



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HEXANIOBATOS
LAMELARES E SEUS FILMES FINOS OBTIDOS POR *LAYER-BY-LAYER*

BÁRBARA NASCIMENTO NUNES

Uberlândia

2017

Bárbara Nascimento Nunes

Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e seus filmes
finos obtidos por *Layer-by-Layer*

Dissertação apresentada junto à pós-graduação
de Química da Universidade Federal de
Uberlândia, na área de concentração
Inorgânica, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Uberlândia

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- N972p
2017
- Nunes, Bárbara Nascimento, 1993-
Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e
seus filmes finos obtidos por Layer-by-Layer / Bárbara Nascimento
Nunes. - 2017.
95 f. : il.
- Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocinio.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.49>
Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Fotocatálise - Teses. 3. Energia solar - Teses.
4. Energia - Fontes alternativas - Brasil - Teses. I. Patrocinio, Antonio
Otávio de Toledo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 267/PPQUI.

DATA: 19/09/2017

DISCENTE: Bárbara Nascimento Nunes

MATRÍCULA: 11522QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e seus filmes finos obtidos por Layer-by-Layer.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

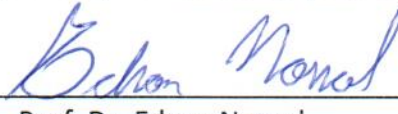
LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

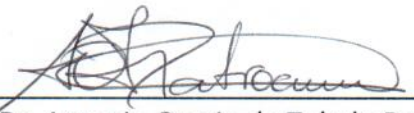
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Investigação fotoeletroquímica de filmes finos de óxidos semicondutores aplicados a células solares de terceira geração.

Às nove horas do dia dezenove de setembro do ano dois mil e dezessete, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, do Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Márcio César Pereira, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Edson Nossol e Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa, presente por meio de webconferência, apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será o mesmo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 51 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Márcio César Pereira
UFVJM


Prof. Dr. Edson Nossol
UFU


Orientador(a): Prof Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio – IQUFU

*Aos meus pais Maria Aparecida e José Elias,
por todo amor e dedicação.*

“A ciência construirá para o homem o clima do conforto e enriquecê-lo-á com os brasões da cultura superior; a filosofia auxiliá-lo-á com valiosas interpretações dos fenômenos em que a Eterna Sabedoria se manifesta, mas somente a fé, com os seus estatutos de perfeição íntima, consegue preparar nosso espírito imperecível para a ascensão universal.”

Emmanuel

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela bênção da vida, por todas as oportunidades concedidas e por estar concluindo mais uma etapa. Ao mestre Jesus por ser o caminho, a verdade e a vida. À minha família por sempre me amparar e enriquecer meus dias, meus pais Maria Aparecida e José Elias e meu irmão Gabriel. Ao meu amado Mayron, por todo apoio, companheirismo e carinho tão importantes nessa fase. Obrigada por vocês serem meu porto seguro!

Ao meu estimado orientador Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, pela grande oportunidade de realizar este trabalho, pela impecável orientação, por sempre me incentivar e despertar o brilho nos olhos frente às belezas da Química e da Ciência. Agradeço também pelas medidas feitas na Alemanha que foram essenciais para o trabalho.

Aos grandes amigos que o Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM) me presenteou, pela colaboração e convivência. Em especial àqueles que se tornaram parceiros para toda vida: Cristiane, Roberta, Verônica, Leandro, Breno, Sinval, Leonardo e Fernando. Aos Profs. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado e Dr. Gustavo Von Poelhsitz e aos colegas Lidiaine, Bruno, Werick, Yasmin e Paulo.

À amiga Juliane Zacour pela preciosa amizade cultivada nestes dois anos. À família Rosa: Antonio, Marlene, Luciana, Antonio Lucas e Luiz Fernando, por terem me abraçado como parte da família, pela valiosa amizade, por todos os ensinamentos e momentos juntos!

Aos membros da banca Prof. Dr. Edson Nossol e Prof. Dr. Márcio César Pereira por prontamente aceitarem o convite, por toda atenção e colaboração enriquecedoras. Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro e à CAPES pela bolsa concedida. Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) e Rede Mineira de Química (RQMG).

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo óxido de nióbio concedido. Ao Prof. Dr. André Luiz Bogado da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal (Campus Ituiutaba - UFU) pelas nanopartículas de Au.

Ao Instituto de Química, ao Programa de Pós-Graduação, ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) e todos os técnicos que nos auxiliam durante todo o curso de pós-graduação. À Universidade Federal de Uberlândia.

SUMÁRIO

Resumo	1
Abstract	2
Lista de abreviaturas	3
1. INTRODUÇÃO	4
1.1.Energia solar e fotocatalise heterogênea	4
1.2.Sólidos lamelares e seus usos em fotocatalise	8
1.3.Formação de filmes finos por <i>Layer-by-Layer</i>	13
2. OBJETIVOS	16
3. MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1.Preparação do $K_4Nb_6O_{17}$	16
3.2.Deposição de nanopartículas de Pt	17
3.3.Adição de nanopartículas de Au	18
3.4.Preparação de filmes <i>Layer-by-Layer</i>	19
3.5.Ensaio Fotocatalítico	19
3.6.Caracterizações	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1.Hexaniobato lamelar	26
4.2.Efeito da modificação da superfície do niobato esfoliado com Pt	45
4.3.Hexaniobato esfoliado com NP-Au 1:1 molar (30% m/m)	58
4.4.Filmes <i>Layer-by-Layer</i> (LbL)	63
5. CONCLUSÃO	82
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

Resumo

Devido o contínuo desenvolvimento tecnológico e o crescimento populacional, o consumo de energia vem sendo cada vez maior ao longo dos anos. Neste aspecto, a fotocatalise atrai grande interesse devido seu potencial no aproveitamento da energia solar. No cenário nacional, os niobatos lamelares são materiais interessantes para atuarem como fotocatalisadores, uma vez que o Brasil detém 98% das reservas de nióbio no mundo. Dentro deste contexto, o presente trabalho apresenta as possibilidades do $K_4Nb_6O_{17}$ como fotocatalisador tanto na forma em pó como imobilizado em filmes finos. O $K_4Nb_6O_{17}$ foi preparado a partir da reação em estado sólido do Nb_2O_5 com K_2CO_3 e esfoliado em solução de hidróxido de tetrabutilamônio. O niobato esfoliado foi então modificado com platina, comparando-se dois diferentes precursores H_2PtCl_6 e $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, e também combinado à nanopartículas de ouro. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas e o desempenho fotocatalítico avaliado tanto para fotodegradação de azul de metileno e metanol como para a produção de H_2 . Na fotodegradação do corante, o niobato esfoliado sem qualquer co-catalisador apresentou a maior eficiência fotônica ($\xi = 2,1\%$). Em contraste, para a fotodegradação de metanol e para a produção fotocatalítica de H_2 , as amostras modificadas apresentaram maior desempenho fotocatalítico em relação ao niobato esfoliado. Na produção de H_2 , foram obtidas eficiências fotônicas próximas a 0,2% para as amostras contendo tanto Pt como Au. Já na fotodegradação de metanol, as amostras de niobato e Pt resultaram em eficiências próximas a 4,0% e a modificada com ouro, 7,0%. A fabricação de filmes pode melhorar a aplicação dos fotocatalisadores por facilitar sua recuperação, prevenir perdas e diminuir a aglomeração de material. Os filmes de niobato e niobato com Pt foram montados utilizando a técnica *Layer-by-Layer* (LbL) devido sua facilidade e versatilidade. Os filmes foram caracterizados quanto às suas propriedades morfológicas, fotocatalíticas e fotoeletroquímicas. Na fotodegradação de azul de metileno, ambos os filmes resultaram em eficiências fotônicas semelhantes ($\xi = 0,1\%$). Em contrapartida, para a produção fotocatalítica de H_2 , a presença da Pt nos filmes resultou em uma eficiência duas vezes maior ($\xi = 1,2\%$) em relação ao filme de niobato ($\xi = 0,6\%$). O aumento do número de bicamadas ocasionou o aumento linear da velocidade de produção de H_2 , indicando que a imobilização do material não ocasionou a perda de sítios ativos.

Palavras chave: niobato, $K_4Nb_6O_{17}$, fotocatalise, *Layer-by-layer*, produção de H_2 .

Abstract

As the technological development and population growth continuously increases, energy consumption is becoming higher over the years. In this aspect, photocatalysis attracts great interest due to its potential to harvest and convert solar energy. In a national scenario, layered niobates are interesting materials to act as photocatalysts, since Brazil accounts for 98% of the world's niobium reserves. In this work application of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ as a photocatalyst both, in powder form and immobilized as thin films, was investigated. $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ was prepared by the solid state reaction between Nb_2O_5 and K_2CO_3 and then it was exfoliated in tetrabutylammonium hydroxide solution. The exfoliated niobate was modified with platinum using two different precursors, H_2PtCl_6 and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, and it was also combined with gold nanoparticles. The samples were characterized by different techniques and the photocatalytic performance was evaluated for methylene blue and methanol oxidation and for H_2 production. In the dye photodegradation, the unmodified exfoliated niobate exhibited the highest photonic efficiency ($\xi = 2.1\%$). In contrast, for the methanol photodegradation and H_2 evolution, the modified samples presented higher photocatalytic performance than the exfoliated niobate. For H_2 evolution, photonic efficiencies close to 0.2% were obtained for samples modified by Pt and Au. For methanol photodegradation, the Pt-niobate composites exhibited photonic efficiencies close to 4.0% and the Au-niobate 7.0%. The assembly of thin films can favor the application as photocatalysts due to ease of recovering, smaller losses and reduced material agglomeration. The bare niobate and the Pt-niobate films were assembled by the Layer-by-Layer (LbL) technique because of its easiness and versatility. The films were characterized towards their morphology, photocatalytic and photoelectrochemical properties. For methylene blue photodegradation, both films resulted in similar photonic efficiencies ($\xi = 0.1\%$). In contrast, for the H_2 photocatalytic production, the presence of Pt in the films resulted in a photonic efficiency twice higher ($\xi = 1.2\%$) than the bare niobate film ($\xi = 0.6\%$). The increase in the bilayers number caused a linear increase of the H_2 evolution rate, indicating that the material immobilization did not lead to the active sites losses.

Keywords: niobate, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, photocatalysis, Layer-by-Layer, H_2 evolution.

Lista de abreviaturas

A	Absorbância
AQE	Rendimento quântico aparente
DDL	3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina
e^-	Elétron
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
FTO	Filme de SnO_2 dopado com F^-
h	Constante de Planck
h^+	Buraco
I_0	Intensidade de luz irradiada
k	Constante de velocidade
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
Nb-esf	Niobato esfoliado
Nb-TBA	Niobato em suspensão com tetrabutilamônio
NP-Au	Nanopartículas de ouro
PAH	Poli(cloridrato de alilamina)
TBA	Tetrabutilamônio
UV-vis	Ultravioleta e visível
v	Velocidade
ν	Frequência de irradiação
λ	Comprimento de onda
ξ	Eficiência fotônica

1. INTRODUÇÃO

1.1. Energia solar e fotocatalise heterogênea

A crescente demanda energética mundial e a dependência em relação às fontes naturais não renováveis, como petróleo e carvão, têm impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de energia (KANNAN, VAKEESAN, 2016). Em contraste a tais fontes, a energia solar é uma fonte de energia limpa, disponível em todo mundo de forma inesgotável, provoca menos impactos ao meio ambiente e permite a geração de energia de maneira descentralizada (CIRIMINNA et al., 2016; PANWAR et al., 2011). 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). O Brasil possui a maior parte de seu extenso território localizado na região intertropical da Terra a qual recebe radiação solar durante todo o ano (PEREIRA et al., 2006). Por exemplo, a radiação solar na área mais ensolarada da Alemanha, um dos líderes na utilização de energia fotovoltaica, é 40% menor do que na região que menos recebe irradiação no Brasil (AMÉRICA DO SOL, 2017).

Neste contexto, é essencial conhecer os processos de interação da matéria com a luz a fim de desenvolver novos materiais capazes de converter a energia luminosa em outras formas de energia. Essa interação é o grande foco da fotoquímica, que procura racionalizar todos os aspectos físicos e químicos relacionados aos estados excitados de espécies químicas a partir da absorção de luz (TURRO, 1991). Os fenômenos fotoquímicos, antes mesmo de o homem torna-los ciência, foram a “peça chave” para a formação do mundo e a introdução da vida. As radiações solares, nas condições primitivas da Terra, constituíram a única fonte energética disponível no ambiente. No princípio, moléculas gasosas simples como metano, amônia e dióxido de carbono reagiram fotoquimicamente para formar moléculas mais complexas como ácidos nucleicos e proteínas. E ao longo das eras, a vida foi se propagando e formando a natureza como se conhece hoje (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978).

Os estudos fotoquímicos e fotofísicos abrangem os processos desde a formação do estado excitado, envolvendo a dinâmica de relaxação e da distribuição da energia absorvida após a excitação; os processos luminescentes (emissão de fótons), os mecanismos de transferência energética e eletrônica e as transformações químicas decorrentes do estado excitado que podem resultar em novas espécies químicas (NEUMANN et al, 2002). A grande relevância desta ciência encontra-se na variedade de suas aplicações no desenvolvimento de

tecnologias como em sínteses orgânicas por fotoiniciação (OELGEMÖLLER, 2016), sensores luminescentes, desenvolvimento de lasers, materiais fotocromicos, dispositivos emissores de luz, dentre outras (BALZANI et al., 2014). Destaca-se atualmente entre essas aplicações, a fotocatalise heterogênea pela possibilidade de produção de combustível como o H_2 e também pela possibilidade de degradação de efluentes (FRANÇA et al., 2016; MACHADO, 2016; SANTOS et al., 2015; SILVA, 2015; PATROCINIO et al., 2014).

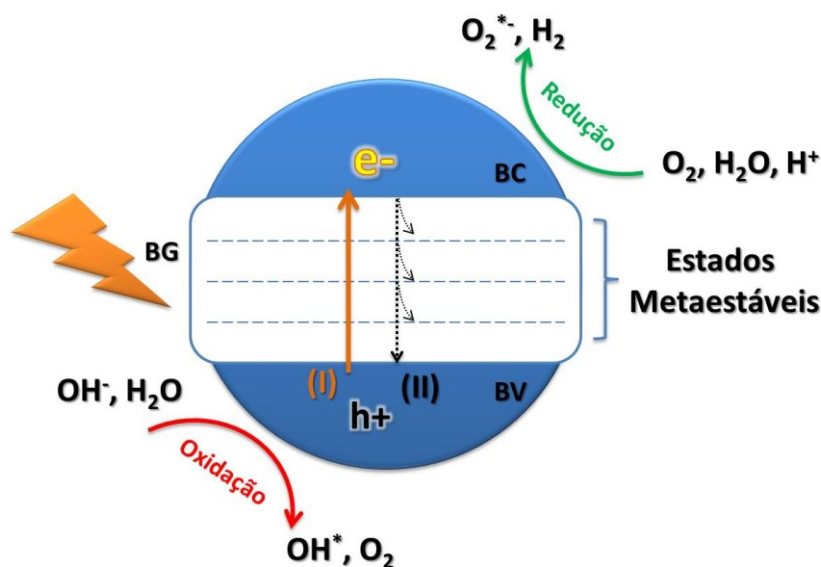
A utilização da fotocatalise heterogênea para produção de combustíveis a partir da energia solar ganhou destaque após o trabalho de Fujishima e Honda em foto-oxidação da água com foto-anodos de TiO_2 publicado em 1972 (FUJISHIMA et al, 1972). Entretanto, cabe ressaltar que, anteriormente a esta data, outros pesquisadores também descreveram interessantes reações fotocatalíticas. Especificamente sobre o uso de óxidos metálicos, pode-se citar o trabalho de Renz em 1921 (RENZ, 1921), um pesquisador suíço, que relatou a redução parcial do TiO_2 e sua mudança de coloração durante a iluminação pela luz solar na presença de compostos orgânicos. Em 1924, Baur e Perret (BAUR, PERRET, 1924) fizeram o primeiro relato de deposição fotocatalítica da prata metálica sobre o ZnO e propuseram um mecanismo de reação com a geração de um buraco e um elétron a partir da absorção de fótons pelo ZnO . E assim, após 1950, a fotocatalise se desenvolveu baseando-se nos estudos com ZnO devido seu valor de energia de *bandgap* ser igual ao do TiO_2 (PAULINO, 2011).

O trabalho de Fujishima e Honda descreveu a produção de H_2 e O_2 a partir da irradiação do TiO_2 sob luz ultravioleta em uma célula fotoeletroquímica (FUJISHIMA et al, 1972). Essa reação não só dissociava água como também formava radicais hidroxilas, oxigênio livre e peróxido de hidrogênio, os quais são altamente oxidantes (NOGUEIRA, 1998). Estas observações contribuíram para o desenvolvimento de diversos outros trabalhos com foco na produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água como um meio de conversão da energia solar. Logo se tornou evidente que tais reações redox também poderiam ser induzidas pela irradiação de semicondutores com diferentes *bandgaps*, com tamanhos que vão desde clusters e coloides até pós e grandes monocristais (FOX et al., 1993).

Assim, a partir da foto-ativação de um semicondutor, a energia luminosa absorvida pode ser aproveitada tanto na conversão em energia elétrica por células fotovoltaicas (PAULA, 2014a; PATROCINIO et al., 2009; GRATZEL, 2005) ou na produção de combustíveis (BI et al., 2015; ACAR et al., 2014; SONG et al., 2011; OSTERLOH, 2008), bem como na formação de espécies radicalares capazes de degradar poluentes (RAZA et al., 2017; SHAJIRA et al., 2015; AHMED et al., 2011). O princípio destas reações está

esquematizado pela Figura 1, o qual se baseia na geração de um par elétron/buraco (e^-/h^+) a partir da absorção de radiação de energia igual ou superior ao *bandgap* (BG) do semiconductor (processo I). Os caracteres redutor do elétron promovido para a banda de condução (BC) e oxidante do buraco na banda de valência (BV) promovem as reações redox. Os portadores de carga (buraco e elétron) podem recombinar (processo II) dissipando a energia como calor, serem aprisionados em estados metaestáveis ou ainda, reagirem com espécies doadoras ou receptoras de elétrons. Assim, a eficiência da fotocatalise vai depender da competição entre os processos de transferência eletrônica e de recombinação do par elétron/buraco. Para isso, é preciso buscar materiais com grande tempo de vida para os portadores de carga e uma velocidade de transferência eletrônica interfacial alta. Além disso, são necessários valores de potenciais redox das bandas de valência e condução adequados para a reação fotocatalítica desejada (TAUCHERT, 2004; HOFFMANN et al., 1995).

Figura 1 – Representação esquemática do processo de fotocatalise heterogênea, em (I) a excitação do elétron para a banda de condução e (II) processo de recombinação do elétron-buraco na banda de valência.



FONTE: O autor, 2017.

As reações fotocatalíticas heterogêneas de transferência eletrônica, tanto para degradação de poluentes como para produção de combustíveis, ocorrem na superfície do fotocatalisador e dependem da quantidade de moléculas adsorvidas. Por exemplo, moléculas de água adsorvidas na superfície do óxido semiconductor são as espécies precursoras para a

produção dos gases H_2 e O_2 , dependendo dos níveis de energia das bandas de valência e condução. Espécies radicalares também podem ser geradas a partir de moléculas de água, íons hidroxila ou oxigênio molecular previamente adsorvidos na superfície do fotocatalisador, auxiliando as reações foto-oxidativas (DJURISIC et al., 2014; TAUCHERT, 2004). Assim, além da estrutura eletrônica capaz de absorver luz e formar as espécies redox (e^-/h^+), outras características dos óxidos semicondutores também influenciam a atividade fotocatalítica como área superficial, fase cristalina, defeitos da superfície, presença de dopantes e/ou impurezas, tamanho das partículas, dentre outros (DJURISIC et al., 2014; PAULINO, 2011). Neste sentido, várias investigações na metodologia de preparação são realizadas na intenção de controlar propriedades como estrutura cristalina, tamanho, morfologia e composição a fim de desenvolver melhores fotocatalisadores principalmente em materiais em pó (NUNES et al, 2017; ZHANG, et al., 2009).

Dentre os diversos fotocatalisadores heterogêneos, pode-se citar o TiO_2 devido seu destaque na literatura e, principalmente, pela sua ampla fotoatividade em diversas aplicações (ZHANG et al., 2017; CHONG et al., 2010). Ao longo dos anos, várias modificações na metodologia de síntese são desenvolvidas no sentido de melhorar seu desempenho fotocatalítico (HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2009). Por exemplo, a obtenção de diferentes morfologias, como nanopartículas monodispersas ou nanoestruturas (nanotubos, nanofios, etc) (ZHANG et al., 2017; ROY et al., 2011) e diferentes composições como a presença de diferentes polimorfos ou co-catalisadores (PELAEZ et al., 2012). Entretanto, apesar desses avanços, a combinação de pequeno tamanho de partícula e alta área superficial aumenta fortemente a tendência de aglomeração das partículas. Além disso, a separação do óxido semicondutor após as reações em suspensão se torna uma dificuldade, não só para o TiO_2 mas para a maioria dos fotocatalisadores heterogêneos. Assim, esses fatores dificultam a recuperação, aumentado consequentemente sua nanotoxicidade, e reutilização do fotocatalisador (FRIEHS et al., 2016; CHONG et al., 2010).

Assim, uma estratégia para contornar tais desvantagens é a imobilização dos fotocatalisadores em suportes adequados formando filmes, os quais são de fácil recuperação, evitam a aglomeração de partículas e previnem perdas de material (NUNES et al, 2017). A construção de filmes também permite a fabricação de janelas inteligentes e superfícies autolimpantes (ZHANG et al., 2012; PATROCINIO et al., 2014) além de ser indispensável para a construção de eletrodos para aplicações fotoeletroquímicas. Portanto, essa flexibilidade do

uso dos fotocatalisadores tanto em suspensão como em filme amplia ainda mais as suas possibilidades em diferentes aplicações.

1.2. Sólidos lamelares e seus usos em fotocatalise

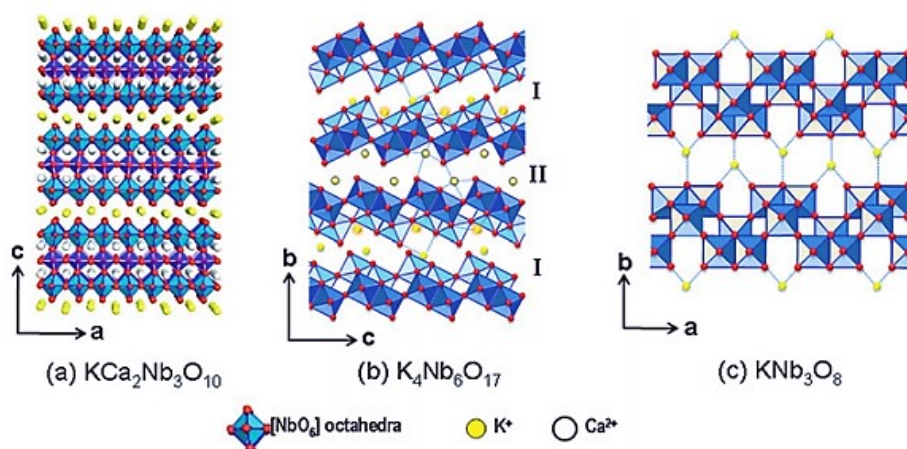
Os sólidos lamelares são materiais que possuem estrutura com organização dos átomos de tal modo que esses formem camadas sobrepostas em uma determinada orientação e de maneira regular. Essas camadas ou lamelas se distanciam uma das outras a partir de uma região interlamelar ocupada por espécies neutras ou carregadas, dependendo da densidade de cargas das lamelas. A partir dessa configuração, os sólidos lamelares podem ser classificados como carregados ou neutros. Dentre os carregados, as lamelas podem apresentar carga positiva com espaços interlamelares preenchidos por espécies carregadas negativamente ou lamelas de carga negativa intercaladas com espécies positivas, a fim de sempre manter a eletroneutralidade do sistema (CENTI, PERATHONER, 2008; DUARTE, 2014). Além da significativa área superficial, quando comparado a outros compostos porosos, eles apresentam como vantagens o baixo custo, a diversidade de metodologias de preparação, fácil modificação por intercalação, modificação superficial ou esfoliação, estabilidade térmica e química, entre outras (BIZETO, 2003). Assim, essas características os tornam materiais interessantes para aplicações fotocatalíticas, já que permitem uma maior flexibilidade em relação à morfologia e a modificação por intercalação ou superficial.

Devido à grande importância do TiO_2 na fotocatalise, os titanatos lamelares também atraem grande interesse por sua alta capacidade de troca iônica, rápida difusão e intercalação de íons, alta densidade de carga superficial e podem ser usados como precursores para nanoengenharia de compostos de TiO_2 . Sua configuração lamelar ainda permite uma dopagem mais fácil e uniforme em comparação aos polimorfos de TiO_2 mais compactos (ZHANG et al., 2015). Outra classe de destaque na literatura são os hidróxidos duplos lamelares (HDL) os quais são formados pela combinação de cátions metálicos bivalentes e trivalentes. Essa combinação de diferentes íons metálicos em diferentes proporções pode resultar em uma dopagem do material lamelar, possibilitando um amplo espectro de atuação em fotocatalise (MOHAPATRA, PARIDA, 2016). Outros exemplos desta classe de materiais são vanadatos, niobatos, titanoniobatos e tantalatos (OSTERLOH, 2008).

No cenário nacional, os niobatos lamelares se sobressaem nesta classe de materiais, uma vez que o Brasil detém 98% das reservas de nióbio no mundo, sendo responsável por

mais de 90% do volume comercializado mundialmente (ALVARENGA, 2013). O nióbio (Nb) é um metal de transição pertencente ao grupo 5 da tabela periódica com configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^45s^1$. Ele pode exibir diferentes estados de oxidação, entretanto, o mais comum e estável deles é o Nb^{5+} . A combinação de pequeno raio iônico de 69 pm e a elevada carga resulta na alta afinidade por oxigênio dando origem a estes óxidos lamelares de estruturas estendidas (SHIGUIHARA, 2010). Algumas das estruturas mais comuns na literatura estão representadas na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática de algumas estruturas de niobatos lamelares.



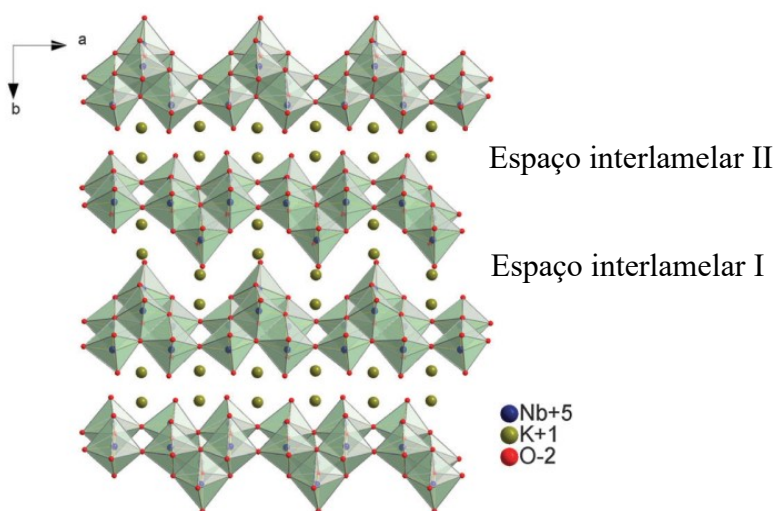
FONTE: BIZETO, 2009.

A temperatura, o tempo de aquecimento e a proporção molar dos reagentes utilizados são fatores essenciais na preparação dos niobatos lamelares, já que várias fases podem ser formadas e nem todas são lamelares. As metodologias de síntese mais comuns são por via cerâmica (estado sólido) e pelo método hidrotermal/solvotermal. No primeiro, mistura-se uma quantidade estequiométrica de Nb_2O_5 e K_2CO_3 a qual é aquecida a temperaturas próximas de 1000°C por algumas horas. No segundo, uma solução contendo KOH e Nb_2O_5 na proporção estequiométrica adequada é submetida a um reator hermeticamente selado o qual é aquecido a aproximadamente 200°C por tempos que podem variar de 12 a 48h (HONORIO, 2014; KONG et al., 2013; ZHANG et al., 2008; LIU et al., 2003; BIZETO, 2003).

O hexaniobato lamelar $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ possui características favoráveis para aplicação em fotocatalise, dentre elas propriedades semicondutoras, fotossensibilidade, sítios ácidos, estabilidade química e possibilidade de intercalação de cátions (HONORIO, 2014; ZHANG, 2008). Ele é formado a partir da repetição de unidades distorcidas de $[\text{NbO}_6]$ que se ligam tanto pelos vértices quanto pelas arestas em que o Nb^{5+} ocupa sítios octaédricos

(SHIGUIHARA, 2004). As camadas formadas possuem carga negativa e íons K^+ ocupam os espaços interlamelares a fim de se manter a eletroneutralidade do sistema. Sua célula unitária é do tipo ortorrômbico, formada pelo empilhamento de quatro lamelas ao longo do eixo cristalográfico b. A partir de resultados experimentais de difratometria de raios X, foram observadas duas regiões interlamelares cristalograficamente diferentes devido à orientação das lamelas (GASPERIN, BIHAN, 1980). Estas regiões se dispõem alternadamente e são classificados em tipos I e II conforme Figura 3, os quais possuem diferentes propriedades de intercalação e troca iônica (TAKATA et al., 1998). Kinomuro e colaboradores obtiveram valores de espaços interlamelares na região I e II de 5,8 e 4,9 Å, respectivamente e observaram que os íons K^+ da região II apenas foram substituídos por cátions monovalentes, enquanto que na região I houve a troca por cátions monovalentes ou bivalentes (KINOMURO et al., 1985).

