNES, B. N. et al. Layer-by-layer assembled photocatalysts for environmental remediation and solar energy conversion. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 32, 1-20, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.002>

NUNES, B. N. et al. Photocatalytic properties of layer-by-layer thin films of hexaniobate nanoscrolls. *Catalysis Today*, v. 326, 60-67, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.029>

NUNES, B. N. et al. Influence of the preparation conditions on the morphology and photocatalytic performance Pt-modified hexaniobate composites. *J. Phys. Condens. Matter* v. 31, 394001, 2019. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab2c5e>

NUNES, B. N. et al. Recent Advances in Niobium-Based Materials for Photocatalytic Solar Fuel Production. *Catalysts*, v. 10, 126, 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10010126>

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, 4, 157-178, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>

OSHIMA, T. et al. Intercalation of Highly Dispersed Metal Nanoclusters into a Layered Metal Oxide for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, 2698-2702, 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201411494>

OSTERLOH, F. E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. *Chemi. Mater.*, v. 20, 35-54, 2008. <https://doi.org/10.1021/cm7024203>

PANWAR, N. L. et al. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, 1513-1524, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>

PATROCINIO, A. O. T. et al. Efficient and low cost devices for solar energy conversion: Efficiency and stability of some natural-dye-sensitized solar cells. *Synthetic Metals*, v. 159, 2342–2344, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.027>

PATSOURA, A. et al., Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, v. 124, 94, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.028>

PAULA, L. F. et al. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells. *RSC Advances*, v. 4, 10310-10316, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA00058G>

QU, Y.; DUAN, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, v. 42, 2568-2580, 2013. <https://doi.org/10.1039/C2CS35355E>

RAZA, W.; BAHNEMANN, D.; MUNEEER, M. Efficient visible light driven, mesoporous graphitic carbon nitrite based hybrid nanocomposite: With superior photocatalytic activity for degradation of organic pollutant in aqueous phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 342, 102-115, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.036>

REISMAN, A.; HOLTZBERG, F. Phase Equilibria in the System K₂CO₃ -Nb₂O₅ by the Method of Differential Thermal Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* v. 77, 2115–2119, 1955. <https://doi.org/10.1021/ja01613a025>

SABIO, E. M. et al. Charge Separation in a Niobate Nanosheet Photocatalyst Studied with Photochemical Labeling. *Langmuir*, v. 26, n. 10, 7254–7261, 2010. <https://doi.org/10.1021/la904377f>

SABIO Photocatalytic Water Splitting with Suspended Calcium Niobium Oxides: Why Nanoscale is Better than Bulk – A Kinetic Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, 4, 3161-3170, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp209006n>

SARAHAN, M. C. et al. K₄Nb₆O₁₇-derived photocatalysts for hydrogen evolution from water: Nanoscrolls versus nanosheets. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, 1678-1683, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.021>

SAYAMA, K. Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated K₄Nb₆O₁₇ catalyst on the water splitting in carbonate salt aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 114, 2, 125-135, 1998. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00202-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00202-0)

SHIGUIHARA, A. L. Hexaniobato lamelar: Estudos de esfoliação e intercalação. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SHIGUIHARA, A. L.; BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Exfoliation of layered hexaniobate in tetra(n-butyl)ammonium hydroxide aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 295, 123-129, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.040>

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

SMITH, B.; SHANTHA, M. S. Membrane Reactor Based Hydrogen Separation from Biomass Gas -- A Review of Technical Advancements and Prospects. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 5, 1, 2007. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1450>

SILVA, C. H. B. et al. Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, 14052-14060, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2JM31531A>

SONG et al. Making solar fuels by artificial photosynthesis. *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, 4, 749–768, 2011. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-CON-10-11-09>

STRATAKI, N. et al. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 77, 184, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.015>

TAKATA, T. et al. Recent progress of photocatalysts for overall water splitting. *Catalysis Today*, v. 44, 17-26, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00170-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00170-9)

TOWNSEND, T. K. et al. Improved Niobate Nanoscroll Photocatalysts for Partial Water Splitting. *ChemSusChem*, v. 4, 185-190, 2011. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000377>

ZHANG, G. et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic properties of sheet-like nanometer niobate $K_4Nb_6O_{17}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. 5-6, 1471–1474, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.095>