Figura 3- Estrutura do hexaniobato lamelar, ilustrando as regiões interlamelares I e II.



FONTE: LI et al., 2016.

Assim, essas duas regiões apresentam diferentes comportamentos para troca iônica e intercalação de outras espécies. Em geral, a dificuldade em intercalar espécies maiores pode ser contornada pela prévia troca iônica do K^+ interlamelar por H^+ (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. Este procedimento possibilita o aumento da área superficial específica do material, a formação de partículas encurvadas (*nanoscrolls*), e também a confecção de filmes finos pela técnica de *Layer-by-Layer* devido à formação de

uma suspensão estável do niobato quando em solução de hidróxido de tetrabutylamônio, por exemplo (SHIGUIHARA, 2010).

A ampla diversidade oferecida pelos niobatos lamelares, desde sua modificação morfológica ou intercalação com diferentes espécies, despertou interesse para aplicações fotocatalíticas. O grupo de Domen e colaboradores desenvolveram diversos estudos pioneiros que contribuíram para a aplicação do hexaniobato de potássio como fotocatalisador. Em 1986 foi publicado o primeiro trabalho relatando a fotoatividade do hexaniobato de potássio para a produção de H_2 (DOMEN et al., 1986a). Os autores utilizaram uma solução aquosa de metanol (20% v/v) e compararam o desempenho dos óxidos $KNbO_3$, $K_2Nb_6O_{16}$ e $K_4Nb_6O_{17}$ sob luz com comprimento de onda abaixo de 370 nm; e dentre eles, o $K_4Nb_6O_{17}$ apresentou a maior fotoatividade. A sua produção de H_2 foi maior também em comparação ao TiO_2 e $SrTiO_3$. Quando o $K_4Nb_6O_{17}$ foi impregnado por $Ni(NO_3)_2$ formando $NiO-K_4Nb_6O_{17}$ (0,1% em massa), a produção de H_2 foi de uma ordem de grandeza maior em magnitude quando comparada à do hexaniobato puro.

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). Aquele contendo H^+ intercalado obteve a maior velocidade de produção de H_2 ($251 \mu mol h^{-1}$) em comparação ao $K_4Nb_6O_{17}$ antes da troca iônica ($30 \mu mol h^{-1}$), ao $NiO-K_4Nb_6O_{17}$ e todos os outros cátions interlamelares, avaliados nas mesmas condições. Em um trabalho do grupo de 1988, o $K_4Nb_6O_{17}$ foi combinado com nove diferentes óxidos como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , PtO , entre outros (KUDO et al., 1988). Ainda assim, 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). Em 1991, o grupo investigou a adição de platina no hexaniobato de potássio a partir do complexo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ a fim de intercalá-lo nas lamelas (SAYAMA et al., 1991), já que em estudos anteriores, o precursor $PtCl_6^{2-}$ não apresentou resultados significativos para produção de H_2 (KUDO et al., 1988).

Em 1991, Kim e colaboradores apresentaram as primeiras investigações do hexaniobato de potássio como fotocatalisador na região do visível (450 nm), por meio da sensibilização superficial utilizando RuL_3^{2+} ($L=-2,2'$ -bipiridil-4,4'-dicarboxilato). A partir de medidas de absorção transiente, foi observado que havia a fotoinjeção de elétrons pelo RuL_3^{2+} na banda de condução do hexaniobato de potássio, e posteriormente, o complexo foto-oxidado era regenerado a partir do íon de sacrifício I^- (KIM et al., 1991). Furube e colaboradores

publicaram em 2002 os primeiros dados de medidas de absorção transiente de fentossegundos para o hexaniobato de potássio. Foi comparada a dinâmica dos portadores de carga fotogerados no sólido monocristalino e no filme obtido por spin-coating. Os autores também investigaram a dinâmica do sensibilizador $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ intercalado ao hexaniobato, observando a transferência eletrônica após sua excitação (FURUBE et al., 2002). Alguns anos depois, foram publicados os primeiros resultados da produção de H_2 por irradiação no visível a partir de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ sensibilizado por $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Neste trabalho, os autores compararam o desempenho fotocatalítico do hexaniobato sensibilizado em forma de *nanoscrolls*, obtido por esfoliação, em relação ao $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ sem esfoliação, ambos contendo também Pt metálica como co-catalisador. Para os *nanoscrolls* foi obtida uma velocidade de produção de H_2 10 vezes maior do que para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ não esfoliado, a qual foi atribuída a uma maior adsorção do $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ nos *nanoscrolls* (MAEDA et al., 2008).

Nanoscrolls de hexaniobato esfoliado também foram modificados superficialmente por nanopartículas de Pt e IrO_x ($x = 1,5$ a 2) fotodepositadas, produzindo fotocatalisadores com dois ou três componentes. A partir de uma solução aquosa de metanol (20% em volume), foi observada a produção fotocatalítica de H_2 para os *nanoscrolls* modificados com 1% Pt, 1% IrO_x e 0,5/0,5% IrO_x/Pt . As amostras que continham Pt foram as que apresentaram a maior velocidade de produção: $500 \mu\text{mol h}^{-1}$ para *nanoscrolls* com 1% Pt, $250 \mu\text{mol h}^{-1}$ para 0,5/0,5% IrO_x/Pt e $100 \mu\text{mol h}^{-1}$ para 1% IrO_x . Os autores calcularam os potenciais da banda de condução correspondente a cada fotocatalisador e observaram que todos estavam acima do potencial de redução de prótons em solução neutra ($-0,41 \text{ V vs. NHE}$). Todavia, os co-catalisadores foram capazes de deslocar o potencial da banda de condução de $-0,75 \text{ V}$ dos *nanoscrolls* no sentido positivo, principalmente para a Pt, em que o potencial foi deslocado para $-0,51 \text{ V}$. Foi observada a produção eletroquímica de O_2 a partir da oxidação da água para o *nanoscrolls* com um sobrepotencial de 600 mV . Quando foram aplicados os fotocatalisadores modificados superficialmente, esse sobrepotencial diminuiu para 58 mV na amostra contendo IrO_x , 148 mV para aquela contendo Pt e IrO_x e 242 mV para a de apenas Pt (TOWNSEND et al., 2011).

O hexaniobato de potássio também foi estrategicamente associado a um co-catalisador molecular solúvel em água (BI et al, 2015). O ácido trifluoroacético (TFA) adicionado ao meio reacional juntamente ao hexaniobato agiu como co-catalisador homogêneo por meio de seu par redox reversível $\text{TFA}^*/\text{TFA}^-$. Dessa maneira, a utilização deste componente poderia melhorar a transferência do buraco (h^+) gerado pelo hexaniobato e

ainda maximizar a área de contato entre os reagentes. Análises das medidas de EPR (ressonância paramagnética eletrônica) *in situ* mostraram que os buracos fotogerados na banda de valência do hexaniobato geravam os radicais TFA* que por sua vez reagem com metanol, o que diminuiu a reação de recombinação. Assim, foi observada uma velocidade de produção de H₂ 32 vezes maior do que a produzida quando se utilizou somente o hexaniobato sem co-catalisador.

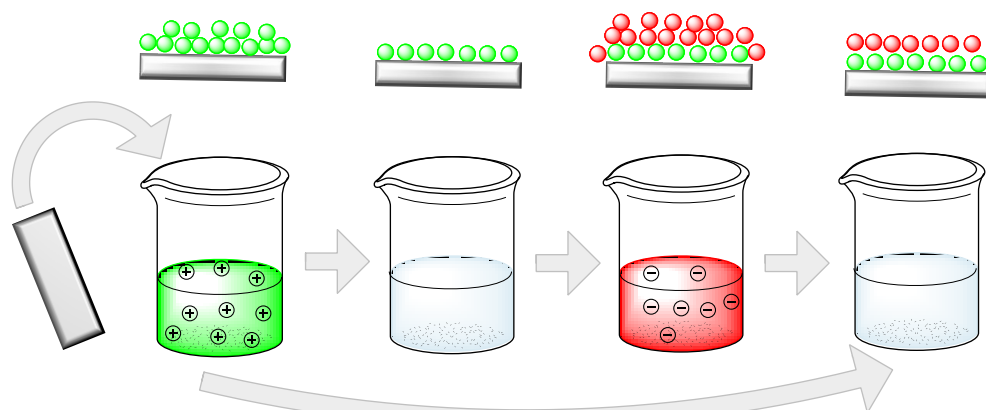
Assim, a flexibilidade dos hexaniobatos lamelares oferece várias possibilidades para combinação com diferentes materiais, seja por intercalação ou por modificação superficial, o que tem resultado em diversos trabalhos na literatura com aplicações fotocatalíticas (LI et al., 2016; YAN et al., 2016; HU et al., 2014; ABE et al., 2013; CUI et al., 2013; MORI et al., 2012; ZHOU et al., 2011; SARAHAHAN et al., 2008; ZHANG et al., 2008).

1.3. Formação de filmes finos por *Layer-by-Layer*

A técnica de montagem de filmes finos *Layer-by-Layer* (LbL) é uma das mais versáteis por ser simples, de baixo custo, permitir a aplicação de diferentes materiais e substratos e ainda o controle da espessura dos filmes pelo número de bicamadas (SRIVASTAVA & KOTOV, 2008). Outras vantagens oferecidas pela técnica são o controle da quantidade de material; a possível utilização de diferentes materiais como macromoléculas, nanopartículas, coloides, entre outros e a escolha do substrato de diferentes composições, tamanhos e formatos. Entretanto, uma desvantagem é o tempo de preparação do filme proporcional ao número de camadas desejadas, o que pode resultar em algumas horas de preparação, quando comparada a outras técnicas de deposição como spin-coating, doctor-blading e screen printing (ALMEIDA, 2012).

A técnica de LbL por imersão consiste no revestimento de um determinado substrato numa suspensão ou solução do material de interesse associado a outro material como, por exemplo, um polieletrólito. A interação entre os materiais de cada camada ocorre geralmente por atração eletrostática, entretanto, interações moleculares como ligações covalente e de hidrogênio também podem ser estabelecidas (RICHARDSON et al, 2015). A cada imersão do substrato no material de interesse, realiza-se a sua lavagem em água para remoção do excesso de material e posteriormente, o substrato é seco por um jato de ar. Esta sequência de etapas é repetida até se alcançar o número de bicamadas desejadas e então, a devida espessura do filme a ser produzido. A Figura 4 esquematiza este processo.

Figura 4 – Esquema de produção de filmes por *Layer-by-Layer* pelo método de imersão.



FONTE: O autor, 2017.

Além da metodologia de imersão descrita, diferentes maneiras para construção de filmes por LbL também são encontradas na literatura. Dentre as mais comuns pode-se citar a deposição por spray e por rotação (XIAO et al., 2016). Duas metodologias mais recentes são a montagem eletromagnética, a partir da aplicação de campo magnético ou elétrico; e fluídica, utilizando pressão ou vácuo para mover os materiais fluidos desejados através de canais como tubulações ou capilares (XIAO et al., 2016). Entretanto, devido sua facilidade, a metodologia por imersão é ainda a mais utilizada e em geral, considerada como padrão para o desenvolvimento de diferentes tecnologias na técnica LbL (RICHARDSON et al., 2015). Um levantamento sobre a aplicação da técnica LbL em fotocatalise foi publicado pelo grupo, descrevendo seus aspectos fundamentais e destacando-se o desempenho fotoquímico e fotoeletroquímico de filmes contendo diferentes materiais fotoativos dos anos entre 2010 e 2017 (NUNES et al., 2017).

Os sólidos inorgânicos lamelares são materiais interessantes na construção de filmes LbL para aplicações fotocatalíticas, pois além de serem fotossensíveis, estáveis e versáteis em relação à morfologia e composição, eles podem ser esfoliados, resultando em uma suspensão estável de nanofolhas que possibilitam o arranjo de compósitos em escala nanométrica. Os sólidos lamelares carregados também oferecem a vantagem de facilitar a construção das camadas dos filmes a partir da força eletrostática entre a carga da lamela e diferentes componentes como polímeros, nanopartículas metálicas, óxidos, entre outros (LIN et al., 2014; BIZETO et al., 2009, HOERTZ, MALLOUK, 2005). Neste sentido, vários exemplos de sólidos lamelares combinados com diferentes materiais em filmes obtidos por *Layer-by-Layer* podem ser encontrados na literatura.

Guo e colaboradores fabricaram filmes por *Layer-by-Layer* a partir de nanofolhas de titânia dopada com nitrogênio ($\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{2-x}\text{N}_x$), polietilenimina (PEI) e tetracloroaurato (AuCl_4^-). O polícatión PEI foi utilizado para facilitar a junção entre as nanofolhas e o precursor de Au. Após a fabricação do número de camadas desejadas, o filme foi então exposto à luz a fim de formar nanopartículas de Au entre as nanofolhas de titânia (GUO et al., 2012). Zhang e colaboradores analisaram as propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas de titanoniobato (KTiNbO_5) esfoliado em filme combinado ao polieletrólito PEI por *Layer-by-Layer* frente à degradação do corante Rodamina B. Quando o filme com 10 bicamadas foi exposto a luz em 254 nm, a fotocorrente observada foi de aproximadamente 2 μA sob potencial de 0,1 V. A degradação do corante utilizando tal filme como catodo em -0,4 V foi de 53% após 60 min em comparação à degradação fotocatalítica de 25% sem aplicação de potencial (ZHANG et al., 2012). Huang et al. produziram filmes de nanoesferas de Ta_2O_5 em substrato de poliestireno por LbL a partir de suspensão de nanofolhas de TaO_3 esfoliadas em pH 9 e poli(cloreto de dialildimetilamonio). A partir da calcinação dos filmes contendo 10 bicamadas, foram obtidas esferas ocas de Ta_2O_5 . Este material foi então testado para produção fotocatalítica de H_2 sob irradiação UV e apresentou um desempenho 20 vezes melhor do que as esferas de Ta_2O_5 comerciais (HUANG et al., 2010).

O trabalho de Gunjakar et al. mostrou a possibilidade de combinar dois diferentes materiais lamelares inorgânicos de cargas opostas por LbL. As bicamadas foram construídas a partir da combinação entre lamelas positivas do hidróxido duplo lamelar Zn-Cr e lamelas negativas do titanato de cério $\text{Cs}_{0,67}\text{Ti}_{1,83}\square_{0,17}\text{O}_4$ (“ $\square$ ” corresponde às vacâncias de oxigênio). A partir de imagens de microscopia de transmissão de alta resolução, foi observada uma estrutura de empilhamento paralela e altamente porosa. A partir da irradiação do material sob luz UV, houve a produção fotocatalítica de O_2 em uma velocidade de 1,18 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ que foi maior do que a apresentada para o HDL Zn-Cr de 0,67 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ (GUNJAKAR et al., 2011). Nessa mesma estratégia, Lin e colaboradores desenvolveram nanocompósitos de lamelas positivas do HDL Zn- Al combinadas às lamelas negativas de titanato $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada pela fotodegradação do corante azul de metileno. Após 120 min, o nanocompósito fotodegradou 99% do corante, enquanto que o titanato e o HDL Zn-Al sem estarem combinados fotodegradaram 24,8% e 43,3%, respectivamente (LIN et al., 2014).

O hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) o qual será estudado neste trabalho, ainda foi pouco explorado em suas possibilidades em filmes *Layer-by-Layer*, principalmente para

aplicações fotoquímicas e fotoeletroquímicas. Izawa e colaboradores compararam eletrodos feitos de diferentes espécies lamelares como Nb_6O_{17} , $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ti}_{0,92}\text{O}_2$, Ti_4O_9 e MnO_2 em substrato de ouro para reação fotocatalítica de fotólise da água utilizando diferentes álcoois como reagente de sacrifício (IZAWA et al., 2006). A maior corrente de foto-oxidação foi obtida para o eletrodo de Nb_6O_{17} seguido do $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ na solução contendo metanol. Outros trabalhos que relacionam a técnica LbL e o hexaniobato são de Cláudio H. B. Silva e colaboradores, os quais descreveram a produção e as investigações eletrocromáticas de filmes obtidos por *nanoscrolls* de hexaniobato combinados à polianilina (SILVA et al., 2012; SILVA et al., 2014).

2. OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho foram a preparação e a caracterização de pós e filmes de hexaniobato lamelar, bem como sua aplicação como fotocatalisador, tanto para fotodegradação de azul de metileno quanto para produção de H_2 . Assim, os objetivos específicos foram:

- Preparação e caracterização do hexaniobato lamelar esfoliado e sua aplicação em fotocatalise;
- Adição de Pt no niobato esfoliado, comparando os precursores H_2PtCl_6 e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;
- Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica das amostras contendo Pt;
- Adição de nanopartículas de ouro (NP-Au) ao niobato esfoliado, sua caracterização e avaliação fotocatalítica;
- Preparação e caracterização de filmes finos obtidos pelo método *Layer-by-layer*;
- Avaliação fotocatalítica dos filmes de niobato e niobato com Pt.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

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

O hexaniobato foi preparado pela reação do Nb_2O_5 (CBMM, grau óptico) e K_2CO_3 em estado sólido, seguindo a metodologia descrita na literatura (NAKATO et al., 1992; BIZETO, 2003). Foi utilizada uma mistura em proporção molar de 2,1 K_2CO_3 (1,45 g) para 3,0 Nb_2O_5 (4,00 g) a qual foi macerada e submetida a dois ciclos de sinterização a 1100 °C

por 5h cada ciclo. Entre uma etapa e outra, o material foi resfriado a temperatura ambiente e foi macerado novamente. Por fim, o sólido final foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C.

3.1.2. Troca iônica ($K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$)

Para a troca iônica do K^+ interlamelar por H^+ , o hexaniobato (3,00 g) foi suspenso em uma solução de H_2SO_4 0,2 mol L^{-1} (150 mL) (MAEDA et al., 2008) e deixado em agitação por 3 dias. Em seguida, o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C.

3.1.3. Esfoliação por TBAOH

$K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ (0,50 g) foi esfoliado a partir de uma solução (100 mL) de TBAOH 8×10^{-3} mol L^{-1} (SILVA et al., 2012; SHIGUIHARA et al., 2007). A suspensão resultante foi colocada no ultrassom por 10 min e então, foi deixada em agitação magnética por 7 dias, à temperatura ambiente. Após este período, a agitação foi cessada e a suspensão foi deixada em repouso por 6 h a fim de decantar o sólido não esfoliado. Em seguida, o sobrenadante foi separado do sólido com o auxílio de uma micropipeta ou uma pipeta de Pasteur e foram adicionadas algumas gotas de HNO_3 até se observar o início da precipitação de um sólido branco. Em seguida, o sólido foi filtrado à vácuo e lavado com água por pelo menos três vezes. O niobato esfoliado (Nb-esf) foi seco em estufa a 80 °C.

3.2. Deposição de nanopartículas de Pt

3.2.1. Deposição pelo precursor H_2PtCl_6

Em 20 mL de uma suspensão contendo 0,12 g de niobato esfoliado, foi adicionado 0,067 mL de solução de H_2PtCl_6 0,1 mol L^{-1} (1% em peso de Pt) (PATROCINIO et al., 2015; KANDIEL et al., 2011; TOWNSEND et al., 2011). A suspensão foi então deixada em agitação por 48 h. Em seguida, o sólido foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C. Tal procedimento foi realizado no niobato esfoliado ainda na suspensão de TBAOH (Nb-TBA) e no sólido já precipitado com HNO_3 e seco (Nb-esf). No primeiro caso, antes da filtração, o sólido foi precipitado com algumas gotas de HNO_3 .

3.2.2. Deposição pelo precursor $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

Em 20 mL de uma suspensão contendo 0,12 g de niobato esfoliado, foi adicionado 0,002 g de $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (1% em peso de Pt) dissolvido em uma quantidade de água suficiente para solubiliza-lo (1-5 mL) (OSHIMA et al.; 2015; SAYAMA et al., 1998) . Tal complexo foi preparado anteriormente a partir da reação de $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$ (cis-platina) com NH_4OH (KELLER, 1945). A suspensão foi deixada em agitação por 48 h. Em seguida, o sólido foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C. Este procedimento foi realizado no niobato esfoliado ainda na suspensão de TBAOH (Nb-TBA) e no sólido já precipitado com HNO_3 e seco (Nb-esf). No primeiro caso, antes da filtração, o sólido foi precipitado com algumas gotas de HNO_3 .

Após sua preparação, o complexo de Pt foi caracterizado por análise elementar CHN (Tabela 1) no laboratório de Multiusuário da UFU num analisador PerkinElmer modelo 2400.

Tabela 1 – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio para o $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (MM = 334,11), comparando-se os resultados teórico e experimental.

Elemento	% analisada	% teórica
C	0,34	0,00
H	3,96	3,62
N	15,65	16,77

FONTE: O autor, 2017.

A partir da Tabela 1 é possível observar que os valores de porcentagem analisados de hidrogênio e nitrogênio foram significativamente próximos daqueles calculados. A quantidade de carbono encontrada pode ser proveniente do CO_2 atmosférico ou de alguma impureza uma vez que o material não foi recristalizado, o que resultou em pequena diferença entre os valores teóricos e experimentais. O rendimento calculado da reação foi de 57,6% sem recristalização.

3.3. Adição de nanopartículas de Au

As nanopartículas de ouro foram fornecidas pelo grupo do Prof. André Bogado (UFU – Pontal). As partículas foram obtidas a partir da redução de $HAuCl_4$ em uma solução aquosa de citrato de sódio, como descrito na literatura (FRENS, 1973). O niobato esfoliado seco

(0,12 g) foi adicionado em água deionizada (20 mL) e colocado no ultrassom durante 10 min. Em seguida, foram adicionados 3 mL da solução coloidal de NP-Au $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, suficiente para a proporção molar de 1:1 (30% m/m). A suspensão foi filtrada e o sólido resultante seco em estufa a 80°C .

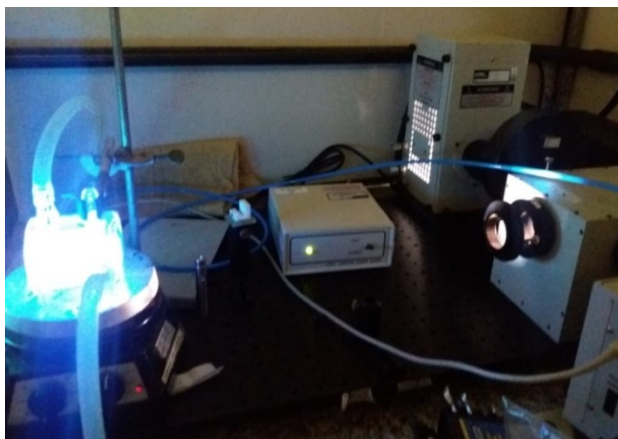
3.4.Preparação de filmes *Layer-by-Layer*

Para a preparação dos filmes de niobato, foram utilizadas uma suspensão de niobato esfoliado em TBAOH em pH 8 e uma solução aquosa de poli(cloridrato de alilamina) (PAH) em pH 4, ambas em concentração de 6 mg mL^{-1} . Nos filmes contendo Pt, foi adicionado $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ na suspensão de niobato, em uma quantidade equivalente a 1% m/m. Como substratos, foram utilizados vidros condutores FTO (Dye-Sol, $15 \Omega \text{ sq}^{-1}$) os quais foram previamente lavados com detergente e água destilada, limpos com isopropanol e secos em estufa. Em seguida, os substratos foram então submersos em cada solução/suspensão por 3 minutos e entre uma camada e outra, foi realizada a lavagem em água por 1 minuto para remoção de espécies fracamente adsorvidas. Após cada lavagem, o vidro foi seco por jato de ar pressurizado. Ao final das bicamadas, o filme foi sinterizado em mufla a 500°C por 30 minutos.

3.5. Ensaios Fotocatalíticos

Nos ensaios fotocatalíticos com amostras em pó, foi utilizado um reator de borosilicato de 80 mL conectado a um banho termostatizado para obter a temperatura constante em 25°C . As soluções foram submetidas à agitação magnética constante. O reator foi exposto à radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio de 300 W, como ilustrado na Figura 5.

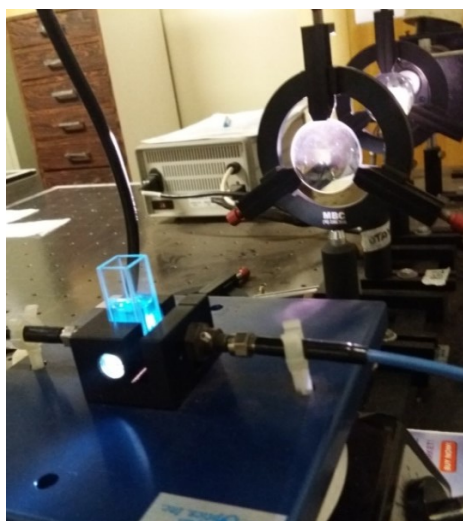
Figura 5 – Fotografia do sistema utilizado para os ensaios fotocatalíticos com amostras em pó, composto por reator, agitador magnético e simulador solar.



FONTE: O autor, 2017.

Para as amostras em filme, os ensaios foram realizados em cubeta de quartzo de quatro faces polidas com 3 mL da solução de azul de metileno e um filme $3 \times 0,9 \text{ cm}^2$ com a face do filme direcionada de frente para a luz, e em agitação constante (Figura 6). Após o tempo de adsorção no escuro de 60 min, a cubeta foi exposta à lâmpada de Xe com potência de 160 W associada a um filtro de água, a fim de eliminar a radiação do infravermelho. O tempo de exposição total foi de 180 min. A degradação foi monitorada a partir da absorção em 663 nm a cada 10 min por meio do detector Ocean Optics modelo USB (2000).

Figura 6 - Fotografia do sistema utilizado nos ensaios fotocatalíticos em filme na cubeta sobre agitador magnético, irradiada por lâmpada focalizada por duas lentes.



FONTE: O autor, 2017.

3.5.1. Fotodegradação de azul de metileno

Foi utilizada uma solução do corante azul de metileno $0,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e 0,008 g do foto-catalisador analisado ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) (MILLS, 2012; ISO, 2010). Inicialmente, essa suspensão foi deixada em repouso por 60 min no escuro e em seguida foi retirada uma alíquota de 1 mL. Depois de ligada a lâmpada, as primeiras três alíquotas foram retiradas de 20 em 20 min e as três últimas, de 30 em 30 min, totalizando um tempo de ensaio fotocatalítico de 150 min. A concentração de azul de metileno residual foi determinada por espectrofotometria (cubeta de quartzo $0,1 \text{ cm}$) monitorando-se absorção em 663 nm. O mesmo procedimento foi realizado para fotólise do corante azul de metileno, na ausência do catalisador para verificar sua fotodescoloração. A porcentagem de descoloração foi calculada usando a equação (1).

$$\% \text{ Descoloração} = (1 - (A/A_0)) \times 100 \quad (1)$$

Em que A é a absorbância da solução em um tempo $t > 0$, e A_0 é a absorbância após o tempo de 60 min de adsorção no escuro. O cálculo da constante de velocidade (k) foi realizado pela regressão linear dos valores obtidos pela equação (2). Para tal, a reação de degradação foi avaliada como pseudo primeira ordem, considerando os fótons de luz como um reagente de concentração constante. Assim, apenas a concentração de azul de metileno seria considerada como o reagente em consumo e, portanto, variável em relação ao tempo (GAYA, 2014). Com o valor de k calculado, a eficiência fotônica (ξ) foi obtida a partir da equação (3), em que v (mol s^{-1}) é a velocidade de degradação de azul de metileno obtida a partir da multiplicação de k pela concentração inicial do corante (SAKTHIVEL et al., 2004) e multiplicada pelo volume total de solução ($0,08 \text{ L}$), e I_0 é a intensidade da lâmpada calculada a partir da potência em mW cm^{-2} na região do espectro correspondente ao UVA medida por um radiômetro (Solar Light Co. modelo PMA2100) considerando a área do sensor de 1 cm^2 . Para todos os experimentos, a potência da lâmpada medida foi de $12,5 \text{ mW cm}^{-2}$.

$$k = - \ln (A/A_0) \quad (2)$$

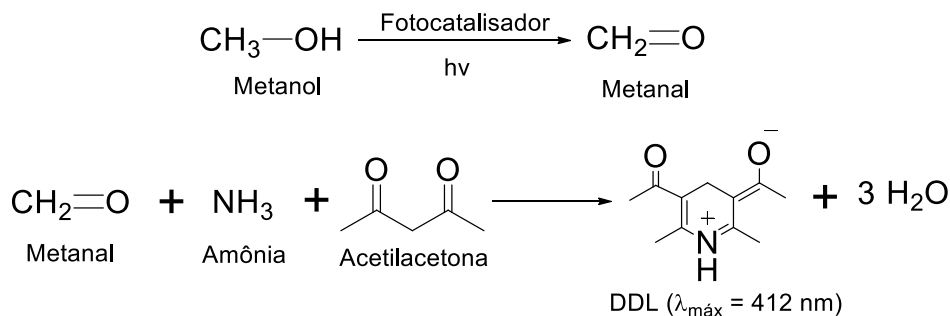
$$\xi = (v/I_0) \times 100 \quad (3)$$

3.5.2. Fotodegradação de metanol em solução aquosa

Foi utilizada uma solução aquosa de metanol (MeOH) $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e 40 mg do foto-catalisador ($0,50 \text{ g L}^{-1}$), a qual foi irradiada por 60 min, retirando-se alíquotas de 0,3 mL em 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos. A eficiência da atividade fotocatalítica foi obtida a partir da concentração de metanol foto-oxidado a metanal que por sua vez foi quantificado

pelo método de Nash para determinação da concentração de aldeídos por espectrometria (NASH, 1953). Nesta metodologia, o metanal reage com amônia e acetilacetona presentes no reagente de Nash e produz o 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL), Figura 7. O DDL possui um máximo de absorção em 412 nm ($\epsilon = 6620,3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) que possibilita o monitoramento de sua concentração com o tempo de reação.

Figura 7 – Esquema de reações para a produção do DDL a partir da foto-oxidação.



FONTE: O autor, 2017.

O reagente de Nash foi preparado em um balão volumétrico de 250 mL em que foram adicionados 37,5 g de acetato de amônio dissolvidos em água; 0,5 mL de acetilacetona e 0,75 mL de ácido acético. O volume foi completado com água deionizada. Assim, a cada alíquota da solução irradiada, foram adicionados 0,3 mL do reagente de Nash e 2,4 mL de água deionizada. Estas soluções resultantes foram deixadas em repouso em frascos âmbar por pelo menos 6 horas. Em seguida, as alíquotas foram filtradas em filtro de seringa e suas absorbâncias foram medidas no comprimento de onda máximo de 412 nm (cubeta de quartzo 1 cm). A velocidade de reação (v) neste caso é obtida pela regressão linear da concentração de metanal *versus* o tempo de reação. Posteriormente, o valor de v calculado é então multiplicado pelo volume total de solução (0,08 L) para o cálculo da eficiência fotônica (ξ) (equação 3). Por sua vez, a concentração de metanal formada é obtida a partir da equação (4), em que $A_{412\text{nm}}$ é o valor de absorbância a 412 nm em determinado tempo, V_1 é o volume da alíquota da solução irradiada (0,3 ml) e V_2 o volume de água adicionado à alíquota (2,4 ml).

$$[\text{HCHO}] = \frac{A_{412\text{nm}}}{6620,3} \cdot \frac{(V_2 + 2V_1)}{V_1} \quad (4)$$

3.5.3. Produção de H_2

Para as amostras em pó, foi utilizada 50 mL de uma solução de metanol $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e 25 mg do foto-catalisador ($0,50 \text{ g L}^{-1}$) no reator vedado em atmosfera de Ar, em agitação magnética constante, irradiado num tempo total de 6 h, retirando alíquotas em 20, 40, 60, 90,

120, 180, 240, 300 e 360 min. As leituras foram realizadas retirando-se 1 mL da amostra gasosa no reator, por meio de um cromatógrafo gasoso marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com coluna empacotada porapak N 2mm e detector TCD (detector de condutividade térmica). As temperaturas para análise foram injetor a 120 °C, forno a 35 °C e detector a 150 °C, utilizando argônio como gás de arraste. Os tempos de retenção para os gases detectados foram 0,87 min para H₂; 1,19 min para O₂; 1,37 min para N₂ e 11,20 min para H₂O.

Para obter uma curva de calibração do gás H₂, foi utilizado o mesmo reator empregado nos ensaios fotocatalíticos, contendo 50 mL da solução de metanol 3×10^{-2} mol L⁻¹ em atmosfera de Ar. Volumes conhecidos de H₂ foram adicionados ao reator e em seguida amostras de 1,000 mL foram recolhidas e analisadas no cromatógrafo. Os pontos foram obtidos em triplicata.

Nos ensaios de produção fotocatalítica de H₂ para os filmes LbL, foram utilizados filmes com dimensões de 0,5x2,5 cm² imersos em cubetas de quartzo contendo solução de água e metanol 20% v/v, com a face contendo o filme direcionada de frente para a luz. O sistema foi fechado e argônio foi borbulhado para remoção de O₂ e N₂. As amostras foram irradiadas por uma lâmpada de Xe 450 W utilizando um filtro WG320 para remoção do UV-C. Os filmes de niobato e Pt foram pré-irradiados por 48 h em uma solução de água e metanol 20% v/v. A densidade de fluxo fotônico medida foi de 1,12 mmol cm⁻² h⁻¹. Periodicamente, amostras de 0,5 mL eram coletadas e analisadas por cromatografia gasosa.

3.6.Caracterizações

3.6.1. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000 no Laboratório de Multiusuários UFU, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418$ Å), operando com software próprio a 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram coletados a uma velocidade de passo de 0,02° e em uma faixa de 4 a 70°.

3.6.2. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos na Universidade *Leibniz Universität Hannover* em Hanover, Alemanha. Foi utilizado um equipamento Leybold Heraeus com anodo de Al não monocromático, energia do feixe de 1484 eV e analisador esférico de elétrons de raio 100

mm. As energias de ligação dos elementos (E_i) foram determinadas pela subtração entre a energia do feixe (E_0) e a energia cinética (E_c). Os efeitos de carregamento foram descontados utilizando o pico C-1s como referência. As deconvoluções das bandas foram realizadas utilizando o software Origin 8.0 (Microcal) considerando o menor número de funções gaussianas possíveis pela equação (5), em que y_0 = offset; S = área do pico, w = largura do pico e x_c = coordenada do máximo do pico no eixo das abscissas.

$$y = y_0 + \frac{S}{w\sqrt{\pi/2}} e^{\frac{-2(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (5)$$

3.6.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As micrografias foram registradas no Laboratório de Multiusuários UFU, utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétron secundário e tensão de aceleração 5,0 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora.

3.6.4. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)*

As imagens de microscopia de transmissão foram registradas no *Laboratory of Nano and Quantum Engineering* (LNQE) da Universidade *Leibniz Universität Hannover* em Hanover, Alemanha. Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 F20 TMP (*FEI Company*) operando com fonte de elétrons *Field Emission Gun* (FEG) com voltagem de aceleração 200 kV, lentes objetivas tipo TWIN e resolução de ponto de 0,27 nm.

3.6.5. *Microscopia de Força Atômica (AFM)*

As imagens de AFM dos filmes foram obtidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU no equipamento SPM-9600 marca Shimadzu em modo contato a uma taxa de varredura de 1 Hz. O cantilever utilizado foi o Olympuz OMCL-TR800PSA-1. As imagens foram realizadas de forma que o cantilever estivesse posicionado na região limite entre o filme e o substrato de vidro FTO para obter os valores de espessura do filme.

3.6.6. *Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)*

Os espectros vibracionais no infravermelho foram registrados no equipamento FT-IR Frontier da marca PerkinElmer, modo ATR (*Attenuated Total Reflection*) com detector de CsI, utilizando alguns miligramas de amostra suficientes para cobrir a superfície de análise. 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.

3.6.7. Espectroscopia Raman

Os espectros vibracionais Raman dos filmes LbL 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} .

3.6.8. Espectroscopia Óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-vis)

Para as análises do comportamento óptico e eletrônico dos materiais sólidos, foi utilizada a técnica de espectroscopia óptica na região do ultravioleta-visível, no equipamento 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 quantificação de amostras em solução, os espectros foram obtidos no equipamento marca Shimadzu modelo 1650PC empregando-se cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 ou 0,1 cm.

3.6.9. Análise Termogravimétrica (TGA)

A caracterização térmica foi feita no equipamento Shimadzu DTG-60H, com precisão de $\pm 5^\circ\text{C}$. A amostra foi adicionada em um cadinho de alumina, com a massa inicial da amostra de aproximadamente 10 mg. A razão de aquecimento foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar sintético ou nitrogênio como gás de purga a uma vazão de 50 mL min^{-1} com uma varredura de temperatura entre 25 e 800°C .

3.6.10. Área superficial específica pelo método B.E.T.

A área superficial específica foi determinada a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso, pelo método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) (BRUNAUER et al., 1938). O método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951) foi utilizado para estimar o volume de poro. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento marca Quantachrome modelo NOVAtouch LX1. As amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N_2 gasoso por 5 horas a 90°C a fim de remover gases e água adsorvidos. A área superficial foi medida por adsorção de gás ao material, no qual se utilizou aproximadamente 0,10 g de amostra e N_2 líquido para manutenção da temperatura de 77 K durante a análise.

3.6.11. Medidas Eletroquímicas

As medidas de fotocorrente e espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes foram realizadas em um potenciostato Zahner modelo Zennium. Os eletrodos foram montados em uma célula eletroquímica Zahner PECC-2 equipada com uma janela de quartzo. Um fio de platina foi utilizado como contra-eletródo e um eletrodo de Ag/AgCl (3 mol L⁻¹ NaCl) foi empregado como referência. Todos os potenciais foram expressos vs NHE (eletrodo normal de hidrogênio). Nas medidas fotoeletroquímicas, os filmes foram irradiados com uma lâmpada de Xe de 300 W.

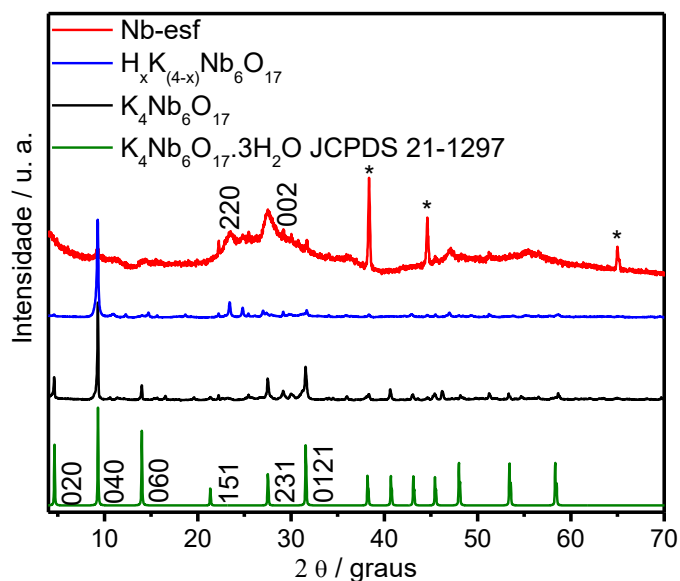
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Hexaniobato lamelar

4.1.1. Caracterização

O hexaniobato lamelar e as amostras após troca iônica ($K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$) e esfoliação (Nb-esf) foram analisados por difratometria de raios X, Figura 8.

Figura 8 – Difratogramas de raios X do hexaniobato lamelar, $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ e Nb-esf. Os picos demarcados com (*) são correspondentes ao porta-amostra utilizado.

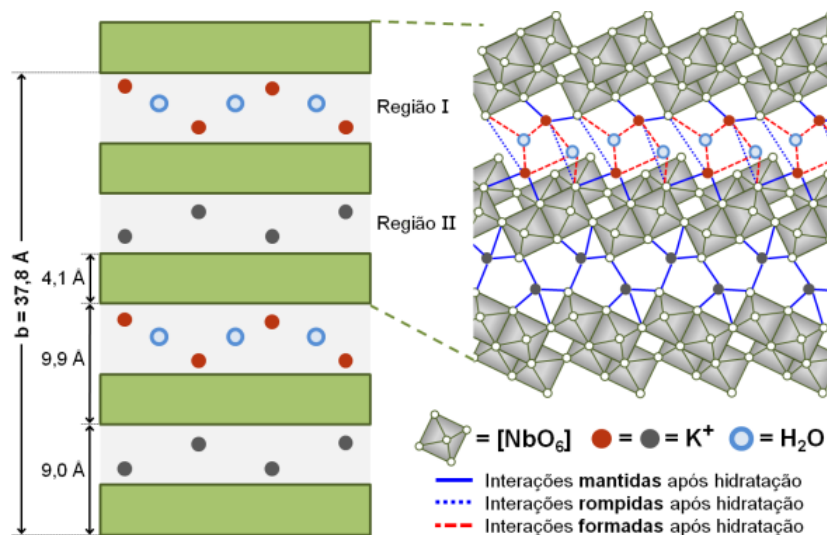


FONTE: O autor, 2017.

Foram observados picos estreitos e intensos para o hexaniobato de potássio, sugerindo um material de alta cristalinidade, e que são característicos de uma estrutura lamelar, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1297 correspondente ao hexaniobato trihidratado $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$. Essa configuração é típica para condições de umidade relativa de 25 a 85% e temperatura abaixo de 65 °C. 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 $c = 6,5 \text{ \AA}$. (NASSAU et al., 1969). Esta célula é composta por lamelas de espessuras próximas a $4,1 \text{ \AA}$, com a região I preenchida por K^+ hidratado medindo $5,8 \text{ \AA}$ de altura e a região II contendo apenas K^+ com $4,9 \text{ \AA}$ de altura (Figura 9).

Em geral, os picos (0k0) em baixos ângulos são referentes ao espaçamento entre as lamelas empilhadas. No perfil de difração do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, o pico correspondente ao plano de primeira ordem 020 é menos intenso que aquele de segunda ordem 040, diferente da maioria dos compostos lamelares em que o pico referente à primeira ordem de difração é o mais intenso. Bizeto et al. elucidaram que este comportamento é proveniente das duas diferentes regiões interlamelares que atuam como duas fendas gerando interferência construtiva ou destrutiva entre os raios X difratados, dependendo da abertura entre elas (BIZETO et al., 2006). O plano 020 corresponde à difração da metade da célula unitária, ou seja, uma região I e uma região II de espaçamentos diferentes. Assim, a menor intensidade do plano 020 é referente à interferência parcialmente construtiva. E por fim, completando os três espaçamentos da célula unitária, o plano 040 refere-se à distância interlamelar de um quarto da célula. A maior intensificação do pico referente ao plano 040 indica um alto grau de orientação preferencial. Esta orientação preferencial também pode ser evidenciada pela baixa intensidade dos picos referentes aos planos intracristalinos (h0l) na região de alto ângulo.

Figura 9 – Representação esquemática da célula unitária do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ apresentando os valores de b, das regiões interlamelares e ampliação dessas regiões evidenciando os íons e as interações no sistema antes e após hidratação.



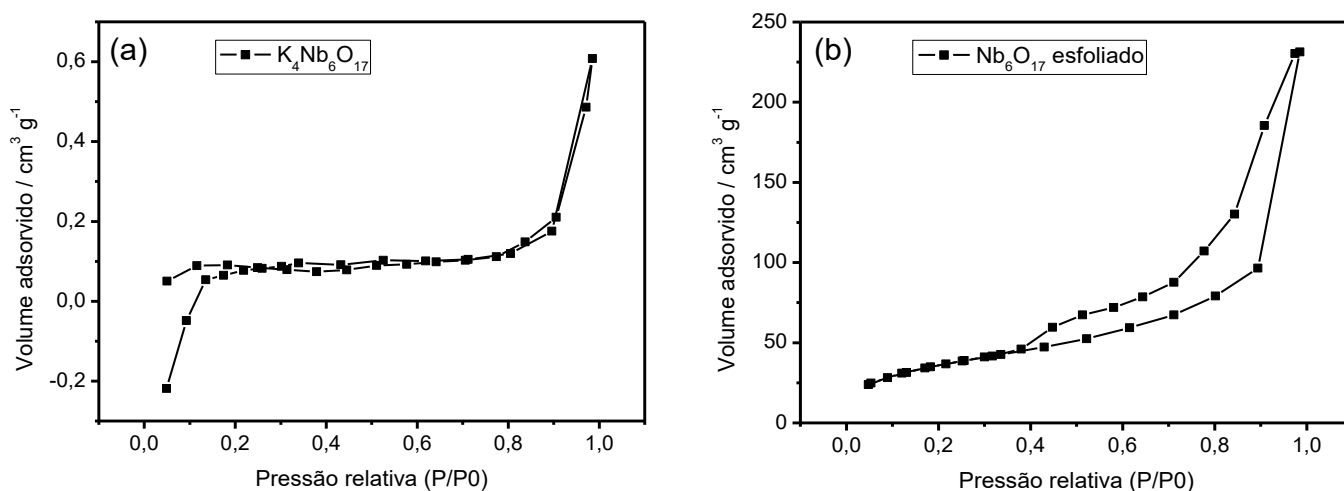
FONTE: SILVA, 2013.

No difratograma do material após a troca iônica ($K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$), houve o desaparecimento do pico correspondente ao plano 020 e um alargamento do plano 040, indicando a troca dos íons K^+ interlamelares por H^+ (BIZETO, 2004). De acordo com Bizeto (2003), como a região interlamelar I é hidratada, a troca iônica ocorreria principalmente nesta região, dando origem a espaçamentos distintos. Assim, foi gerada uma interferência destrutiva na difração de raios-X provocando o desaparecimento do pico correspondente ao plano 020. Em contrapartida, para o niobato esfoliado foram observados picos mais largos e menos definidos indicando um perfil menos cristalino, resultado das lamelas esfoliadas e desorganizadas. Os picos correspondentes aos planos 040, 220 e 002 são provenientes das lamelas que não sofreram esfoliação. O plano 040 é proveniente da região interlamelar II preenchida com íons K^+ e os planos 220 e 002 são correspondentes à região interlamelar I contendo íons H_3O^+ (BIZETO, CONSTANTINO, 2004).

A área superficial específica do niobato antes e após esfoliação foi obtida por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 utilizando a metodologia de B.E.T. Esse é um parâmetro importante a ser determinado uma vez que as reações fotocatalíticas se processam na superfície do catalisador em questão. O hexaniobato lamelar apresentou uma área superficial de $0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que o mesmo material após esfoliação resultou em um valor de $130,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As isotermas resultantes para estas amostras podem ser observadas na

Figura 10. De acordo com a classificação da IUPAC, o hexaniobato lamelar apresenta isoterma do tipo II, característica de adsorventes não porosos ou macroporosos. Para o niobato esfoliado, a isoterma é característica do tipo IV correspondente a adsorventes mesoporosos. A histerese presente neste caso pode ser classificada como tipo H3 e não apresenta uma adsorção limitante em altas pressões relativas (AMGARTEN, 2006; GREGG, SING, 1982). A Tabela 2 apresenta resumidamente os parâmetros texturais obtidos para ambos os materiais.

Figura 10 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) hexaniobato lamelar e (b) Nb-esf.



FONTE: O autor, 2017.

Tabela 2 – Parâmetros texturais para o K₄Nb₆O₁₇ antes e após esfoliação.

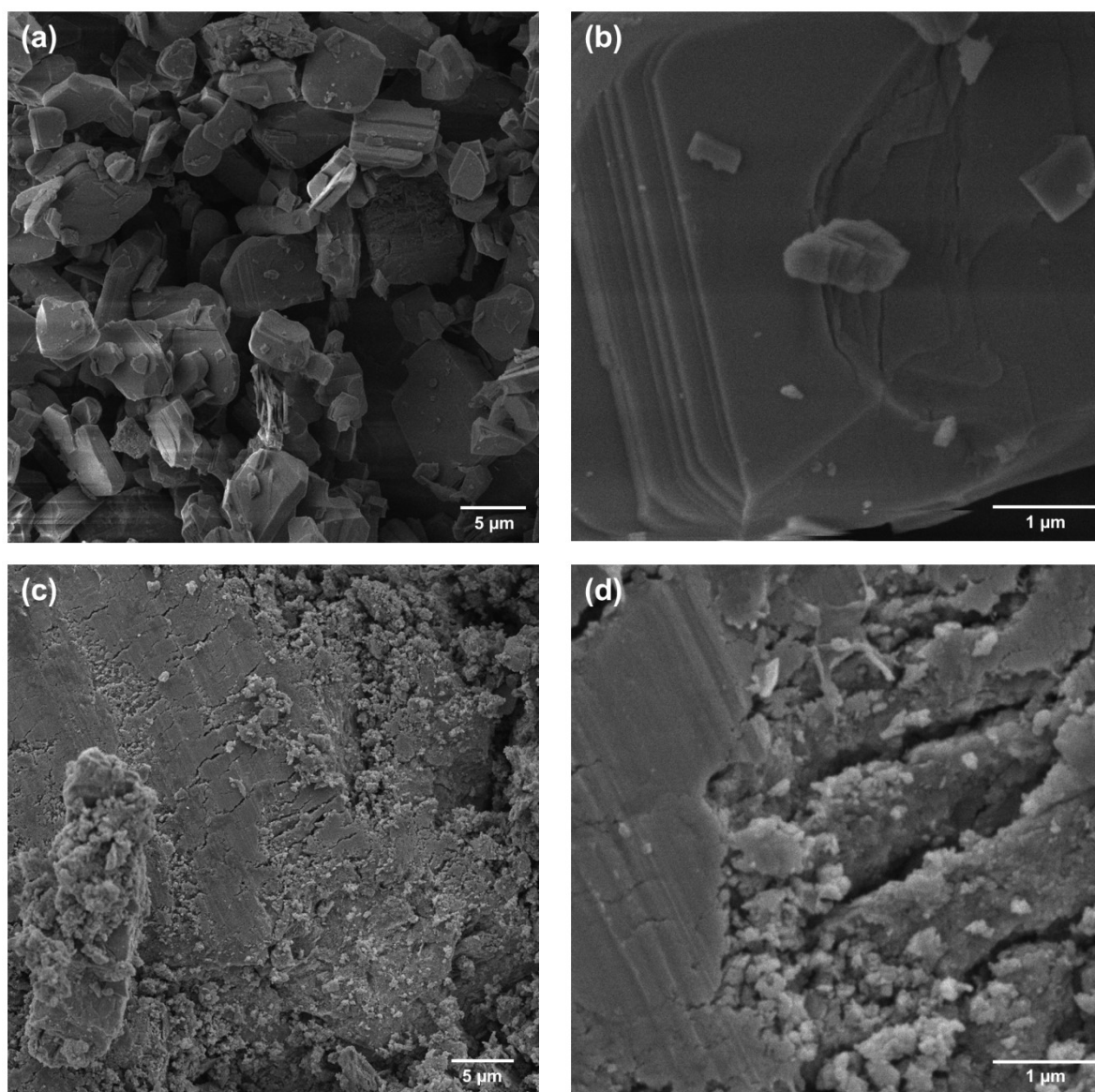
Material	Área superficial / m ² g ⁻¹	Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	Raio médio de poro / nm
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	0,2	0,001	9,8
Nb-esf	130,8	0,37	5,5

FONTE: O autor, 2017.

A morfologia dos diferentes materiais foi avaliada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 11. Foram observadas placas sobrepostas para o hexaniobato lamelar, Figura 11 (a) e (b), características da estrutura lamelar esperada, enquanto que para o niobato esfoliado, a morfologia apresentada foi de partículas maiores e não uniformes, que pode ser resultado da precipitação com HNO₃ após o processo de esfoliação. Assim, por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi observado o

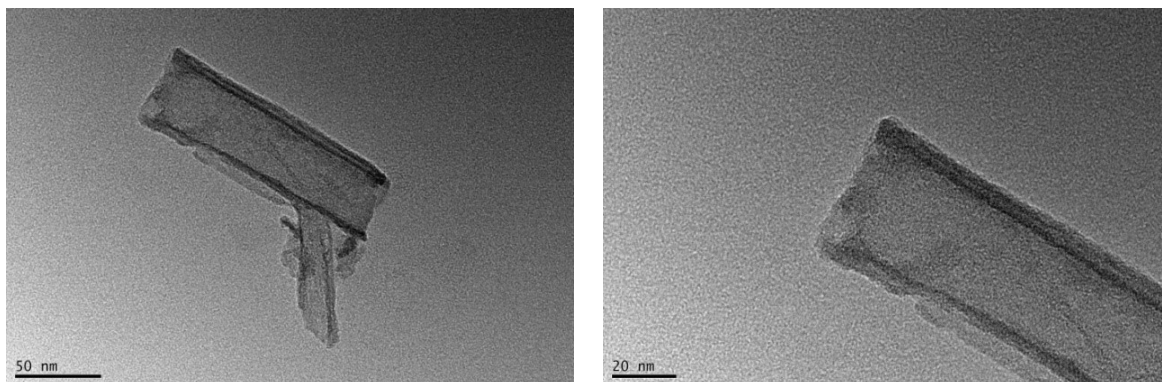
formato das lamelas individuais do niobato após esfoliação, tendo o formato de *nanoscroll* como observado na Figura 12 devido ao enrolamento dessas lamelas. Outra evidência que a estrutura lamelar foi destruída pode ser observada a partir do perfil de difração de elétrons da Figura 13, no qual é observada a presença de vários halos indicando uma estrutura amorfa.

Figura 11 – Microscopias eletrônicas de varredura (a) e (b) do hexaniobato lamelar e (c) e (d) do hexaniobato esfoliado.



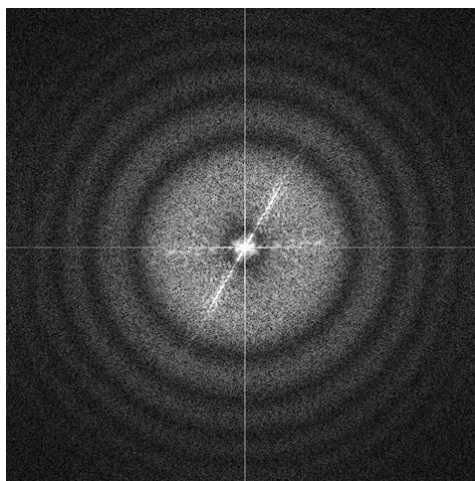
FONTE: O autor, 2017.

Figura 12 – Microscopias eletrônicas de transmissão do niobato esfoliado.



FONTE: O autor, 2017.

Figura 13 – Perfil de difração de elétrons para o niobato esfoliado.

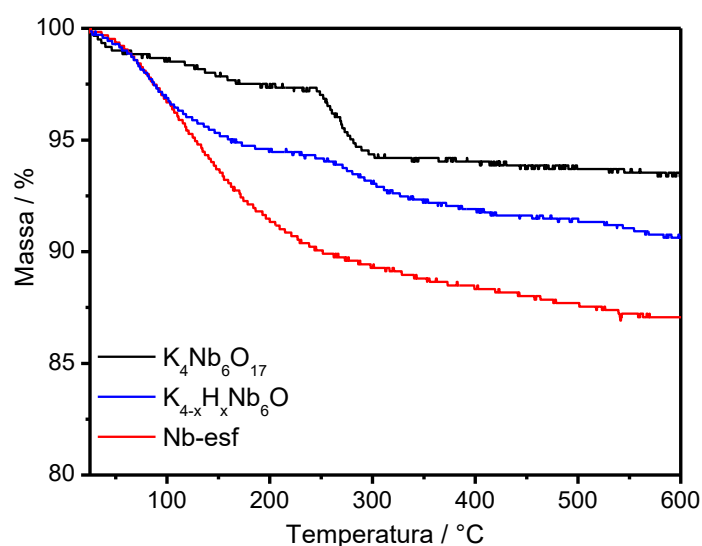


FONTE: O autor, 2017.

As análises por TGA em atmosfera de N_2 indicaram que os materiais se encontravam hidratados (Figura 14), corroborando com os dados analisados para os difratogramas de raios X. Para o hexaniobato lamelar, foi possível observar três perdas de massa principais, sendo a primeira até 100 °C correspondendo às moléculas de água adsorvidas na superfície (aproximadamente 1,5% de massa). As duas perdas de massa em 100-220 °C (1%) e 250-350 °C (3%) correspondem às moléculas de água intercaladas entre as lamelas da região interlamelar I (SHIGAHARA, 2004). Para o $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$, a primeira perda de massa até 200 °C de aproximadamente 5% corresponde às moléculas de água adsorvidas superficialmente, a terceira perda de 3% até 350 °C corresponde às moléculas de água interlamelares e a última perda acima de 350 °C pode estar relacionada à água formada da condensação dos grupos OH

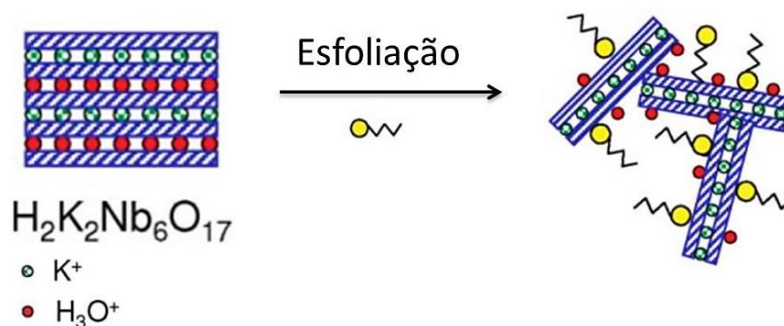
terminais da estrutura do hexaniobato (desidroxilação da matriz). Por fim, para o hexaniobato esfoliado, a perda de massa até 100 °C corresponde às moléculas de água adsorvidas e acima desta temperatura, as perdas de massa podem estar relacionadas à decomposição dos íons TBA^+ remanescentes na amostra e também à desidroxilação da matriz. Teixeira-Neto e colaboradores (2009) observaram por meio de medidas de microscopia eletrônica de alta resolução a presença de espécies orgânicas intercaladas na região I e regiões escuras de 14 Å de espessura que corresponde ao valor de duas lamelas intercaladas com íons K^+ . Este fato indica que a intercalação de espécies grandes como o TBA^+ e a sequente esfoliação ocorrem apenas pela região I, e a região II permanece intercalada com K^+ , como representado no esquema da Figura 15.

Figura 14 – TGA do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e Nb-esf em atmosfera de N_2 .



FONTE: O autor, 2017.

Figura 15 – Esquema representativo da esfoliação do $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.



FONTE: Adaptado de TEIXEIRA-NETO et al., 2009.

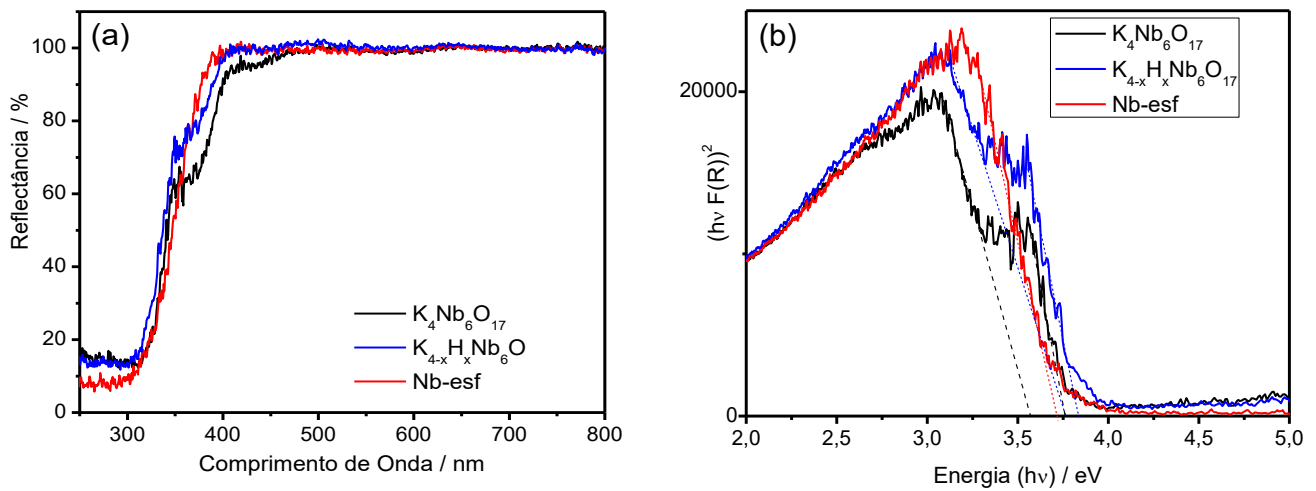
Uma vez que a estrutura, morfologia e estabilidade térmica das amostras foram analisadas, passou-se à determinação das propriedades ópticas. Por análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) associada ao modo de reflectância difusa, foi possível observar a região de absorção dos materiais (Figura 16 (a)) bem como a energia necessária para promover elétrons da banda de valência à banda de condução do semiconductor em questão (Figura 16 (b)). O cálculo de *bandgap* foi realizado a partir do método de Tauc e colaboradores (TAUC et al., 1966) a partir da equação (6), em que α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência, K é a constante de proporcionalidade, E_g é a energia de *bandgap* e o valor de n é relacionado à natureza da transição do material. Assim, admitindo que o hexaniobato possui uma transição permitida direta, assumiu-se o valor de $n = 2$ (DENG et al., 2017).

$$\alpha(h\nu) = K (h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

O valor de α é proporcional ao valor de $F(R)$ obtido a partir da função de Kubelka-Munk (KUBELKA, 1931) da equação (7), em que R é o valor da reflectância medida. Assim, α foi substituído por $F(R)$ na equação de Tauc e foi plotado o gráfico de $(F(R)h\nu)^2$ em função da energia $h\nu$ (eV) obtida a partir da equação de Planck ($E = h\nu$) (SHIMADZU, 2017).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

Figura 16 – (a) Reflectância difusa do hexaniobato lamelar, $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ e hexaniobato esfoliado e (b) gráfico de cálculo do *bandgap*.



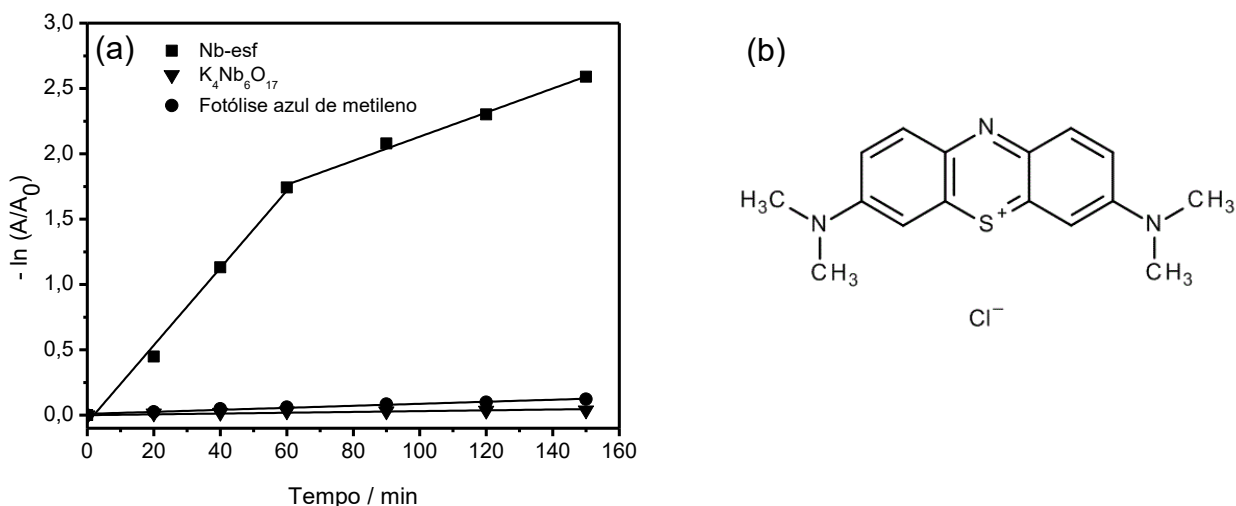
FONTE: O autor, 2017.

O espectro eletrônico do hexaniobato lamelar é caracterizado por uma intensa absorção entre 290 e 365 nm atribuídas à transição eletrônica de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Nb^{5+}$ (SHIGUIHARA, 2004). Os orbitais 2p dos íons O^{2-} compõem a banda de valência do niobato, enquanto que os orbitais d do cátion metálico compõe a banda de condução. A transição eletrônica de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Nb^{5+}$ corresponde, portanto à energia de *bandgap* do hexaniobato. Para o hexaniobato lamelar e o $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ observa-se um ombro no espectro de reflectância com máximo próximo a 365 nm devido à defeitos da superfície típicos de materiais cristalinos. A partir da extrapolação da região linear no gráfico da Figura 16 (b) foi possível obter os valores aproximados de *bandgap* de 3,8 eV para hexaniobato lamelar; 3,8 eV para $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$ e 3,7 eV para o niobato esfoliado, ou seja, a esfoliação não provoca mudanças efetivas na energia de *bandgap*.

4.1.2. Atividade Fotocatalítica

As atividades fotocatalíticas do Nb-esf e do $K_4Nb_6O_{17}$ foram avaliadas e comparadas por meio da fotodegradação do azul de metileno sob irradiação UV-vis (Figura 17). A fim de comparação, foi realizado um ensaio nas mesmas condições, porém, na ausência do fotocatalisador. As variações da concentração de azul de metileno (expressa em $-\ln A/A_0$) para tais ensaios são mostradas na Figura 17 (a) e os valores encontrados para a constante de pseudo-primeira ordem (k) estão listados na Tabela 3. Para o Nb-esf, foram considerados duas regiões de degradação fotocatalítica, a primeira considerando apenas os quatro primeiros pontos os quais apresentaram a região de maior degradação, alcançando-se uma degradação de 82% nos 60 primeiros minutos. Após 60 min, foi obtida a segunda região com menor valor de constante k. Essa diferença se deve à expressiva diminuição da concentração do azul de metileno após 60 min de ensaio fotocatalítico. Assim, haverá um menor transporte de massa de azul de metileno por difusão e uma menor quantidade estará adsorvida na superfície do fotocatalisador, diminuindo a velocidade de degradação.

Figura 17 – (a) Degradação de azul de metileno por fotólise direta ou na presença de $K_4Nb_6O_{17}$ e Nb-esf (lâmpada de Xe 300 W). As linhas contínuas correspondem à regressão linear de acordo com a equação 2, (b) estrutura química do azul de metileno.



FONTE: O autor, 2017.

Tabela 3 – Valores de k aparente, eficiência fotônica e porcentagem de degradação para fotodegradação do azul de metileno.

Fotocatalisador	k aparente / s^{-1}	ξ / %	Degradação / %
Fotólise direta*	$1,29 \times 10^{-5}$	0,02	12
$K_4Nb_6O_{17}$	$5,15 \times 10^{-6}$	0,02	3,7
Nb-esf	$4,92 \times 10^{-4}$	2,09	92
	$1,54 \times 10^{-4}$		

*Intensidade da luz incidente: $1,1 \times 10^{-7}$ Einstein s^{-1} .

FONTE: O autor, 2017.

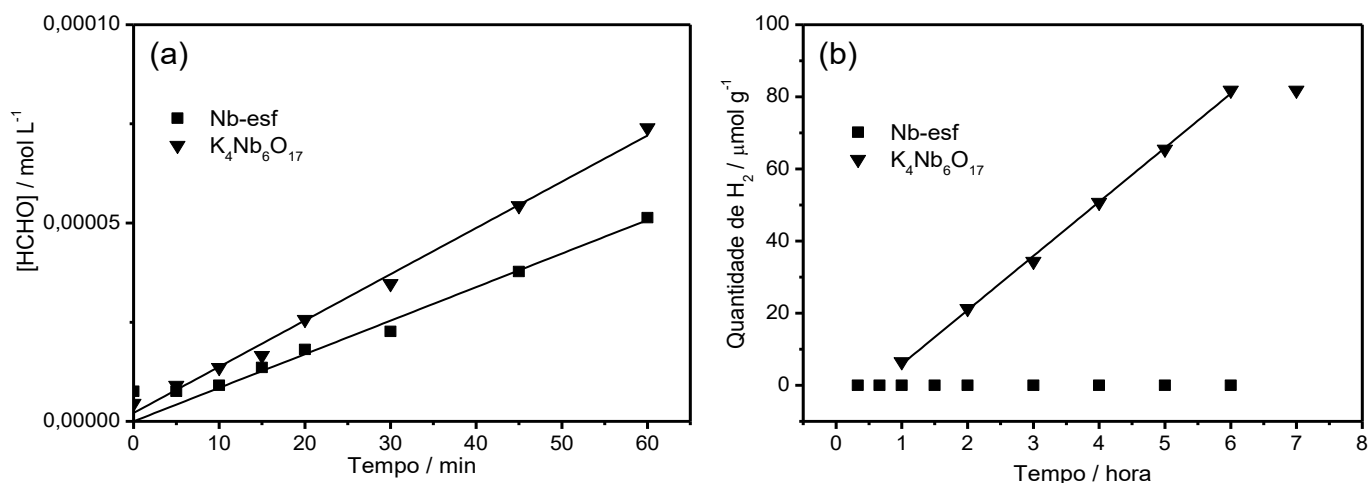
Comparando-se os valores de eficiência fotônica da Tabela 3, é possível avaliar que o Nb-esf obteve o maior desempenho fotocatalítico para degradação do azul de metileno. Já o hexaniobato esfoliado não atua como fotocatalisador na reação e os valores encontrados são experimentalmente iguais àqueles observados na ausência de fotocatalisador. O maior desempenho do Nb-esf pode estar relacionado ao seu alto valor de área superficial específica em comparação ao hexaniobato de potássio. Além disso, as cargas negativas das lamelas esfoliadas contribuíram para maior atração eletrostática das espécies carregadas positivamente

do azul de metileno (Figura 17 (b)), enquanto que o material lamelar $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ possui as cargas das lamelas neutralizadas por íons K^+ .

Hu e colaboradores obtiveram comportamentos semelhantes ao comparar a atividade fotocatalítica para $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e seus derivados esfoliados como *nanosheets* e *nanoscrolls*. Os três fotocatalisadores foram testados para fotodegradação do corante Rodamina B sob luz visível em uma lâmpada de Xe de 300 W com filtro cut-off de 420 nm. Os autores propuseram que a fotodegradação ocorreria a partir da excitação do corante e transferência do elétron para o fotocatalisador o qual então gerava as espécies reativas de oxigênio. Assim, a maior área superficial oferecida pelos *nanosheets* ($97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e *nanoscrolls* ($146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação ao hexaniobato de potássio ($1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi fundamental na adsorção e posterior degradação dos corante. Em 20 min de irradiação, as espécies esfoliadas fotodegradaram 99% do corante enquanto que o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ fotodegradou aproximadamente 3% após 40 min (HU et al., 2014).

A atividade fotocatalítica também foi avaliada a partir da fotodegradação de metanol para Nb-esf e também para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, conforme Figura 18 (a). A velocidade da produção de DDL foi de $v = 1,42 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o Nb-esf apresentando o valor de $\xi = 3,0\%$, enquanto o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ resultou em uma velocidade de $1,93 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 4,1\%$. Na Figura 18 (b) observa-se a produção de H_2 em μmol por grama para ambos os fotocatalisadores. Para o niobato esfoliado, pode-se notar que a quantidade produzida de H_2 gasoso foi pequena e não aumentou durante o tempo, podendo considerar que não houve produção significativa de H_2 neste caso. Já para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ a produção de H_2 resultou em uma $v = 0,38 \mu\text{mol h}^{-1}$ e $\xi = 0,05\%$. Domen e colaboradores, em um dos primeiros relatos sobre produção de H_2 por $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, relatou uma velocidade de $30 \mu\text{mol h}^{-1}$ em uma solução de metanol e água 1:4 (v/v) com 500 mg de fotocatalisador, sob lâmpada de Xe de 500 W (DOMEN et al., 1986b). Sarahan e colaboradores observaram uma maior produção de H_2 pelo $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 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 $34 \mu\text{mol h}^{-1}$ enquanto que para os *nanoscrolls* foi de $25 \mu\text{mol h}^{-1}$ utilizando uma solução aquosa de metanol 20% sob exposição de 4 lâmpadas de Hg 175 W e 100 mg de fotocatalisador.

Figura 18 – (a) Cálculo da velocidade de reação para produção de metanal a partir da foto-oxidação do metanol e (b) produção de H_2 pelo hexaniobato lamelar e esfoliado.



FONTE: O autor, 2017.

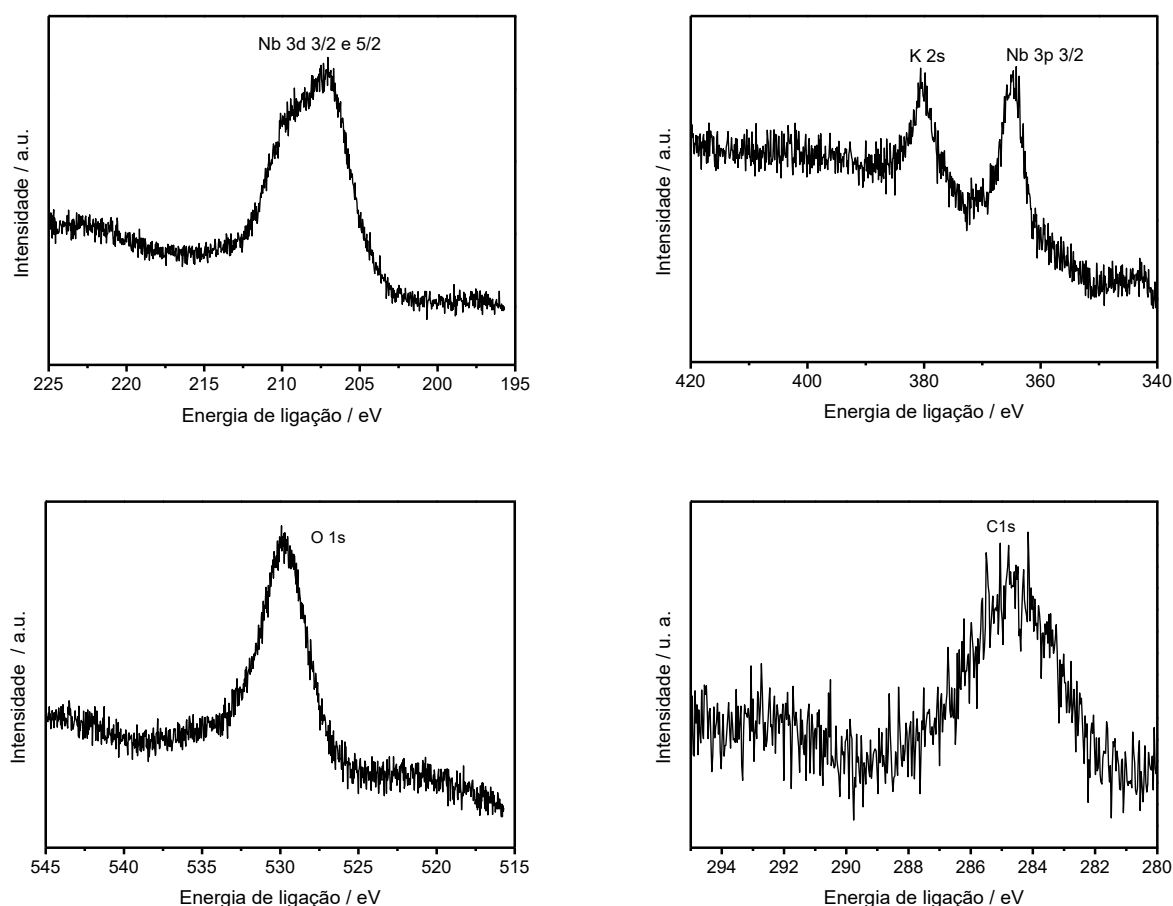
Ao contrário dos resultados obtidos para a degradação de azul de metileno, na fotodegradação de metanol ambos os fotocatalisadores obtiveram valores de velocidade e eficiência fotônica próximos. Esses diferentes resultados de fotocatalise para o azul de metileno e metanol, frente ao $K_4Nb_6O_{17}$ e ao Nb-esf, indicam que os mecanismos de fotodegradação são distintos em cada caso. Diferentemente do azul de metileno, o metanol não possui carga e então, não há o favorecimento da fotodegradação no niobato esfoliado proveniente da atração eletrostática. Além disso, o metanol age como um aceptor primário dos buracos foto gerados no fotocatalisador, diferente do azul de metileno o qual é degradado principalmente pela ação de radicais foto gerados na superfície do fotocatalisador (AHMED et al., 2011). Em relação à produção de H_2 observada apenas para o hexaniobato de potássio, provavelmente, este resultado está relacionado ao maior tempo de vida do par elétron-buraco, proveniente da maior cristalinidade característica do $K_4Nb_6O_{17}$ em comparação ao Nb-esf.

Outro fator que também pode influenciar na atividade fotocatalítica do niobato esfoliado é a presença de íons TBA^+ residuais adsorvidos nas lamelas após o processo de esfoliação. Esta influência será investigada no subitem 4.1.3.

4.1.3. Investigação da influência do TBA^+ no Nb-esf

Para investigar a presença de íons TBA^+ presentes no niobato esfoliado, o mesmo foi caracterizado por análise elementar CHN. A análise elementar indicou a presença de 1,74% de C; 1,55% de H e 0,09% de N. Foi calculada a possível percentagem em massa de TBA^+ presente na amostra de Nb-esf a partir da percentagem de N, uma vez que o H pode ser proveniente não só do TBA, mas também de grupos OH terminais das lamelas e moléculas de água, e a percentagem de C pode ser facilmente influenciada por contaminações por manipulação. Assim, foi obtido o valor de 1,6% considerando que todo o N determinado advém de cátions TBA^+ na amostra. O Nb-esf foi também analisado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) o qual permite a identificação elementar e a determinação da composição atômica de superfície das amostras e diferenciar ambientes químicos (BARR, 1994), Figura 19.

Figura 19 - Espectros de XPS da amostra de niobato esfoliado.

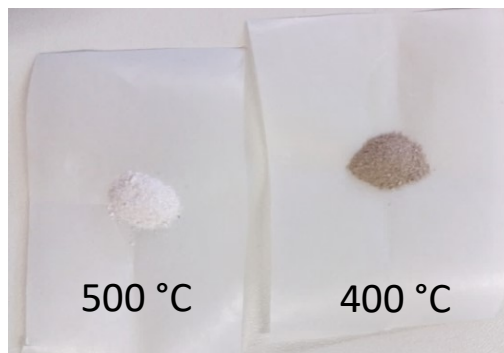


FONTE: O autor, 2017.

A partir do espectro de XPS, é possível observar os picos referentes aos elementos Nb, K e O presentes no Nb-esf. A presença do K próximo a 380 eV (K-2s) era esperada devido à região interlamelar II na qual não ocorre a total esfoliação das lamelas. Foram observados picos de Nb-3d próximos a 210,2 eV e 207,4 eV correspondentes aos estados $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$. Estes valores são próximos àqueles encontradas para o Nb_2O_5 , confirmando sua valência Nb^{5+} e número de coordenação 6 (DENG et al., 2017). Outro pico referente ao Nb foi identificado em 365 eV correspondente ao estado Nb-3p $_{3/2}$, o qual também foi próximo ao mesmo pico para o Nb_2O_5 devido a semelhança entre os ambientes químicos (NbO_6). Tal observação também foi válida para o O-1s em 529 eV. O pico C-1s em 284,6 eV é tipicamente observado para toda amostra *ex-situ* e é geralmente utilizado como padrão interno para calibração das energias de ligação. Não foi observado a presença de N cujo pico correspondente aos elétrons do orbital N-1s é esperado próximo a 400 eV (NIST XPS Database, 2017). A ausência desse pico pode estar relacionada ao limite de detecção da técnica que varia de acordo com o peso atômico do elemento e que para elementos “leves” como o nitrogênio está próximo a 2% (m/m). Os resultados de XPS e análise elementar são, portanto, concordantes considerando os limites de detecção, e permitem concluir que o teor de cátions TBA^+ no Nb-esf é menor que 2,0% (m/m).

A partir da análise térmica da amostra (Figura 14), é possível observar uma perda de massa de aproximadamente 2,5% no intervalo de 350 °C a 550 °C, valor próximo ao encontrado a partir dos dados de análise elementar. Amostras de Nb-esf foram então sinterizadas a 400 °C e 500 °C por 30 min na tentativa de remover o TBA adsorvido. Como observado na Figura 20, a amostra sinterizada a 400 °C apresentou uma coloração amarronzada que pode ser relacionada ao TBA que não foi totalmente decomposto nesta temperatura. Mesmo aumentando o tempo de sinterização para 90 min a 400 °C, a amostra permaneceu com coloração amarronzada. Ao contrário, a amostra sinterizada a 500 °C por 30 min resultou em coloração branca igualmente ao niobato esfoliado antes de sinterização.

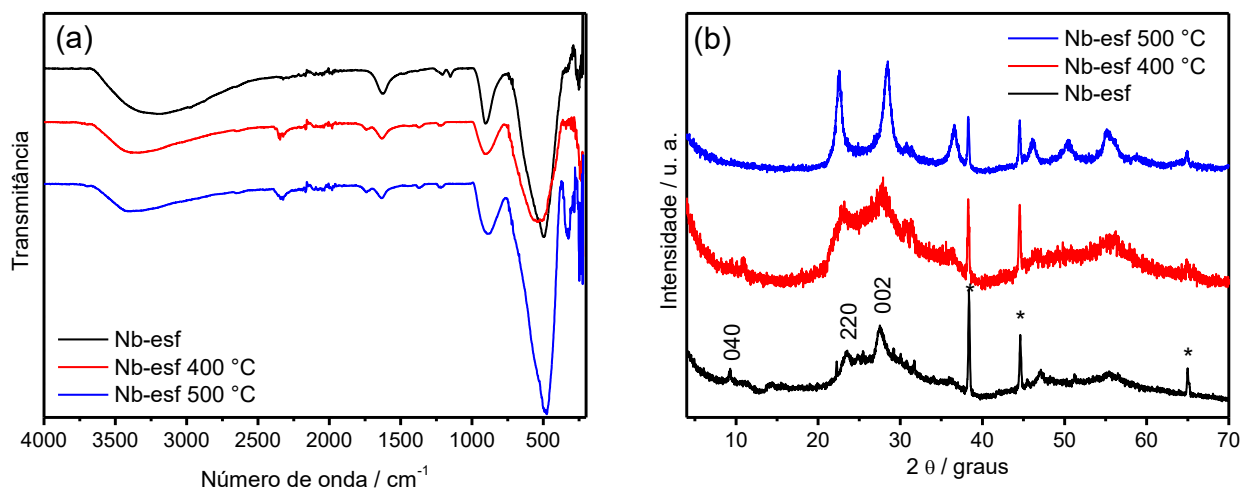
Figura 20 – Fotografia das amostras de Nb-esf sinterizadas a 400 °C e 500 °C por 30 min.



FONTE: O autor, 2017.

Para maiores investigações em relação à composição e estrutura cristalina frente à sinterização e remoção do TBA residual, as amostras foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho e DRX (Figura 21).

Figura 21 – (a) Espectro no infravermelho e (b) difratograma de raios X das amostras de niobato esfoliado sinterizadas a 400 °C e 500 °C.



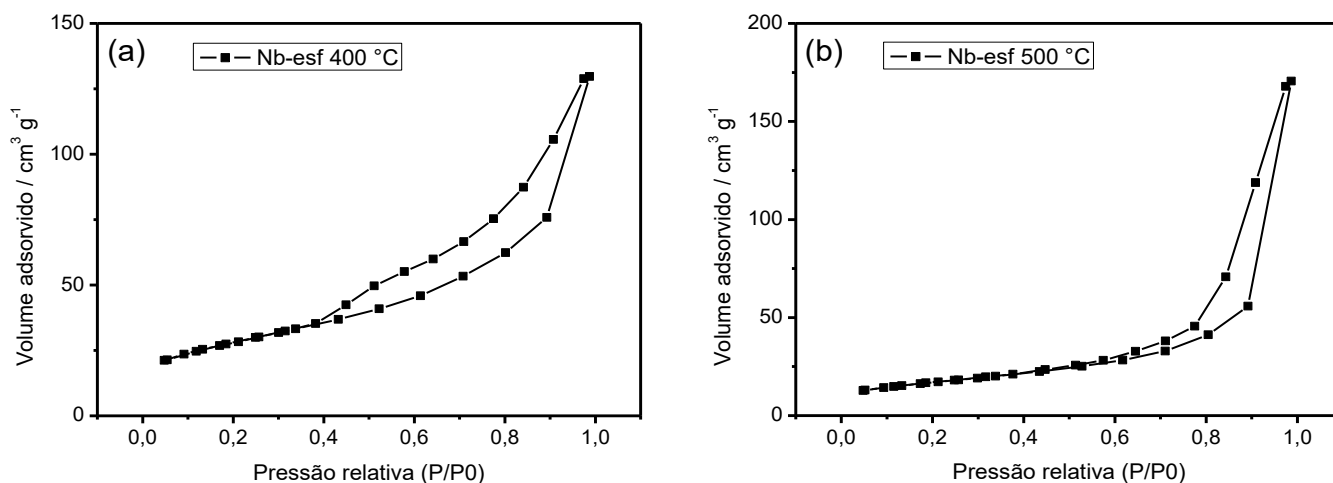
FONTE: O autor, 2017.

No espectro de infravermelho foi possível observar bandas esperadas para o niobato esfoliado nas três amostras analisadas. Em aproximadamente 3200 cm⁻¹ foram identificados os estiramentos da ligação O-H proveniente da água e da estrutura do niobato. Em 1620 cm⁻¹ observa-se a deformação simétrica das ligações H-O-H das moléculas de água. A banda próxima a 900 cm⁻¹ e a banda larga na região de 700-400 cm⁻¹ são relacionadas ao estiramento

da ligação Nb=O e aos estiramentos O-Nb-O dos octaedros [NbO₆], respectivamente (SHIGUIHARA, 2004). Para as amostras sinterizadas foram identificadas duas bandas adicionais próximas a 2340 cm⁻¹ e 1740 cm⁻¹, correspondendo ao estiramento assimétrico do CO₂ e ao estiramento de C=O respectivamente, provavelmente formado pela degradação dos cátions TBA⁺ adsorvido. Apenas para a amostra de Nb-esf sinterizada a 500 °C, foi observada uma banda em 325 cm⁻¹ correspondente à deformação angular O_b-Nb-O_t, em que O_b são átomos de oxigênio em ponte (O comum a dois octaedros) e O_t são átomos de oxigênio terminais (O ligado a um único Nb). Esta banda, em geral, é identificada em espécies de [Nb₆O₁₉]⁸⁻ (íon de Lindquist) e sua formação, neste caso, pode ter sido resultado da sinterização à 500 °C (DUARTE, 2014). Para o difratograma de raios X, foram observados perfis de difração semelhantes, com o destaque para os picos mais definidos para a amostra sinterizada a 500 °C. É possível observar também o desaparecimento do pico 040, correspondendo à destruição das lamelas sobrepostas ainda existentes no niobato esfoliado.

Para avaliar a influência da sinterização na área superficial específica, as amostras foram avaliadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ utilizando a metodologia de B.E.T. As isotermas para as amostras sinterizadas podem ser observadas na Figura 22. Assim como para o Nb-esf, as isotermas foram classificadas como tipo IV (adsorventes mesoporosos) e as histereses como do tipo H3 (não apresenta uma adsorção limitante em altas pressões relativas) (AMGARTEN, 2006; GREGG, SING, 1982). A Tabela 4 apresenta resumidamente os parâmetros texturais obtidos para os materiais. Foi observado que com o aumento da temperatura, houve uma diminuição da área superficial que pode ser relacionado à maturação de Ostwald, que consiste na dissolução das partículas pequenas e a recristalização delas em torno das maiores (FISHER et al., 2007). O volume de poros também diminuiu em relação ao Nb-esf antes da sinterização, e para a amostra sinterizada a 500 °C houve um aumento no raio médio de poro.

Figura 22 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para Nb-esf (a) 400 °C (b) 500 °C.



FONTE: O autor, 2017.

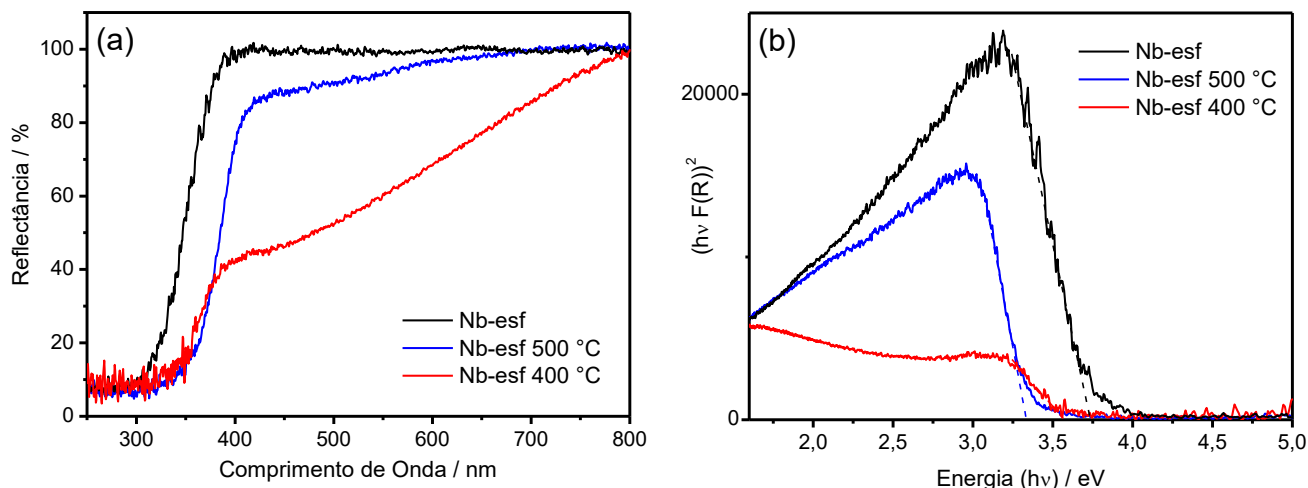
Tabela 4 – Parâmetros texturais para o niobato esfoliado antes e após sinterização.

Material	Área superficial / m² g⁻¹	Volume de poro / cm³ g⁻¹	Raio médio de poro / nm
Nb-esf	130,8	0,37	5,5
Nb-esf 400 °C	98,6	0,20	4,1
Nb-esf 500 °C	59,6	0,26	8,9

FONTE: O autor, 2017.

Para determinação das propriedades ópticas, foi observada a região de absorção dos materiais (Figura 23 (a)) bem como a energia de *bandgap* das amostras em questão (Figura 23 (b)) pelo método de Tauc. Foram obtidos diferentes valores de *bandgap* para as amostras sinterizadas. Em comparação ao *bandgap* do niobato esfoliado de 3,7 eV, a amostra de Nb-esf a 400 °C apresentou um valor de 3,6 eV, e para aquela a 500 °C houve uma diminuição considerável do *bandgap* para 3,3 eV.

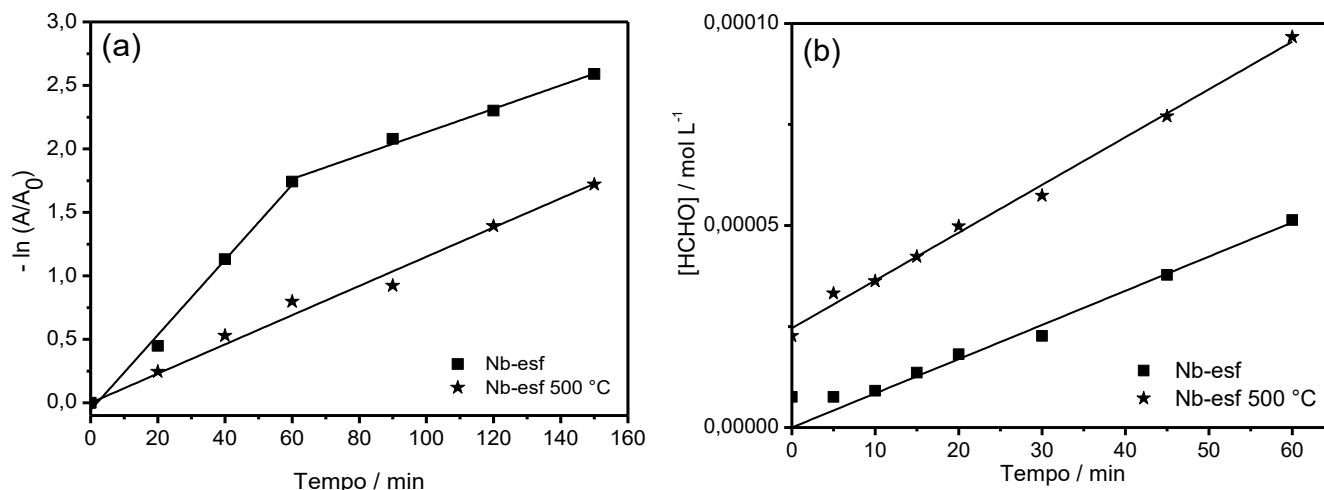
Figura 23 - (a) Reflectância difusa e (b) gráfico de cálculo do *bandgap* das amostras niobato esfoliado e sinterizadas a 400 °C e 500 °C.



FONTE: O autor, 2017.

Diante do comportamento das amostras sinterizadas, a atividade fotocatalítica do niobato esfoliado foi comparada frente à amostra sinterizada a 500 °C, uma vez que apenas tal condição foi suficiente para remoção do TBA⁺ residual (Figura 24). Assim, avaliou-se a degradação do azul de metileno, de metanol e produção de H₂. Assim como observado para o niobato esfoliado, para a amostra sinterizada não houve produção de H₂ significativa. Para a fotodegradação de azul de metileno, a constante de velocidade e a eficiência fotônica diminuíram com a sinterização para $k = 1,92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 0,8\%$, atingindo uma porcentagem de degradação de 82%. Em contraste, na fotodegradação de metanol houve um aumento da atividade, com $v = 1,97 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 4,2\%$. A Tabela 5 apresenta os valores de v e ξ para o Nb-esf antes e depois da sinterização.

Figura 24 – Atividade fotocatalítica do Nb-esf e Nb-esf sinterizado a 500 °C para fotodegradação de (a) azul de metileno e (b) metanol.



FONTE: O autor, 2017.

Tabela 5 – Valores de k aparente, velocidade e eficiência fotônica para fotodegradação de azul de metileno e metanol utilizando o Nb-esf antes e após sinterização.

Fotocatalisador	Azul de Metileno		Metanol	
	k / s^{-1}	$\xi / \%$	$v / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\xi / \%$
Nb-esf	$4,92 \times 10^{-4}$	2,09	$1,42 \times 10^{-8}$	3,0
Nb-esf 500 °C	$1,92 \times 10^{-4}$	0,8	$1,97 \times 10^{-8}$	4,2

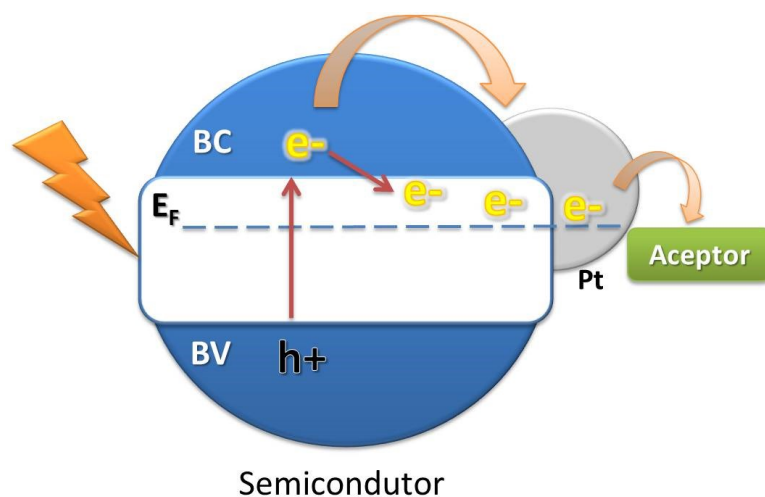
FONTE: O autor, 2017.

Para a fotodegradação de azul de metileno, é possível concluir que a diminuição da área superficial consequente da sinterização causou a diminuição da eficiência fotônica. Já para o metanol, a diminuição da energia de *bandgap* para amostra sinterizada favoreceu a maior fotodegradação. Ambas as observações são compatíveis com as discutidas para o hexaniobato antes e após esfoliação (seção 4.1.2). Assim, a partir dos dados de XPS, análise elementar e TGA, é possível dizer que as diferenças na atividade fotocatalítica são provenientes das mudanças estruturais, texturais e ópticas dos materiais frente às modificações como esfoliação e sinterização, e provavelmente a presença do TBA^+ em teores abaixo de 2% (m/m) não causou influências significativas.

4.2. Efeito da modificação da superfície do niobato esfoliado com Pt

De maneira geral, óxidos metálicos semicondutores podem sofrer reação de recombinação, e quando ela é mais rápida do que a migração do elétron e sua sequente transferência, a produção fotocatalítica de H_2 é prejudicada. Assim, uma estratégia para contornar tal problemática é a combinação do óxido com espécies denominadas co-catalisadores capazes de facilitar a reação de redução de prótons. Dentre os mais conhecidos, a platina é um dos melhores co-catalisadores para captura de elétrons devido seu baixo nível de Fermi (nível de energia do mais alto orbital ocupado no zero absoluto) (YANG et al., 2013) e forte interação com prótons (WANG et al., 2017). Assim, o semicondutor combinado com tal metal exibe um nível de Fermi em potenciais mais negativos, aumentando a eficiência do processo de transferência eletrônica interfacial. Neste sentido, a platina atua comoceptor dos elétrons fotogerados a partir da absorção de luz no semicondutor, melhorando a separação das espécies portadoras de carga (e^-/h^+) (KOWALSKA et al., 2008; SUBRAMANIAN et al., 2004), Figura 25. Além disso, especificamente para a reação de evolução de H_2 a partir da H_2O , a Pt contribui substancialmente para a redução da barreira de ativação.

Figura 25 – Esquema da transferência de elétrons facilitada pela presença do metal (Pt).



FONTE: O autor, 2017.

Dessa forma, para a modificação do semicondutor, um composto de Pt, como por exemplo o ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) ou complexos metálicos, é adsorvido em sua superfície e a redução da platina pode ser realizada por tratamento térmico ou por fotodeposição. Neste último, após a geração do par elétron-buraco a partir da irradiação de luz

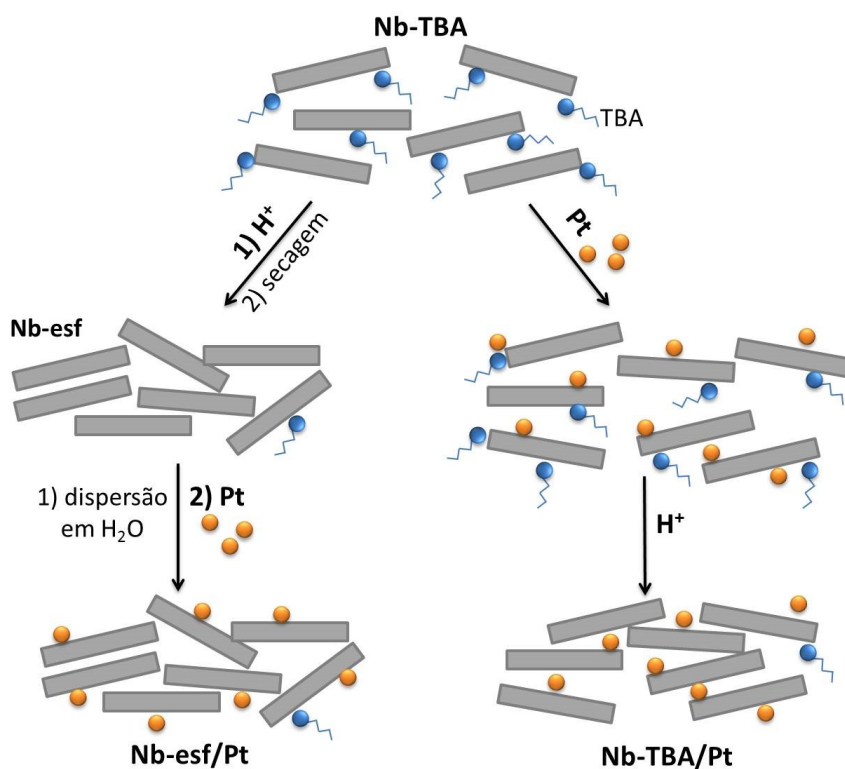
UV, o elétron é transferido do óxido para o composto de Pt levando à nucleação e crescimento das nanopartículas de Pt metálica. A adição de metanol no meio reacional pode facilitar a transferência eletrônica para a deposição pois ele age como agente de sacrifício transferindo elétrons para os buracos formados no semicondutor, aumentando o tempo de vida dos elétrons fotoexcitados. A deposição fotoquímica depende de diversos parâmetros como o potencial redox da espécie de Pt, o número de elétrons transferidos, a concentração da espécie e sua densidade de carga que pode ocasionar atração ou repulsão pelo óxido semicondutor (SABIO et al., 2010).

O grupo de Domen e colaboradores comparou a adição de H_2PtCl_6 e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ no hexaniobato de potássio não esfoliado. No trabalho de Kudo em 1988, o H_2PtCl_6 foi adicionado ao $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ por impregnação e posteriormente, a amostra foi sinterizada a 800 K (527 °C) por 2h em ar atmosférico (KUDO et al., 1988). O ensaio para produção de H_2 foi realizado durante 10 h em 300 mL de uma solução de metanol e água 1:30 (v/v) com 1,0 g de fotocatalisador em lâmpada de Hg 450 W. O $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ produziu $177 \mu\text{mol h}^{-1}$, já a amostra de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ contendo Pt (no qual o autor designou como PtO) o resultado foi de $19 \mu\text{mol h}^{-1}$. Sayama et al. argumentaram que tal diminuição na fotoatividade pode ter ocorrido devido a platina localizada na superfície externa do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ catalisar a reação inversa de H_2 e O_2 produzindo H_2O (SAYAMA et al., 1991). Assim, os autores utilizaram o $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ como precursor de Pt a fim de ocorrer a troca pelos íons K^+ interlamelares. Após a redução da platina por aquecimento em atmosfera de H_2 a 300 °C por 6h, a amostra foi tratada com água régia (HCl/HNO_3 3:1 v/v). Para a amostra contendo 0,01% de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, a partir de análises de espectrometria de absorção atômica, foi observado que o tratamento com água régia não causou nenhuma perda de Pt. Ao contrário, para a amostra obtida pelo precursor H_2PtCl_6 , a maior parte da Pt foi removida com água régia. Tal fato mostrou que no fotocatalisador obtido pelo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, grande parte da Pt estava localizada nos espaços interlamelares e não provocou a reação reversa de produção de H_2O . Foi relatada uma produção de $270 \mu\text{mol h}^{-1}$ pelo $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ adicionado modificado com clusters de Pt^0 obtidos pela redução térmica do $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (DOMEN et al., 1994).

Neste sentido, foram avaliados dois diferentes precursores de Pt: o ácido hexacloroplatínico H_2PtCl_6 o qual, em geral, é um dos precursores de Pt mais comum para modificação superficial de óxidos metálicos; e o complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ na intenção de favorecer a interação entre platina e hexaniobato por meio da atração eletrostática entre as lamelas negativamente carregadas do hexaniobato e o complexo catiônico. E para se avaliar o

possível efeito da agregação das lamelas no processo de adsorção, os precursores de platina foram adicionados ao hexaniobato esfoliado tanto em sua forma em pó (Nb-esf) após sua deposição por ácido nítrico, ou ainda na própria suspensão (Nb-TBA), Figura 26. O niobato em suspensão na solução de TBAOH se apresenta de forma mais dispersa e mais disponível para adsorver as espécies de Pt. Além disso, no momento de re-empilhamento das lamelas de niobato pela adição do ácido, espera-se que a precipitação favoreça a intercalação das espécies de Pt. As amostras contendo Pt foram então utilizadas nos testes fotocatalíticos sem prévio tratamento térmico na intenção de que a platina metálica fosse formada por fotodeposição durante os ensaios.

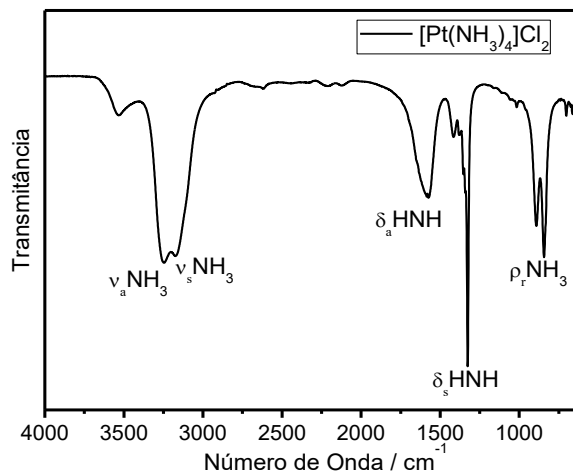
Figura 26 – Esquema representativo das amostras de niobato adicionadas ao precursor de Pt nas duas diferentes formas.



FONTE: O autor, 2017.

Após sua preparação, o precursor $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho, Figura 27.

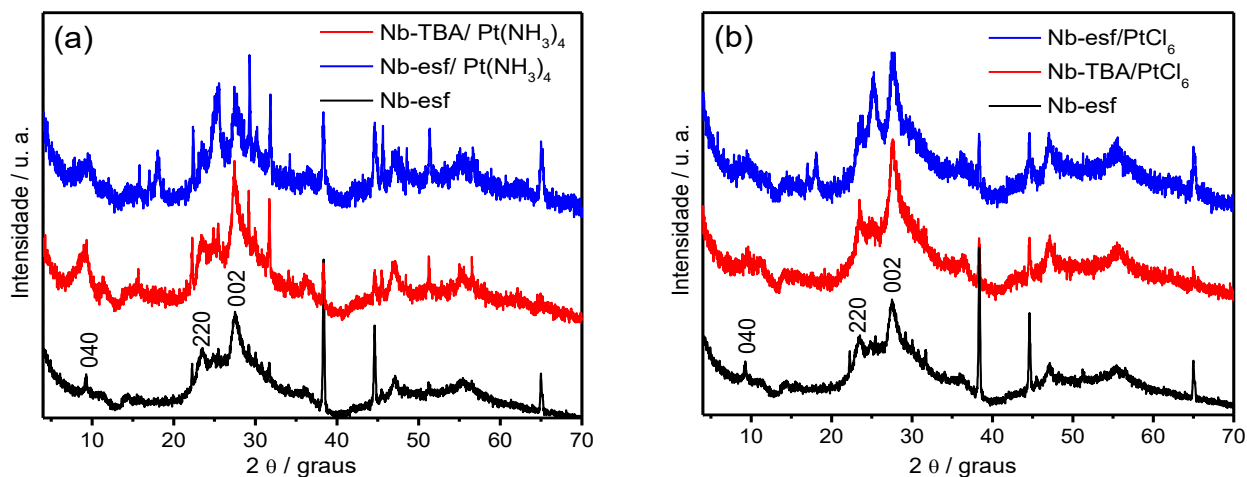
Figura 27 – Espectro de absorção no infravermelho do $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.



FONTE: O autor, 2017.

A Figura 27 apresenta o espectro de infravermelho do $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ em que foram identificadas bandas esperadas para tal complexo. Observa-se uma banda próxima de 3500 cm^{-1} proveniente do estiramento (O-H) de moléculas de água de hidratação. Para os ligantes NH_3 observam-se as bandas características em 3240 cm^{-1} e 3160 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico, em 1580 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} as deformações assimétrica e simétrica da ligação H-N-H, respectivamente, e rotação das ligações de NH_3 em 842 nm (NAKAMOTO, 1963). Em sequência, as amostras de Nb-esf e Nb-TBA adicionados a $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (Figura 28 (a)) e ao H_2PtCl_6 (Figura 28 (b)) foram caracterizados por difratometria de raios-X.

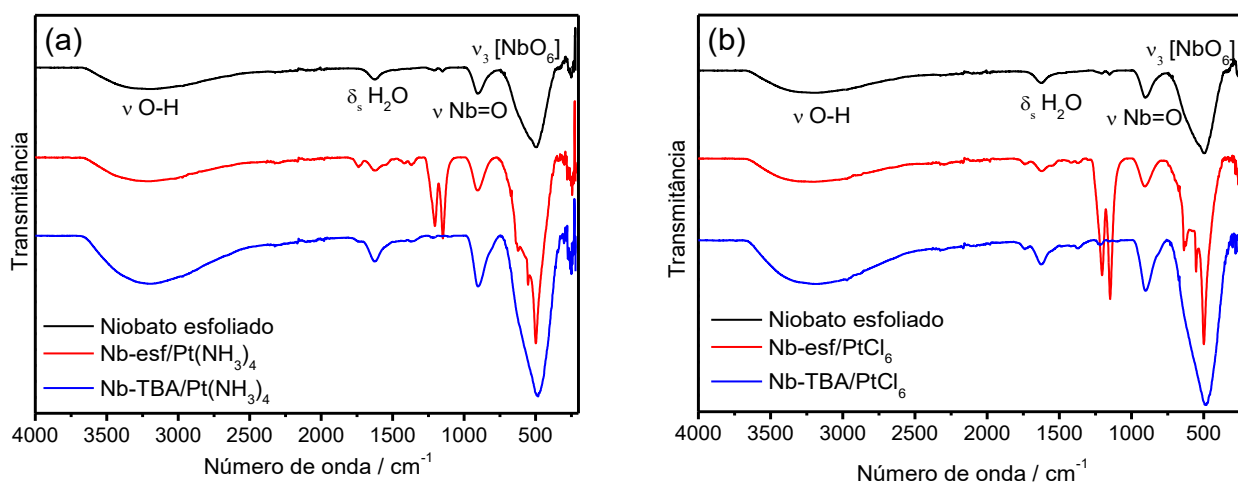
Figura 28 – Difratoograma de raios X e das amostras de hexaniobato esfoliado em pó (Nb-esf) e em solução de TBAOH (Nb-TBA) contendo (a) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e (b) PtCl_6^{2-} .



FONTE: O autor, 2017.

Pelo DRX é possível observar para as amostras contendo platina que a adição dos precursores $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (Figura 28 (a)) ou H_2PtCl_6 (Figura 28 (b)) não provocou modificações estruturais significativas no Nb-esf, já que o perfil de difração foi semelhante ao material antes de sua adição. As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho, Figura 29.

Figura 29 – Espectro de absorção no infravermelho do niobato esfoliado e amostras contendo (a) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e (b) PtCl_6^{2-} .

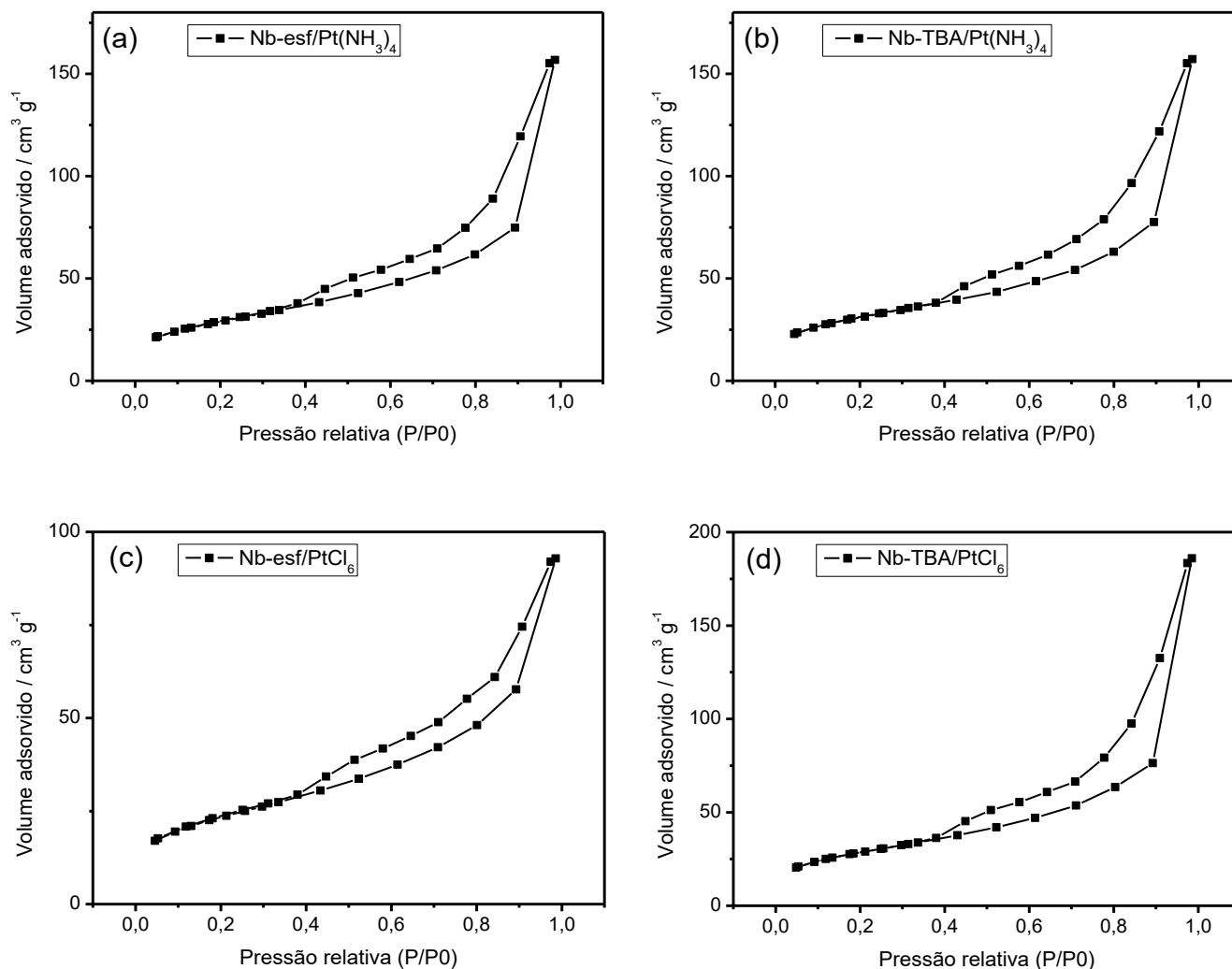


FONTE: O autor, 2017.

Em relação ao espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 29), foram encontradas bandas correspondentes aos estiramentos característicos do niobato para todas as amostras. Para as amostras de Nb-TBA é possível observar uma maior intensidade e alargamento da banda centrada em 3200 cm^{-1} que pode ser consequência dos estiramentos assimétrico (2958 cm^{-1}) e simétrico (2873 cm^{-1}) da ligação C-H no TBA^+ (HONORIO, 2014). As amostras Nb-esf/ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ e Nb-esf/ PtCl_6 apresentaram diferentes bandas próximas a 1200 e 1140 cm^{-1} as quais possivelmente são provenientes da interação da Pt com os oxigênios ligados ao nióbio. Entorno de 550 cm^{-1} observa-se uma pequena banda a qual pode ser relacionada ao estiramento da ligação Pt-O (SILVA et al., 2010).

A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método B.E.T. (Figura 30). Para Nb-esf/ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ foi obtido o valor de área de $102,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e para a amostra Nb-TBA/ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ de $108,2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, ambos os valores menores que o obtido para o niobato esfoliado ($130,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), indicando que houve a ocupação de sítios superficiais do niobato pelo complexo de Pt. Para Nb-esf/ PtCl_6 foi obtido o valor de área de $82,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e para a amostra Nb-TBA/ PtCl_6 de $102,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ também menores que o obtido para o niobato esfoliado. Os valores de área superficial encontrados também foram relativamente menores do que aqueles para as amostras contendo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Os raios médios e volumes de poro também diminuíram, como observados na Tabela 6. De acordo com a classificação da IUPAC, as amostras apresentaram isoterma do tipo IV, assim como o niobato esfoliado. A histerese presente neste caso também foi classificada como tipo H3 (AMGARTEN, 2006; GREGG, SING, 1982).

Figura 30 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para (a) Nb-esf/Pt(NH₃)₄, (b) Nb-TBA/Pt(NH₃)₄, (c) Nb-esf/PtCl₆ e (d) Nb-TBA/PtCl₆.



FONTE: O autor, 2017.

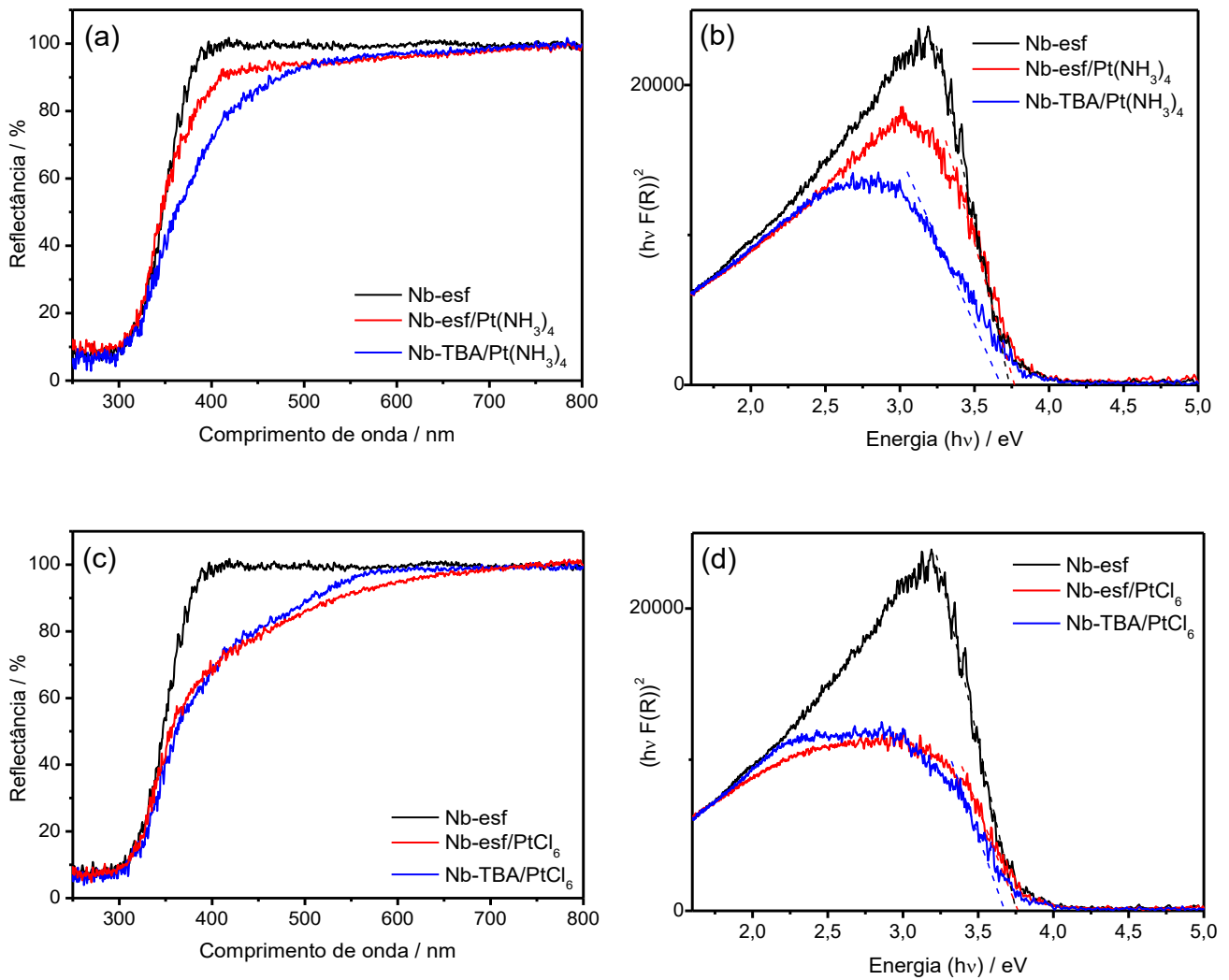
Tabela 6 – Parâmetros texturais para Nb-esf, Nb-esf/Pt(NH₃)₄ e Nb-TBA/Pt(NH₃)₄.

Material	Área superficial / m ² g ⁻¹	Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	Raio médio de poro / nm
Nb-esf	130,8	0,37	5,5
Nb-esf/Pt(NH ₃) ₄	102,8	0,24	4,7
Nb-TBA/Pt(NH ₃) ₄	108,2	0,24	4,5
Nb-esf/PtCl ₆	82,3	0,14	3,5
Nb-TBA/PtCl ₆	102,0	0,29	5,6

FONTE: O autor, 2017.

Em seguida, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível associada ao modo de reflectância difusa para cálculo da energia de *bandgap*, conforme Figura 31.

Figura 31 – (a), (c) Reflectância difusa e (b), (d) gráfico de cálculo do *bandgap* das amostras de niobato $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ e H_2PtCl_6 .



FONTE: O autor, 2017.

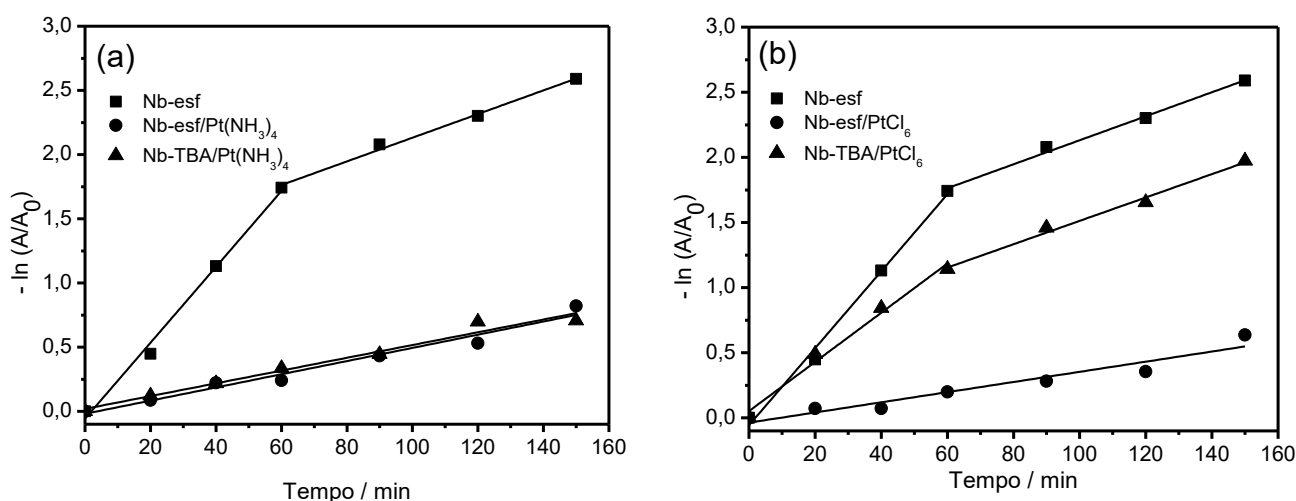
Pelos espectros de absorção da Figura 31 (a) e (c) foi observado que a quantidade de 1% de Pt (m/m) modificou o perfil de reflectância difusa das amostras. Em relação ao espectro para o niobato esfoliado, as amostras contendo Pt para ambos os precursores sofreram um pequeno deslocamento para comprimentos de onda maiores (de menor energia), principalmente para a amostra de Nb-TBA. Esse maior deslocamento para a amostra contendo

TBA pode ser proveniente da maior quantidade de platina adsorvida na amostra. Observa-se na Figura 31 (b) e (d) que a energia de *bandgap* de todas as amostras apresentaram um valor de 3,7 eV.

4.2.1. Atividade Fotocatalítica

A fim de avaliar a atividade fotocatalítica, assim como foi realizado para o niobato esfoliado, as amostras modificadas com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ e H_2PtCl_6 foram utilizadas para degradação de azul de metileno (Figura 32), para o ensaio de Nash (Figura 33) e também para produção de H_2 a partir de uma solução de metanol e água (Figura 34).

Figura 32 - Fotodegradação de azul de metileno na presença de niobato modificado com (a) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ e (b) H_2PtCl_6 .

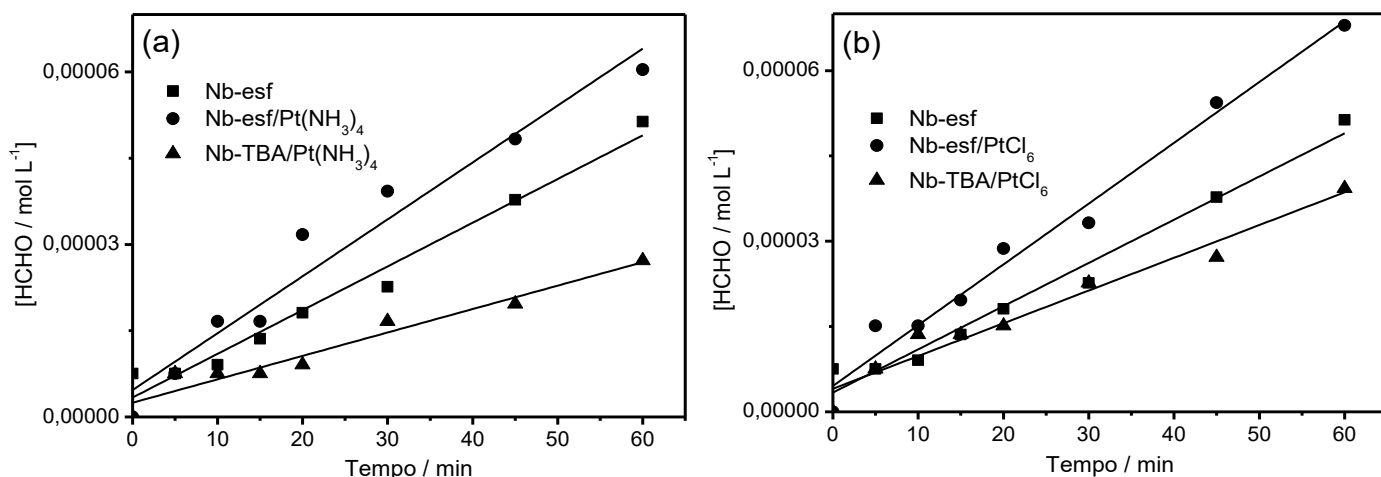


FONTE: O autor, 2017.

Por meios dos cálculos da constante k para as duas amostras de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ na degradação de azul de metileno, observa-se que o método de adsorção não foi relevante neste caso. Os valores calculados de constante $k = 8,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para Nb-esf e $k = 8,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para Nb-TBA foram muito próximos, resultando em $\xi = 0,4\%$ e degradação de 50%. Deste modo, as duas amostras resultaram em uma eficiência fotônica mais baixa do que aquela obtida para o Nb-esf em ausência de Pt ($\xi = 2,1\%$). Assim, neste caso, pode-se dizer que a adição de Pt no niobato não favoreceu a degradação do corante. Para as amostras contendo H_2PtCl_6 obtiveram-se os valores $k = 6,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 0,3\%$ para Nb-esf, e para Nb-TBA foram obtidas

duas regiões lineares assim como encontrado para o niobato esfoliado, com o primeiro valor de $k_1 = 3,15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e outro na segunda reta de $k_2 = 1,49 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. O valor de eficiência fotônica calculado considerando os tempos iniciais de irradiação foi de $\xi = 1,3\%$. As porcentagens de fotodegradação alcançadas foram 47% para Nb-esf/PtCl₆ e 86% para Nb-TBA/PtCl₆ após 150 min de ensaio. Observa-se que os valores obtidos foram bem diferentes e assim, é possível dizer que neste caso, a preparação da amostra influenciou em sua eficiência para degradação do azul de metileno. Entretanto, comparando-se os valores de eficiência fotônica obtidos com aquele para o niobato esfoliado ($\xi = 2,1\%$), ambas as amostras foram menos eficientes para degradação do corante.

Figura 33 – Foto-oxidação do metanol por amostras de niobato puro e modificado com (a) [Pt(NH₃)₄]Cl₂ e (b) H₂PtCl₆.

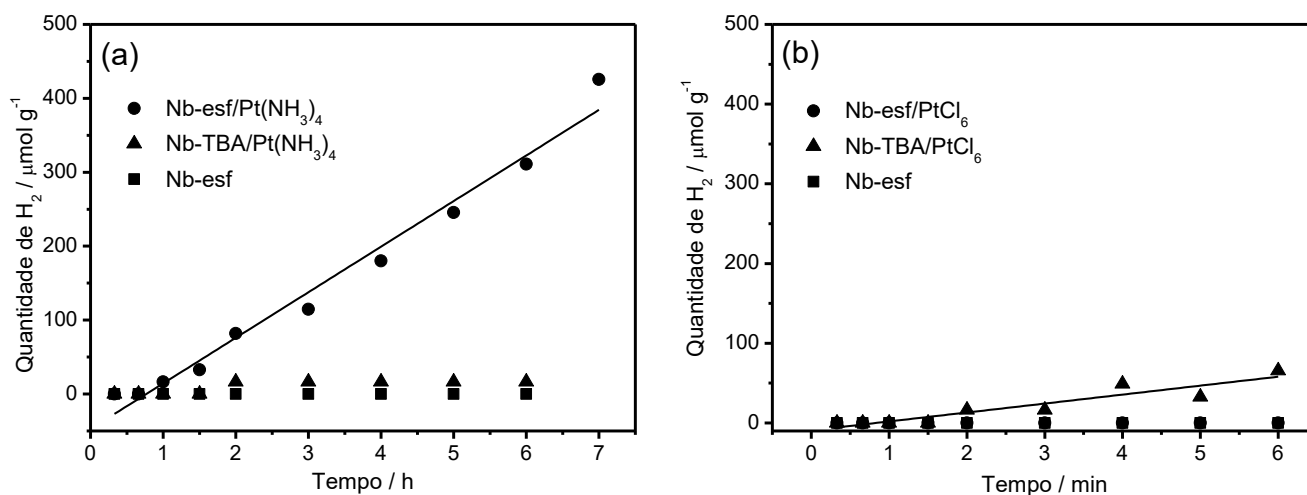


FONTE: O autor, 2017.

Para as amostras de [Pt(NH₃)₄]Cl₂, a mudança na preparação da amostra resultou em valores de velocidades e eficiências fotônicas diferentes para a fotodegradação do metanol, $v = 1,85 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 3,9\%$ para Nb-esf e $v = 7,83 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 1,7\%$ para Nb-TBA. Em comparação à velocidade obtida para o hexaniobato esfoliado $v = 1,42 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, apenas a amostra Nb-esf superou este valor, indicando que para a oxidação do metanol em metanal, a amostra Nb-esf/Pt(NH₃)₄ foi mais eficiente do que a amostra de Nb-TBA/Pt(NH₃)₄ e de niobato esfoliado. As amostras de H₂PtCl₆ também exibiram valores de velocidades e eficiências fotônicas diferentes dependendo do modo de preparo, $v = 1,96 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 4,2\%$ para Nb-esf e $v = 1,13 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\xi = 2,4\%$ para Nb-TBA. Em comparação à

eficiência obtida para o niobato esfoliado $\xi = 3,0\%$, a amostra de Nb-esf/PtCl₆ apresentou um valor superior ao niobato enquanto que para Nb-TBA/PtCl₆ a eficiência foi menor.

Figura 34 – Produção de H₂ para amostras de Nb-esf e (a) [Pt(NH₃)₄]Cl₂ e (b) H₂PtCl₆.



FONTE: O autor, 2017.

Para produção de H₂, dentre as amostras contendo [Pt(NH₃)₄]Cl₂, apenas a amostra Nb-esf/Pt(NH₃)₄ produziu H₂ ao contrário das amostras Nb-TBA/Pt(NH₃)₄ e Nb-esf para as quais não houve produção significativa após 6 h de irradiação. A quantidade produzida em 6 h por Nb-esf/Pt(NH₃)₄ foi de 340 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Quando o experimento foi estendido para 7 h, alcançou-se uma quantidade de 460 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Por regressão linear, a velocidade de produção de H₂ para Nb-esf/Pt(NH₃)₄ foi de $v = 1,54 \mu\text{mol h}^{-1}$ resultando em uma eficiência $\xi = 0,18\%$. Em contraste, para as amostras contendo H₂PtCl₆, apenas Nb-TBA/PtCl₆ apresentou produção de H₂ após 6 h de experimento, resultando em 98 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de gás hidrogênio e em uma velocidade $v = 0,42 \mu\text{mol h}^{-1}$ e $\xi = 0,05\%$.

A partir dos diferentes resultados de fotocatalise para as amostras contendo Pt em comparação com o niobato esfoliado, a Tabela 7 sumariza todos os resultados obtidos nas diferentes aplicações fotocatalíticas.

Tabela 7 – Resultados fotocatalíticos para fotodegradação de azul de metileno, fotodegradação de metanol e produção de H₂ em eficiência fotônica (%).

Amostra	ξ azul de metileno / %	ξ metanol / %	ξ H ₂ / %
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	0,02	4,1	0,05
Nb-esf	2,1	3,0	ND
Nb-esf/Pt(NH ₃) ₄	0,4	3,9	0,18
Nb-TBA/Pt(NH ₃) ₄	0,4	1,7	ND
Nb-esf/PtCl ₆	0,3	4,2	ND
Nb-TBA/PtCl ₆	1,3	2,4	0,05

ND = não detectado.

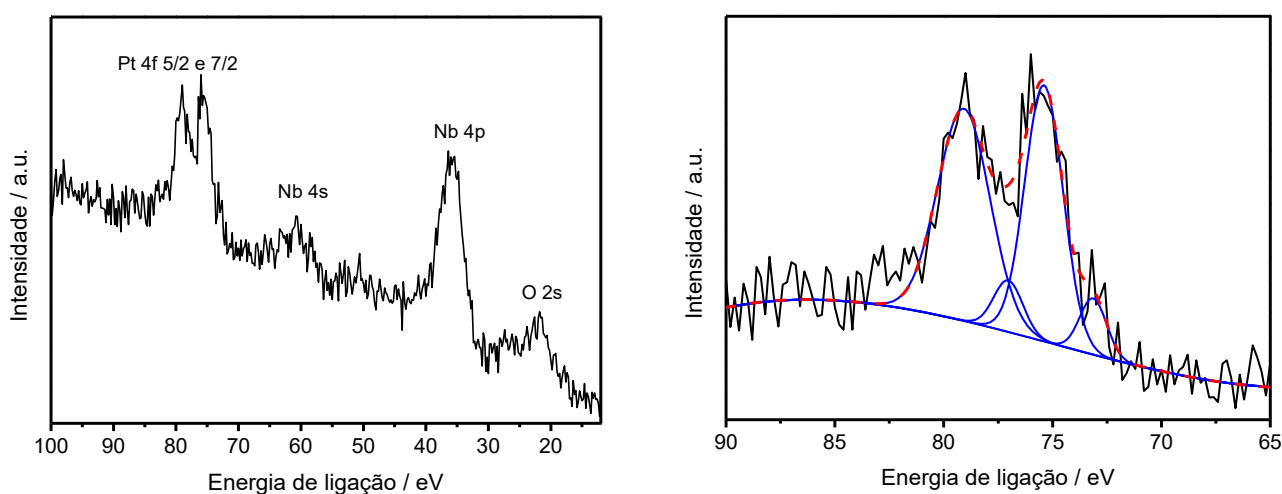
FONTE: O autor, 2017.

Comparando-se todos os valores de eficiência obtidos para degradação de azul de metileno, observa-se que o melhor resultado foi para o niobato esfoliado na ausência de Pt. Este fato pode ser relacionado ao tamanho da molécula de azul de metileno a qual é uma espécie relativamente grande e de carga positiva. Dessa forma, os sítios ativos ocupados pelas espécies de Pt diminuíram a área superficial disponível para adsorção do azul de metileno, e então, a reação fotocatalítica de oxidação e degradação do corante que ocorre na superfície do óxido foi menos eficiente. Adicionalmente, as espécies de Pt atuam como aceptoras de elétrons, diminuindo a formação de radicais reativos com O₂^{•-}.

Para a fotodegradação de metanol, pode-se observar que o método de adição de platina no niobato influenciou no resultado fotocatalítico. Nas amostras de Nb-esf contendo Pt a partir de ambos os precursores, houve o aumento da eficiência fotônica em comparação ao niobato. Já nas amostras de Nb-TBA com Pt houve uma diminuição da atividade fotocatalítica. No momento de re-empilhamento da amostra de Nb-TBA contendo o precursor de Pt em solução, uma parte das espécies de Pt foram incorporadas dentre as lamelas empilhadas de forma desorganizada. Deste modo, essas espécies intercaladas podem não ser acessíveis para atuarem como sítios catalíticos. Isso se torna evidente para as amostras modificadas com [Pt(NH₃)₄]²⁺, em que a intercalação deve ser favorecida. No espectro de absorção a banda entorno de 400 nm para o Nb-TBA é muito mais intensa em relação à amostra Nb-esf, o que pode ser atribuído a uma maior quantidade de espécies de Pt adsorvidas. Para as amostras modificadas com PtCl₆²⁻, não houve diferenças significativas. Neste último caso, nota-se que a interação do precursor aniônico com as lamelas de niobato é

melhor quando Nb-esf é utilizado, como evidenciado no ensaio de fotodegradação de metanol. À medida que a interação entre as lamelas e as espécies de Pt aumenta, melhor deve ser a eficiência de transferência de elétrons e mais buracos deverão estar disponíveis para reação com metanol. A amostra de Nb-esf/Pt(NH₃)₄ após o ensaio de fotodegradação de metanol foi recuperada e então analisada por XPS para identificar as espécies de Pt presentes na amostra, Figura 35.

Figura 35 – Espectro de XPS da amostra Nb-esf/Pt(NH₃)₄ após a fotodegradação de metanol.



FONTE: O autor, 2017.

Pelo espectro da Figura 35 é possível observar os picos correspondentes ao O-2s, Nb-4p e Nb-4s assim como foi observado para a amostra de Nb-esf (seção 4.1.3). Ademais, foi possível identificar dois picos próximos a 79 eV e 76 eV que estão relacionados aos estados Pt-4f_{5/2} e Pt-4f_{7/2}. A energia de ligação para esses picos estão deslocadas para maior energia em relação ao descrito para platina metálica próximos a 73 e 71 eV, respectivamente. Assim, os dados de XPS indicam que a maioria das espécies de Pt permanecem oxidadas após 60 min de irradiação na presença de metanol. A partir da deconvolução desses picos, foram determinados 4 diferentes picos, em que cada dubleto corresponde a uma espécie de platina em um “ambiente químico” diferente. Na literatura, o pico Pt-4f_{7/2} referente à espécie [Pt(NH₃)₄]Cl₂ é identificado em 73,4 eV (NIST XPS Database, 2017). Na amostra analisada foram encontrados picos de Pt-4f_{7/2} em 73,2 eV e 75,4 eV, o que indica a presença de íons de Pt(II) em um “ambiente químico” diferente ao do complexo. Os valores de energia de ligação para o pico Pt-4f_{7/2} no óxido de platina(II), PtO, é de 74,2 eV enquanto que para o PtO₂ é de

75,4 eV (NIST XPS Database, 2017). Assim, é possível dizer que a maior parte do complexo inicial foi decomposto em óxidos de Pt com a irradiação. Não houve, portanto, fotodeposição de Pt metálica durante o experimento de fotodegradação de metanol para a amostra de Nb-esf/Pt(NH₃)₄. Ensaios realizados com os filmes LbL desse compósito evidenciaram que a deposição de Pt(0) só ocorre com períodos mais longos de irradiação.

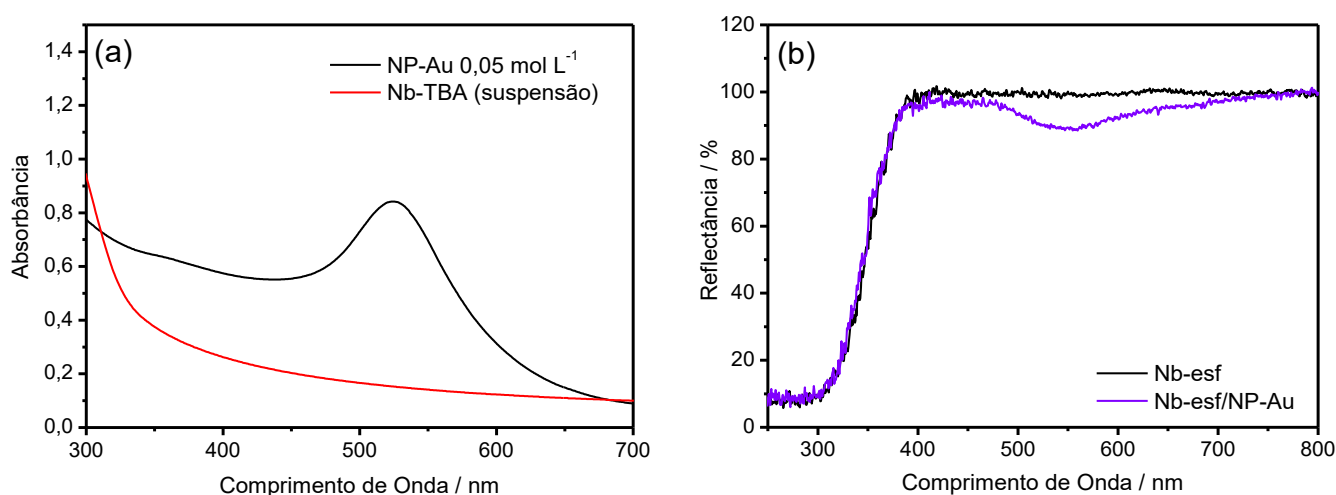
Na produção de H₂ observa-se uma diferença significativa entre as amostras testadas após as 6 h de experimento. Para as amostras contendo o precursor [Pt(NH₃)₄]Cl₂ houve produção do gás somente quando a adsorção ocorreu na amostra de Nb-esf. Devido a alta quantidade de H₂ produzida (340 μmol g⁻¹) em comparação a todas as outras amostras, pode-se concluir que a carga positiva do complexo favoreceu significativamente a deposição da Pt. Para a amostra de Nb-TBA, a presença do íon TBA⁺ de carga positiva pode ter causado uma repulsão ao complexo de Pt, diminuindo a quantidade de Pt a ser depositada nas lamelas. Essa observação é válida para todos os ensaios de fotocatalise, já que a amostra Nb-TBA/Pt(NH₃)₄ resultou em baixos valores de eficiência em comparação às demais amostras nos três ensaios estudados. Em relação às amostras do precursor H₂PtCl₆, ao contrário do resultado obtido na fotodegradação de metanol, a amostra de Nb-TBA obteve melhor resultado que a Nb-esf. Essa diferença pode ser justificada pelo tempo de reação para a produção de H₂ que foi seis vezes maior, havendo tempo suficiente para a deposição da Pt em ambas as amostras de niobato. Deste modo, o re-empilhamento das lamelas na amostra Nb-TBA/PtCl₆ pode ter acarretado em uma quantidade maior de precursor de Pt em comparação à Nb-esf/PtCl₆, resultando em mais H₂ produzido.

4.3. Hexaniobato esfoliado com NP-Au 1:1 molar (30% m/m)

O niobato esfoliado foi também modificado por nanopartículas de ouro obtidas a partir da redução do HAuCl₄ na presença de íons citrato (OLIVEIRA et al., 2013). A partir da banda plasmônica das NP-Au, espera-se que ocorra a injeção eletrônica das nanopartículas de ouro para o niobato, num processo denominado sensibilização. Assim, essa transferência eletrônica pode aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos do compósito niobato/NP-Au e fazer que os mesmos ocorram a partir da irradiação na região visível do espectro. A absorção referente à banda plasmônica característica das nanopartículas de Au é dependente da forma e do tamanho das nanopartículas (GRABAR et al., 1995). Assim, a banda com máximo próximo a 525 nm como observada no espectro de absorção da Figura 36 (a)

corresponde à nanopartículas que possuem diâmetro de 10 a 18 nm (OLIVEIRA et al., 2013). Observa-se também na Figura 36 (a) o espectro de absorção do niobato esfoliado no qual não há absorção na mesma região em que as NP-Au. A absorção por reflectância difusa (Figura 36 (b)) permitiu comprovar a presença das nanopartículas devido à banda plasmônica centrada em 550 nm na amostra Nb-esf/NP-Au em comparação com a amostra de niobato esfoliado. Deslocamentos da banda plasmônica no sentido da região do vermelho correspondem à maior agregação das nanopartículas, e em geral, uma agregação irreversível gera uma banda centrada entre 600 e 800 nm (GRABAR et al., 1995). Assim, é possível observar que a banda se estende para comprimentos de onda próximos a 660 nm, o que pode indicar a adsorção e agregação das NP-Au no niobato esfoliado.

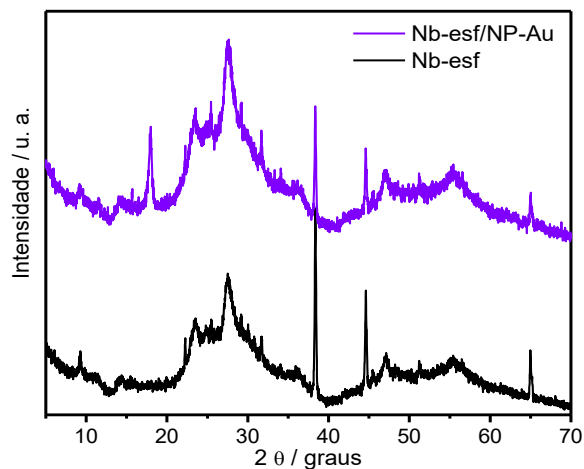
Figura 36 – (a) Espectro de absorção das NP-Au e da suspensão de niobato em TBA (Nb-TBA) e (b) reflectância difusa das amostras niobato esfoliado e Nb-esf/NP-Au.



FONTE: O autor, 2017.

Em seguida, a amostra em pó de Nb-esf/NP-Au foi caracterizada por difratometria de raios X conforme Figura 37 em comparação ao Nb-esf.

Figura 37 - Difratomogramas de raios X do niobato esfoliado e amostra contendo NP-Au.

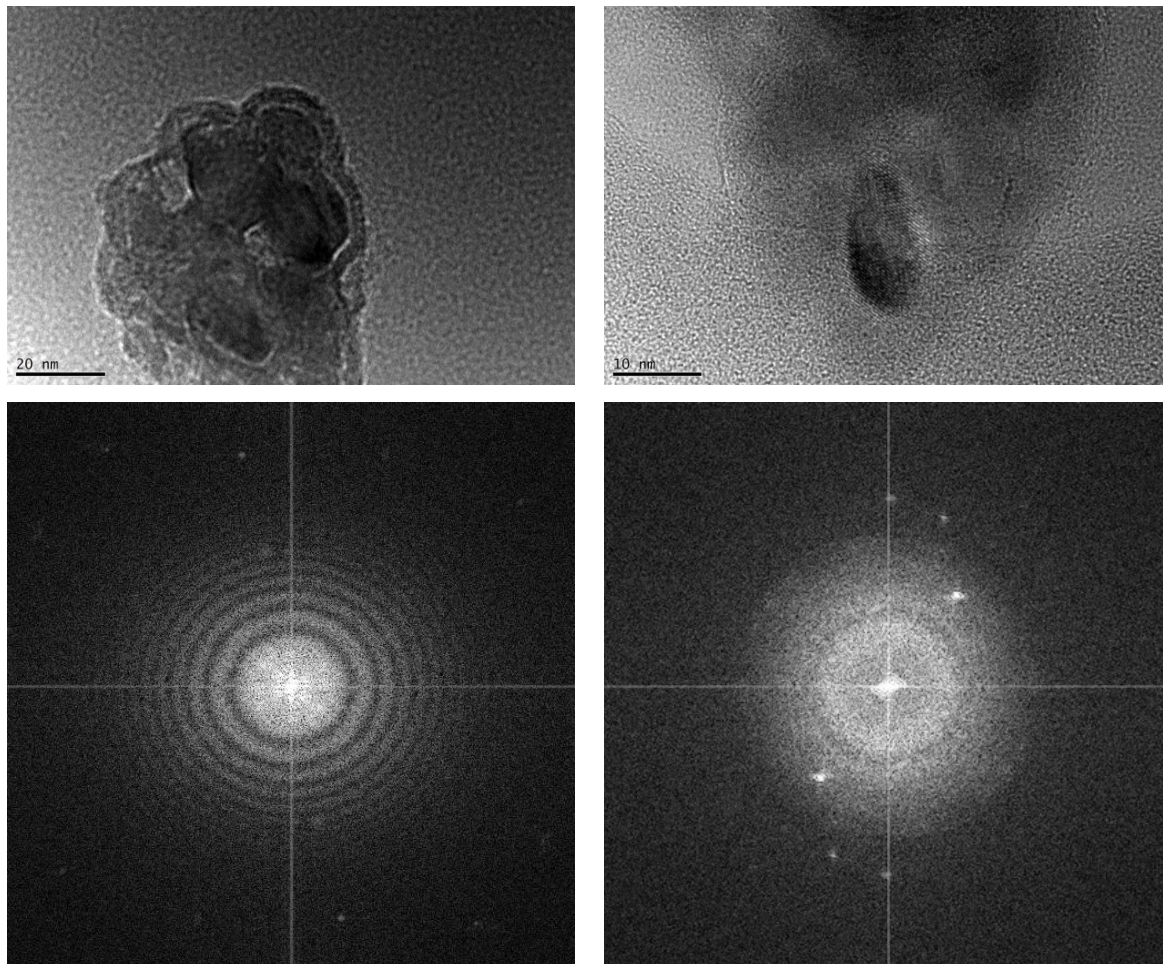


FONTE: O autor, 2017.

Pelo DRX (Figura 37) é possível observar que a adição das nanopartículas de ouro não provocou modificações estruturais significativas no hexaniobato esfoliado, já que o perfil de difração foi semelhante ao material antes de sua adição. Apesar disso, foi observado um pico de difração próximo a 18° que pode estar relacionado aos planos de difração das NP-Au. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, juntamente com suas respectivas imagens de difração de elétrons (SAED) permitem identificar regiões cristalinas, não identificadas no niobato antes da modificação, Figura 38. Estas regiões são, portanto, atribuídas às nanopartículas de Au.

Adireddy e colaboradores mostraram a aplicação de *nanoscrolls* de hexaniobato como *template* para o crescimento de nanopartículas de Au *in situ*, como também para a produção de nanoestruturas contendo Au e Fe_3O_4 . As estruturas formadas eram semelhantes a vagens (*nanopeapods*) com altas frações de preenchimento do espaço interno dos *nanoscrolls* de maneira uniforme. Os *nanoscrolls* com diâmetro próximo a 12 nm, formados a partir de 2 a 6 lamelas, foram combinados ao HAuCl_4 formando nanopartículas esféricas com tamanhos próximos a 8-11 nm. Os autores também produziram as NP-Au em *nanopeapods* já contendo Fe_3O_4 no *nanoscroll* de hexaniobato, com as NP-Au ocupando espaços entorno das nanopartículas de Fe_3O_4 por meio da difusão dos íons de Au. O espectro de absorvância para as NP-Au exibiu uma banda próxima a 525 nm referente à ressonância plasmônica das nanopartículas. Para as NP-Au localizadas no interior do *nanoscroll*, foi observado um deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda devido à interação entre as NP dentre as cadeias de Au (ADIREDDY et al., 2014).

Figura 38 – Microscopias eletrônicas de transmissão da amostra de niobato esfoliado contendo NP-Au e suas respectivas imagens SAED.



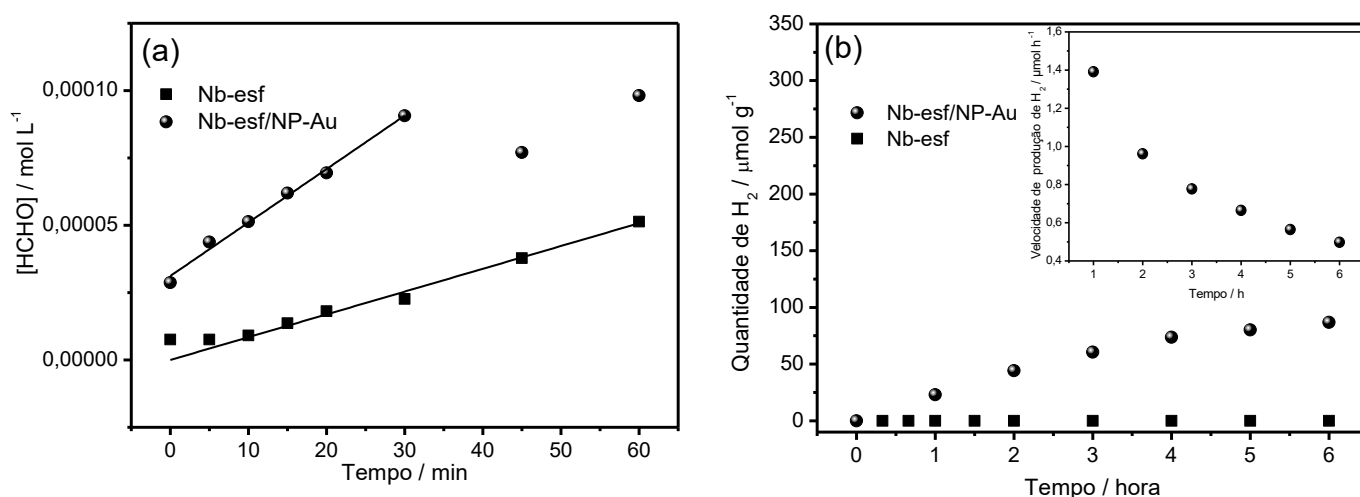
FONTE: O autor, 2017.

4.3.1. Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica foi avaliada por fotodegradação de metanol (Figura 39 (a)), uma vez que o azul de metileno também absorve luz na região do visível ($\lambda_{\text{máx}} = 663 \text{ nm}$) assim como as NP-Au ($\lambda_{\text{máx}} = 525 \text{ nm}$). Dessa maneira, o azul de metileno agiria como um filtro, dificultando a absorção de luz pelas NP-Au. Para a reação de foto-oxidação de metanol, a velocidade da fotorreação nos primeiros 30 minutos de irradiação foi de $v = 3,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ com $\xi = 7,0\%$. A velocidade obtida a partir dos pontos lineares no gráfico da Figura 39 (a) resultou em uma eficiência 2,3 vezes maior do que a do niobato esfoliado ($\xi = 3,0\%$) e maior também em comparação a todas as amostras com Pt. A fotoatividade também foi

avaliada para produção de H_2 , em comparação ao Nb-esf (Figura 39 (b)). Todos esses ensaios foram realizados sob irradiação UV e visível. Foi observado para a produção de H_2 que, à medida que se aumentou o tempo de ensaio, a velocidade de produção diminuiu. Calculando-se a velocidade em cada ponto (Figura 39 (b) *inset*), no primeiro ponto em 1 h de experimento, a velocidade foi de $1,4 \mu\text{mol h}^{-1}$ e após 6 h a velocidade caiu para $0,50 \mu\text{mol h}^{-1}$. Essa diminuição pode ser relacionada a alguma modificação no fotocalisador durante o experimento ou a diminuição da concentração de metanol com o tempo.

Figura 39 – Cálculo da velocidade para (a) fotodegradação de metanol e (b) produção de H_2 por Nb-esf e Nb-esf/NP-Au. *Inset*: velocidades de produção de H_2 vs tempo.



Fonte: O autor, 2017.

Nakato e Kasai apresentaram a foto-atividade na região do visível do $K_4Nb_6O_{17}$ combinado a NP-Au a partir da redução de íons prata. O niobato esfoliado foi disperso em água em que se adicionou o complexo de ouro $[Au(en)_3]Cl_2$ e essa suspensão foi então irradiada sob luz UV a fim de depositar as nanopartículas de Au. Em sequência, os íons prata ($AgNO_3$) foram adicionados a uma suspensão contendo a amostra de *nanosheets* de niobato contendo Au e a mesma foi irradiada sob luz visível ($>480 \text{ nm}$). Assim, as nanopartículas de Ag foram obtidas devido à excitação das nanopartículas de Au na região de absorção correspondente à ressonância plasmônica de superfície (525 nm) (NAKATO, KASAI, 2011).

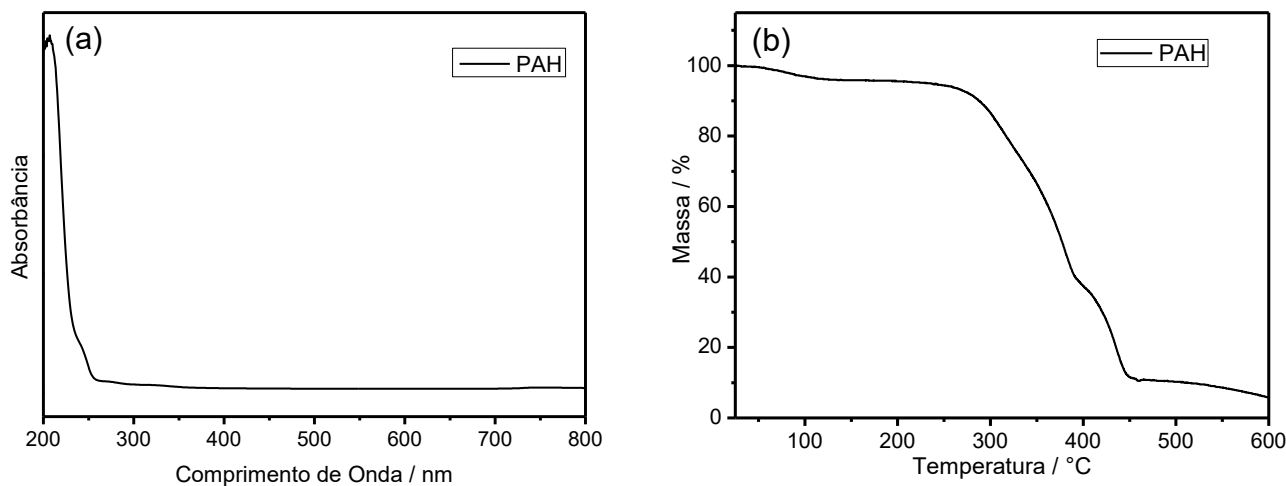
Iwase e colaboradores testaram a produção de H_2 a partir da adição de nanopartículas de ouro em diferentes óxidos lamelares: $K_4Nb_6O_{17}$, $Sr_2Nb_2O_7$, $KTaO_3$, $NaTaO_3$ e $NaTaO_3$ dopado com La, entretanto, apenas sob luz UV. O experimento foi realizado utilizando 0,3 a

0,5 g do fotocatalisador em água contendo a quantidade de HAuCl_4 correspondente a 1% de Au em massa, sob irradiação de uma lâmpada de Hg 400 W. O experimento resultou em uma produção de H_2 de $26 \mu\text{mol h}^{-1}$ para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com 1% Au em comparação a $17 \mu\text{mol h}^{-1}$ do material sem Au. Os autores concluíram que as partículas de Au funcionavam como sítios ativos para a formação do H_2 (IWASE et al, 2006).

4.4. Filmes *Layer-by-Layer* (LbL)

Para a montagem dos filmes LbL, foi utilizado o polícatión poli(cloridrato de alilamina) (PAH) pois o mesmo é foto-inativo nos comprimentos de onda acima de 250 nm (Figura 40 (a)). Ademais, pela análise termogravimétrica (Figura 40 (b)) é possível observar que a queima do material orgânico ocorre a partir de 450 °C, permitindo a remoção do polícatión após a construção dos filmes por sinterização.

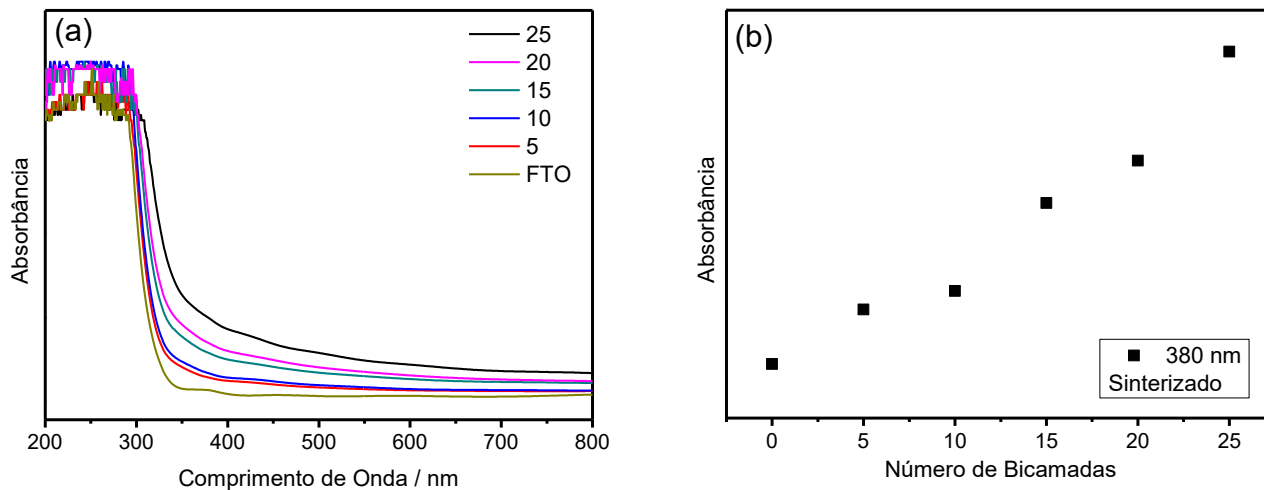
Figura 40 – (a) Espectro de absorção no UV-vis da solução 6 mg mL^{-1} e (b) análise termogravimétrica do PAH.



FONTE: O autor, 2017.

Os filmes construídos a partir da suspensão de niobato em pH 8 e a solução de PAH em pH 4 foram sinterizados a 500 °C para remoção do polícatión. Em seguida, eles foram caracterizados por UVvis (Figura 41), AFM, FTIR e MEV.

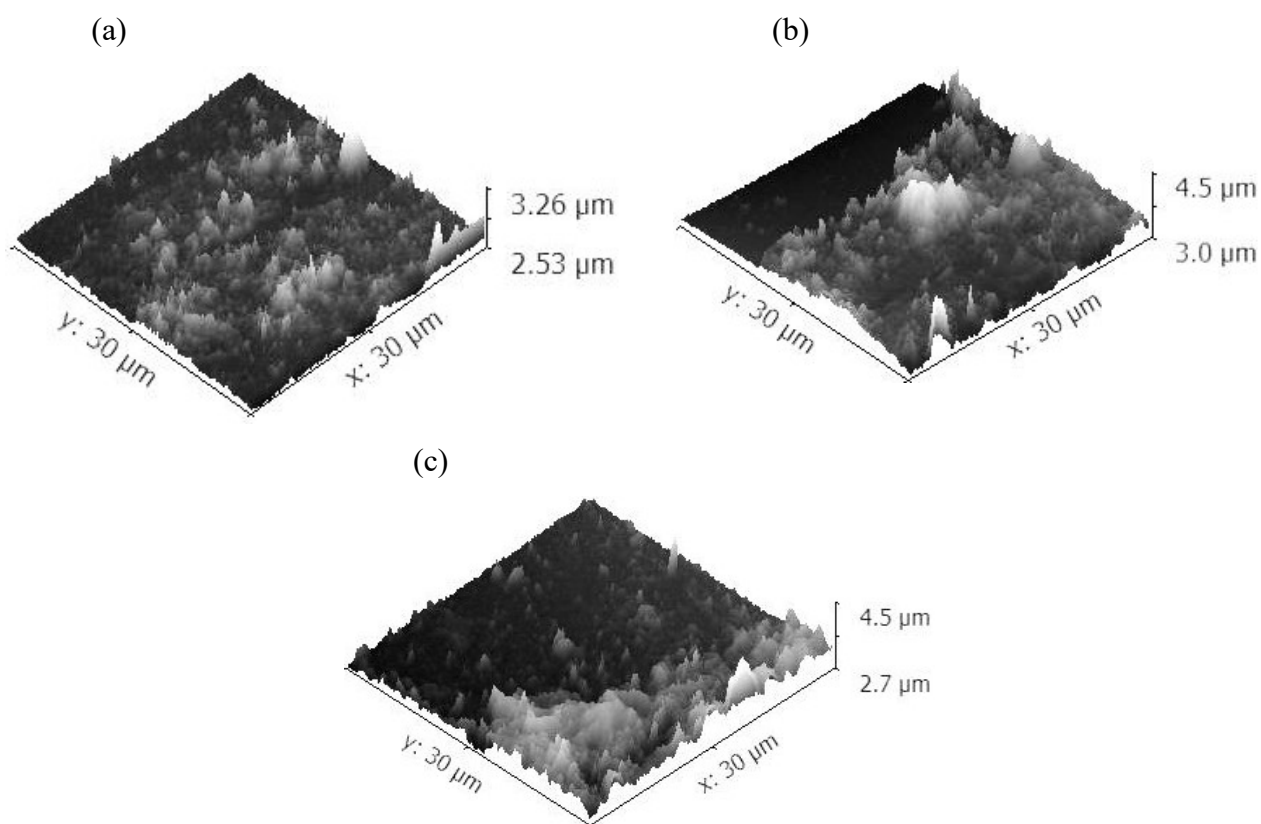
Figura 41 – (a) Espectro de UVvis e (b) pontos a 380 nm dos filmes de niobato contendo 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas após sinterização a 500 °C.



FONTE: O autor, 2017.

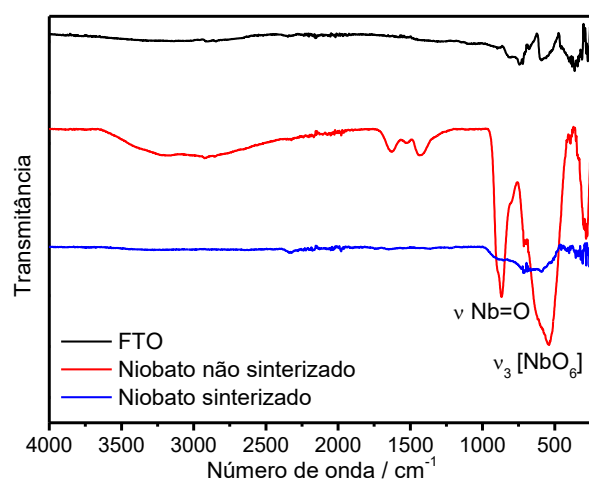
Na Figura 41 (a) e (b) foi possível comprovar o crescimento dos filmes por meio do aumento da absorção na região entre 300 e 400 nm à medida que se aumentou o número de bicamadas. O número de bicamadas também aumentou a espessura dos filmes, assim como observado nas imagens de AFM para filmes contendo 5, 15 e 25 bicamadas em que a região mais escura corresponde ao substrato de FTO sem o filme (Figura 42). A média de espessura obtida para os filmes foram 0,7 μm para 5 bicamadas; 1,5 μm para 15 bicamadas e 1,8 μm para 25 bicamadas. É possível observar que a superfície do filme é irregular e a espessura varia de acordo com a região, com aglomeração de material nas áreas mais claras. Foram obtidos valores de rugosidade média de 15 nm para 5 bicamadas; 40 nm para 15 bicamadas e 44 nm para 25 bicamadas. Os filmes foram então analisados em sua composição a partir dos espectros no infravermelho antes e após sinterização.

Figura 42 – Imagens AFM para filmes de niobato sinterizado a 500 °C contendo (a) 5, (b) 15 e (c) 25 bicamadas.



FONTE: O autor, 2017.

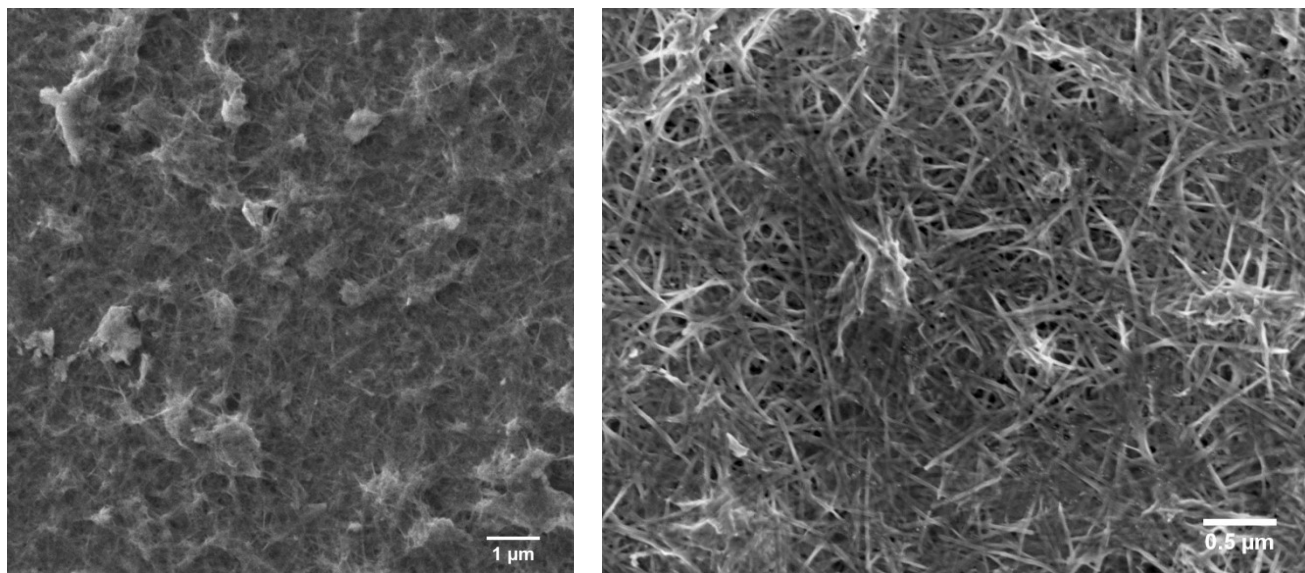
Figura 43 – Espectro de absorção no infravermelho dos filmes de niobato contendo 25 bicamadas, sinterizado e não sinterizado.



FONTE: O autor, 2017.

No espectro de absorção no infravermelho, para o filme antes da sinterização observam-se bandas referentes ao PAH. A banda larga centrada em 3050 cm^{-1} corresponde às bandas associadas aos estiramentos N-H próximo a 3400 cm^{-1} e em 2920 e 2850 cm^{-1} os estiramentos assimétricos e simétricos de C-H, respectivamente. As bandas em 1630 e 1420 cm^{-1} correspondem às deformações angulares assimétricas de N-H e à deformação angular C-H, respectivamente (MATHAPA, PAUNOV, 2013). Após a sinterização, pode-se observar que tais bandas não foram observadas devido à degradação do PAH a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para ambas as amostras, antes e após sinterização, foram observadas as bandas do niobato próximas a 900 cm^{-1} e em $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ correspondentes ao estiramento da ligação Nb=O e os estiramentos O-Nb-O dos octaedros $[\text{NbO}_6]$, respectivamente (SHIGUIHARA, 2004). A morfologia dos filmes foi observada por MEV, Figura 44. Observa-se que durante a deposição houve um enrolamento das lamelas de hexaniobato formando nanofios sobre a superfície do FTO. Observa-se também uma distribuição heterogênea do material em concordância com as imagens de AFM.

Figura 44 – MEV do filme de niobato sinterizado com 25 bicamadas.

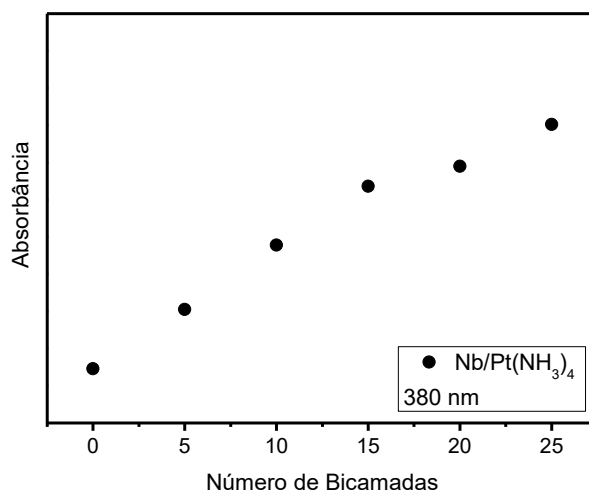


FONTE: O autor, 2017.

Para obtenção de filmes de niobato com 1% de Pt em peso, foi utilizado como precursor de Pt o complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ devido à sua forte interação eletrostática com o niobato esfoliado. Além disso, foi observado um melhor desempenho para as amostras em pó contendo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ em comparação ao precursor H_2PtCl_6 . Assim, os filmes de niobato

esfoliado com 1% de Pt sinterizados foram caracterizados por UV-vis para verificar o crescimento do filme à medida que variou-se o número de bicamadas conforme Figura 45. Foi possível observar que o valor da absorção em 380 nm aumentou de acordo com o aumento das bicamadas de 5 a 25, assim como observado para o filme de niobato.

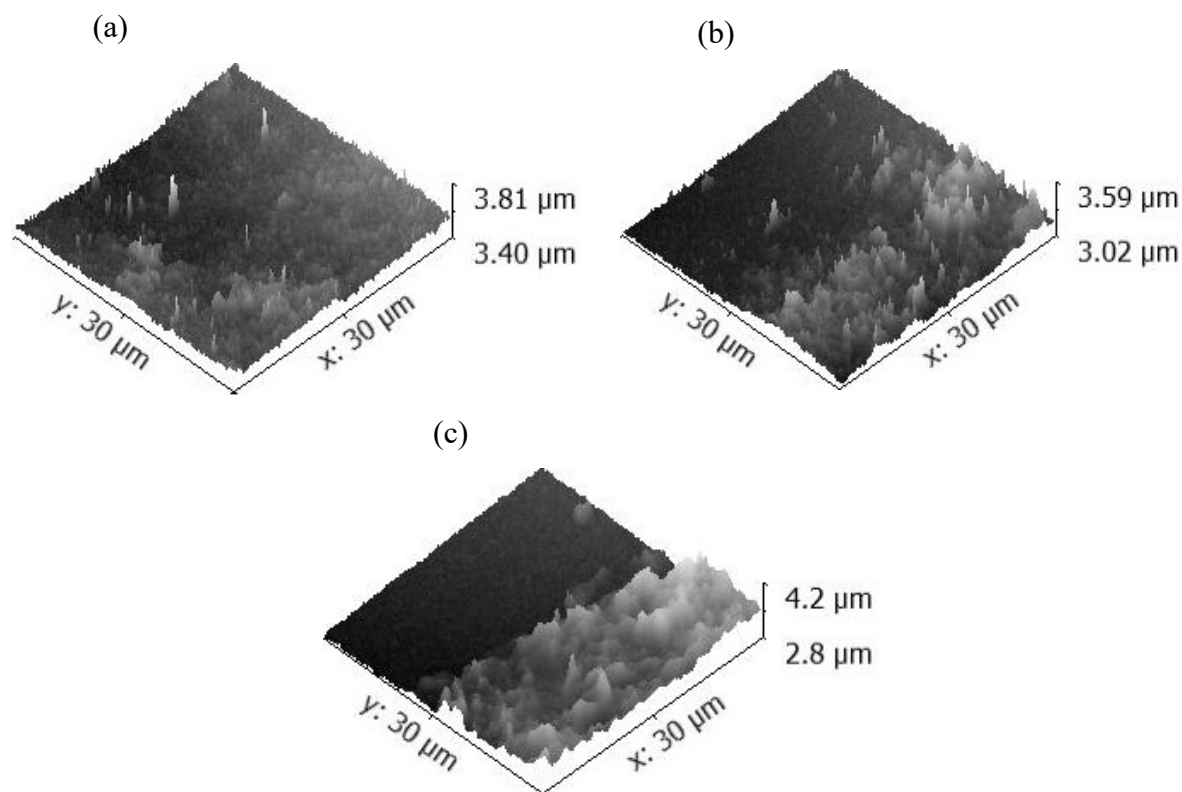
Figura 45 - Absorbância a 380 nm dos filmes de niobato e Pt com 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas após sinterização a 500 °C.



FONTE: O autor, 2017.

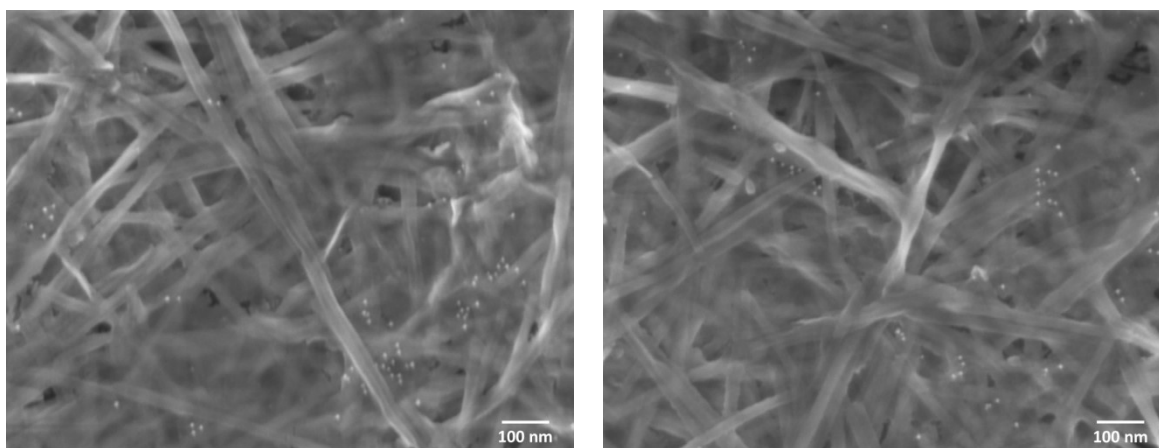
O número de bicamadas também aumentou a espessura dos filmes, como observado nas imagens de AFM da Figura 46 para filmes de niobato com 1% Pt contendo 5, 15 e 25 bicamadas após sinterização. A média de espessura obtida para os filmes foram de 0,4 µm para 5 bicamadas; 0,6 µm para 15 bicamadas e 1,4 µm para 25 bicamadas. Semelhante ao niobato sem platina, foram observadas superfícies irregulares com aglomeração de material nas áreas mais claras. Foram obtidos valores de rugosidade média de 15 nm para 5 e 15 bicamadas e 50 nm para 25 bicamadas. A presença da platina metálica entre os nanofios de niobato pode ser observada por meio de pontos brilhantes nas imagens de MEV, Figura 47.

Figura 46 – Imagens AFM para filmes de niobato com Pt sinterizado a 500 °C contendo (a) 5, (b) 15 e (c) 25 bicamadas.



FONTE: O autor, 2017.

Figura 47 – MEV do filme de niobato e Pt sinterizado contendo 25 bicamadas.

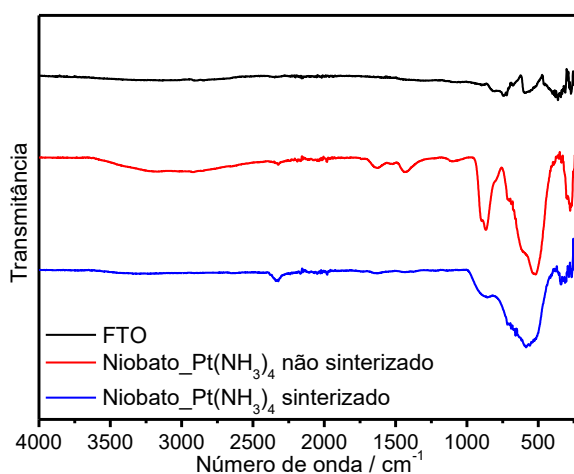


FONTE: O autor, 2017.

Em seguida, para estudo da composição dos filmes com 25 bicamadas de niobato com Pt, sinterizado e não sinterizado, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e comparadas ao espectro do substrato de vidro condutor, Figura 48.

Essas mesmas amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman (Figura 49), devido a maior sensibilidade da técnica às modificações estruturais e de ordens de ligação (distância de ligação) de óxidos metálicos, especialmente na região dos estiramentos metal-oxigênio (JEHNG, WACHS, 1991).

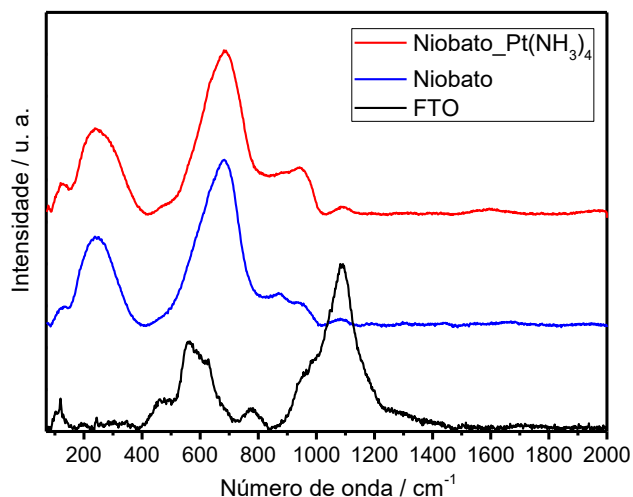
Figura 48 – Espectros no infravermelho para os filmes de niobato e Pt.



FONTE: O autor, 2017.

Assim como observado para o filme de niobato não sinterizado, o filme de Pt não sinterizado apresentou as bandas características do PAH, também observado para os filmes de niobato (Figura 43). Já para os filmes após sinterização, houve a diminuição ou desaparecimento de tais bandas devido à decomposição do PAH. Foram observadas as bandas do niobato em ambos os espectros de filme, entorno de 900 cm^{-1} e em $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ correspondentes ao estiramento da ligação Nb=O e os estiramentos O-Nb-O dos octaedros $[\text{NbO}_6]$, respectivamente (SHIGUIHARA, 2004). A banda próxima a 2330 cm^{-1} para os filmes contendo Pt após sinterização pode ser proveniente de ligação $\text{N}\equiv\text{N}$ de moléculas de N_2 ou adsorvidos na superfície dos filmes ou ainda, coordenados nos metais Nb ou Pt (NAKAMOTO, 1963).

Figura 49 – Espectros vibracionais Raman para o substrato de vidro condutor FTO e os filmes sinterizados de niobato e niobato com Pt.



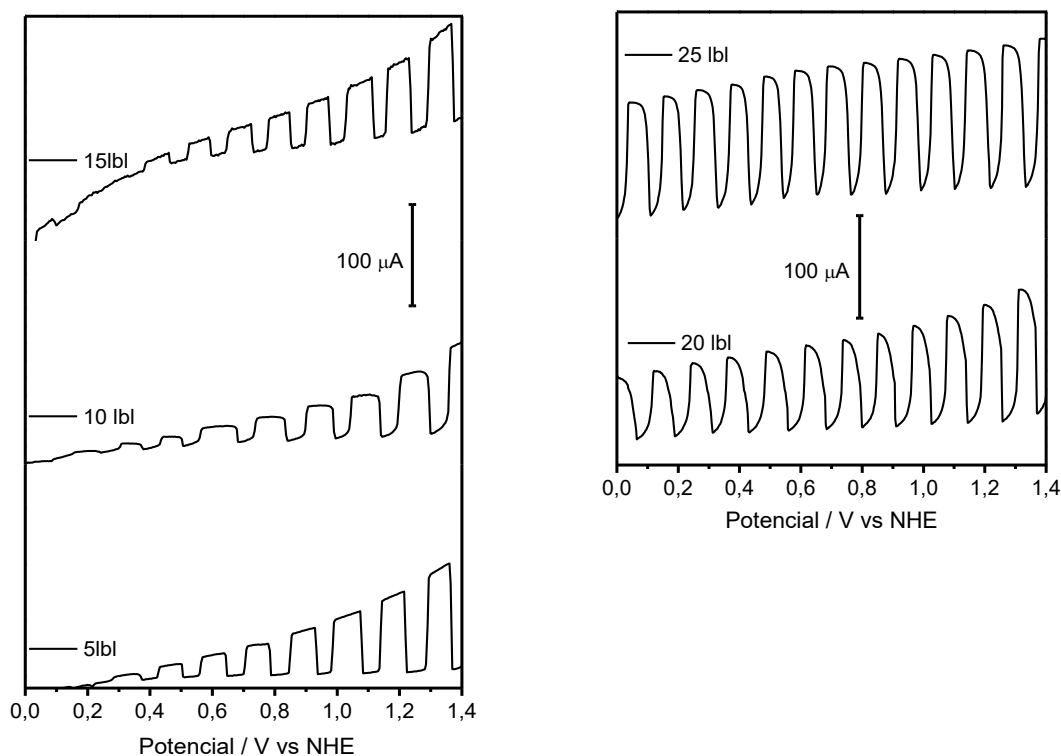
FONTE: O autor, 2017.

No espectro Raman dos filmes de niobato com e sem Pt, é possível observar bandas referente às unidades octaédrica de nióbio e oxigênio [NbO₆] características do niobato. Para ambos os filmes, na região próxima a 242 cm⁻¹ foi identificada a banda de deformação angular das ligações Nb-O-Nb (JEHNG, WACHS, 1991). Observa-se uma banda intensa centrada próxima a 680 cm⁻¹ correspondente ao estiramento vibracional das ligações Nb-O mais longas na unidade octaédrica [NbO₆]. A banda próxima a 945 cm⁻¹ corresponde à interação Nb-O···H a partir do H₃O⁺ proveniente da troca iônica e das ligações Nb-O terminais. Apenas para o filme de niobato foi identificada uma pequena banda próxima a 875 cm⁻¹ correspondente ao estiramento de grupos terminais Nb-O de ligações mais curtas (LI et al., 2016). Provavelmente, essa banda não foi identificada no filme contendo Pt devido às interações de Pt-O as quais diminuem a ordem de ligação entre Nb-O. Esta interação da Pt e O pode ser relacionada à partir da pequena banda em 480 cm⁻¹ correspondente ao estiramento Pt-O (MICHALSKA, WYSOKINSKI, 2005), mas a sobreposição com uma banda advinda do FTO dificultou a atribuição. O FTO também apresenta bandas em 120 cm⁻¹, 560 cm⁻¹ e 1080 cm⁻¹.

Os filmes também foram caracterizados eletroquimicamente a partir da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e por medidas de fotocorrente vs. potencial com irradiação de uma lâmpada de Xe 450 W. Para a medida de fotocorrente, foram utilizados os filmes sinterizados como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo um fio de platina em eletrólito

de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,2$). É possível observar na Figura 50 o aumento da fotocorrente para os filmes de niobato variando-se o número de camadas e o potencial aplicado.

Figura 50 – Fotocorrente gerada a partir da irradiação dos filmes de niobato sinterizados com 5, 10, 15, 20 e 25 bicamadas como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



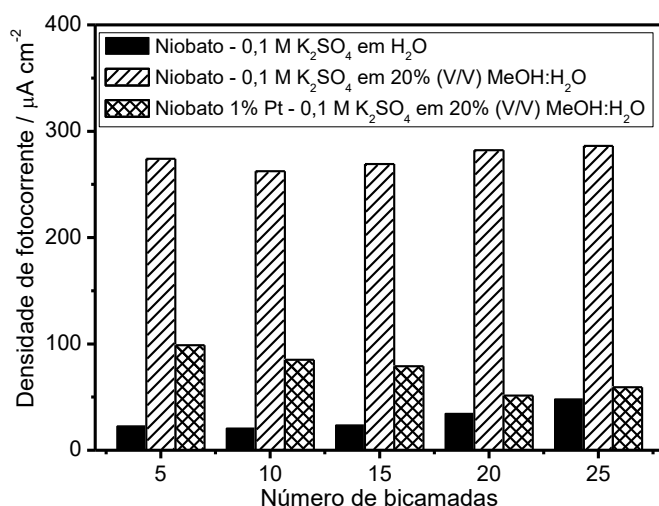
FONTE: O autor, 2017.

Para todos os filmes estudados, quando na presença de luz, foi observada a geração de fotocorrente anódica típica de fotoeletrodos do tipo n. Na ausência de luz houve a diminuição drástica da fotocorrente gerada devido à recombinação dos portadores de carga elétron e buraco (ZACHÄUS et al., 2017). Foi observado para os filmes de niobato em meio aquoso que o aumento do número de bicamadas ocasionou o aumento no valor de fotocorrente. Inicialmente, foi obtida uma densidade de fotocorrente de $22 \mu\text{A cm}^{-2}$ para 5 bicamadas e $48 \mu\text{A cm}^{-2}$ para 25 bicamadas. Além disso, para filmes com maior quantidade de bicamadas (20 e 25), observou-se uma fotocorrente levemente maior no ponto inicial dos platôs de fotocorrente, ou até mesmo a não formação de platôs. Essa observação pode ser relacionada ao maior acúmulo de buracos fotogerados na interface filme/eletrólito proveniente da maior quantidade de bicamadas. Esses buracos não são transferidos para o eletrólito devido

à lenta cinética de oxidação da água e então, sofrem recombinação. Assim, tal fotocorrente inicial decai até que se alcance um equilíbrio entre a oxidação da água e a recombinação de cargas (FORMAL et al., 2011; MONLLOR-SATOCA, GÓMEZ, 2010).

Quando a mesma medida foi realizada no eletrólito contendo 20% de metanol em água (v/v), a variação na fotocorrente em relação ao número de bicamadas não foi tão expressiva. Para 5 bicamadas, foi obtida uma densidade de fotocorrente de $274 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $286 \mu\text{A cm}^{-2}$ para 25 bicamadas. Em relação aos filmes de niobato com 1% Pt, a medida de fotocorrente foi realizada no eletrólito contendo 20% metanol em água (v/v). Foi observado que a fotocorrente diminuiu com o aumento do número de bicamadas, e os valores de densidade de corrente foram menores do que para o filme contendo apenas o niobato. Para o filme de 5 bicamadas a densidade de corrente foi de $98 \mu\text{A cm}^{-2}$ e para o de 25 bicamadas foi de $59 \mu\text{A cm}^{-2}$. Para os diferentes filmes testados em meio de metanol, os platôs de fotocorrente eram crescentes, indicando que a reação de oxidação do metanol (transferência dos buracos) superou a taxa de reação de recombinação. O desempenho dos filmes na geração de fotocorrente em função do número de bicamadas foi comparado em um gráfico de colunas, Figura 51.

Figura 51 – Gráfico em colunas das densidades de fotocorrente em função do número de bicamadas pelos filmes de niobato e filme de niobato 1% Pt em água e metanol.

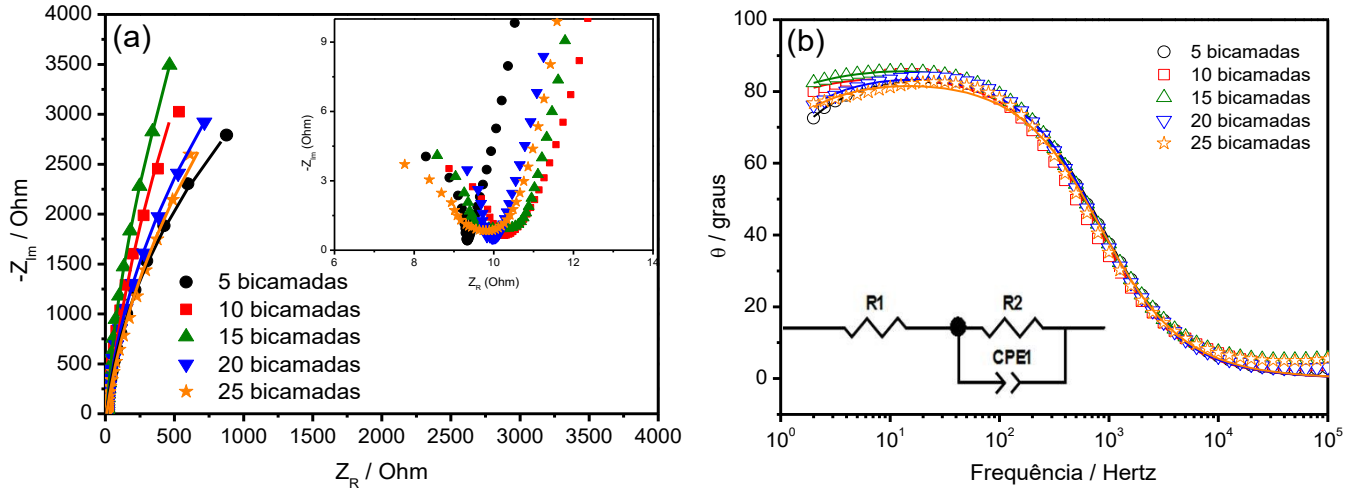


FONTE: O autor, 2017.

As diferenças no comportamento dos filmes na geração de fotocorrente podem ser investigadas a partir dos fatores que a influenciam. A geração de fotocorrente em semicondutores é dependente da eficiência deste em absorver luz (η_{LH}), da eficiência na separação de carga (η_{cs}) e da eficiência na transferência de carga (η_{ct}) do semicondutor para o eletrólito (eficiência de injeção). Nos fotoeletrodos do tipo n, a η_{ct} é considerada como a fração dos buracos transferidos do semicondutor para o eletrólito proveniente da competição cinética entre as reações de transferência de carga e de recombinação superficial (MOKHTARIMEHR, TATARKOVA, 2017).

Assim, o aumento de fotocorrente em função do número de bicamadas para os filmes de niobato pode ser justificado pelo aumento na quantidade de material capaz de absorver a luz, aumentando a η_{LH} . Entretanto, esperava-se que com o aumento do número de bicamadas, houvesse uma diminuição na η_{ct} devido à maior dificuldade em transferir os elétrons das camadas mais internas para a superfície do eletrodo. Deste modo, para verificar tal observação foram realizadas medidas de impedância eletroquímica para os filmes de niobato (Figura 52). Na presença de metanol a diferença quanto ao número de bicamadas foi menos pronunciada, indicando que a η_{LH} não foi o fator limitante para os filmes, mesmo com apenas 5 bicamadas e que a difusão do metanol entre as camadas é dificultada em relação à água. Além disso, o alto valor de fotocorrente gerada pode estar relacionado também à maior η_{cs} devido ao menor potencial de oxidação do metanol. Para os filmes contendo 1% Pt em água e metanol 20% foi obtida uma densidade de corrente menor do que para o filmes de niobato. Neste caso, quanto maior a quantidade de bicamadas, maior a quantidade de Pt a qual funciona como receptora de elétrons, diminuindo o fluxo de elétrons para o circuito externo.

Figura 52 – (a) Diagrama de Nyquist (*Inset*: zoom do semicírculo em altas frequências); e (b) gráfico de Bode com respectivo circuito equivalente para as medidas de impedância dos filmes de niobato contendo de 5 a 25 bicamadas irradiados com lâmpada 450W Xe e potencial de 1V.



FONTE: O autor, 2017.

No espectro de impedância eletroquímica para todos os filmes de niobato, foi observada a formação de um pequeno semicírculo em altas frequências (*Inset* Figura 52 (a)) correspondente à interface formada entre o substrato FTO e o filme de niobato. Esta primeira região foi desconsiderada na análise dos dados experimentais. Apenas o segundo semicírculo em frequências menores, correspondente à interface entre o filme e o eletrólito, foi considerado na obtenção dos parâmetros referentes aos componentes do circuito equivalente apresentado para Figura 52 (b) em que R_1 corresponde à resistência da solução (R_s), R_2 à resistência à transferência de carga (R_{CT}) e CPE1 à Capacitância do eletrodo de trabalho (XU et al., 2016). Os resultados obtidos estão listados na Tabela 8 e foram calculados a partir das equações (8) e (9), em que Z é a impedância, $T = \frac{L^2}{D}$, L é a espessura de difusão efetiva e D o coeficiente de difusão das partículas, ω frequência aplicada, C capacitância, R_s resistência dos eletrodos, eletrólitos e contatos, e R_{CT} é a resistência da interface eletrólito-eletrodo (XU et al., 2016; PAULA, 2014b).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad (8)$$

$$C_{CPE} = T^{1/n} \left(\frac{R_s R_{CT}}{R_s + R_{CT}} \right)^{(1-n)/n} \quad (9)$$

Tabela 8 – Valores de constantes obtidos para os filmes de niobato a partir da impedância eletroquímica.

Bicamadas	R_s / Ohm	R_{ct} / kOhm	N	C / μ F	τ / ms	Erro τ
5	9,35	13	0.95	20	3	1
10	10,46	42	0.95	20	8	3
15	10,21	43	0.96	18	8	3
20	9,9	18	0.95	19	3	1
25	9,8	19	0.93	19	3	1

FONTE: O autor, 2017.

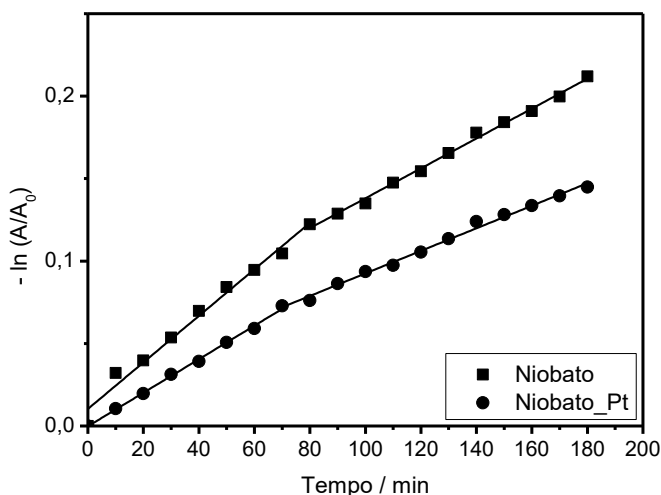
A partir dos dados obtidos na Tabela 8, é possível observar valores de R_s próximos de 9 a 10 Ω para todos os filmes uma vez que foi utilizado o mesmo eletrólito e as mesmas conexões nas medidas de impedância para cada filme. Os valores de R_{ct} indicou uma maior resistência para os filmes de 10 e 15 bicamadas, entretanto, é possível considerar que a resistência à transferência de carga entre os filmes e o eletrodo não sofreu grandes variações em relação ao aumento no número de bicamadas, uma vez que a ordem de grandeza do tempo de vida associado à transferência eletrônica na interface semicondutor/eletrólito se manteve a mesma. Todos os valores de n foram próximos de 1, indicando que os dados dos elementos de fase constante (CPE_1) se aproximaram da condição ideal de um capacitor (PATROCINIO et al., 2010). Assim, é possível concluir que a impedância dos filmes não aumentou de maneira significativa com o aumento do número de bicamadas. Tal fato indica que os filmes possuem uma boa eficiência de transporte de elétrons (η_{ct}) entre as camadas e que a velocidade de transferência eletrônica na interface semicondutor/eletrólito é independente do número de bicamadas.

4.4.1. Atividade Fotocatalítica

A avaliação fotocatalítica dos filmes contendo 25 bicamadas e sinterizado a 500 °C foi realizada a partir da foto-degradação de azul de metileno (Figura 53). Assim como para as amostras em pó, o cálculo da constante k foi realizado a partir da cinética de reação de pseudo primeira ordem. Para ambos os filmes testados, foram identificadas duas regiões lineares, a primeira de maior constante k próxima a 60 min e outra de menor valor correspondente a tempos maiores. Semelhante ao resultado nas amostras em pó, a menor degradação obtida para o filme de niobato e $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ pode ser relacionada à ocupação dos sítios pelo $Pt(NH_3)_4^{2+}$ que contribuiu para a menor adsorção do azul de metileno. Os valores de k obtidos

podem ser observados na Tabela 9. A eficiência fotônica calculada para os filmes foi aproximadamente $\xi = 0,1\%$.

Figura 53 - Degradação de azul de metileno por filmes LbL com 25 bicamadas de niobato e niobato esfoliado com 1% Pt sinterizados a 500 °C.



FONTE: O autor, 2017.

Tabela 9 – Valores de k aparente para a fotocatalise do azul de metileno a partir dos filmes de niobato e niobato com Pt.

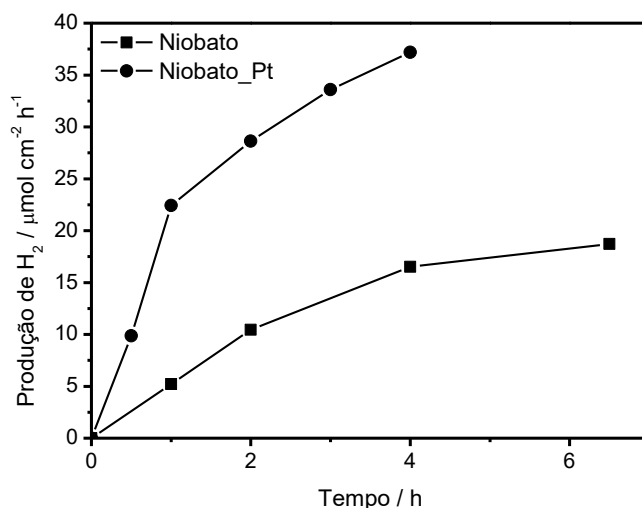
Filme	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}
Niobato	$2,35 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5}$
Niobato_Pt	$1,70 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-5}$

FONTE: O autor, 2017.

A atividade fotocatalítica dos filmes sinterizados também foi avaliada a partir da produção de H_2 em uma solução de água e metanol 20% (v/v). Primeiramente, foram comparadas as produções de H_2 para os filmes de 25 bicamadas de niobato e niobato com Pt, conforme a Figura 54. É possível observar que a adição de Pt no filme aumentou a eficiência na produção de H_2 . Para o filme de niobato, a velocidade foi de $v = 20 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ com eficiência $\xi = 0,6\%$ enquanto que para aquele com 1% de Pt, os valores de velocidade e eficiência fotônica dobraram para $40 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e 1,2%. Assim como obtido para as amostras em pó, a presença da Pt facilitou a produção fotocatalítica de H_2 uma vez que a

platina é capaz de reduzir substancialmente a barreira de ativação da reação. Curiosamente, a velocidade de evolução de H_2 aumentou ao longo do tempo para ambas as amostras.

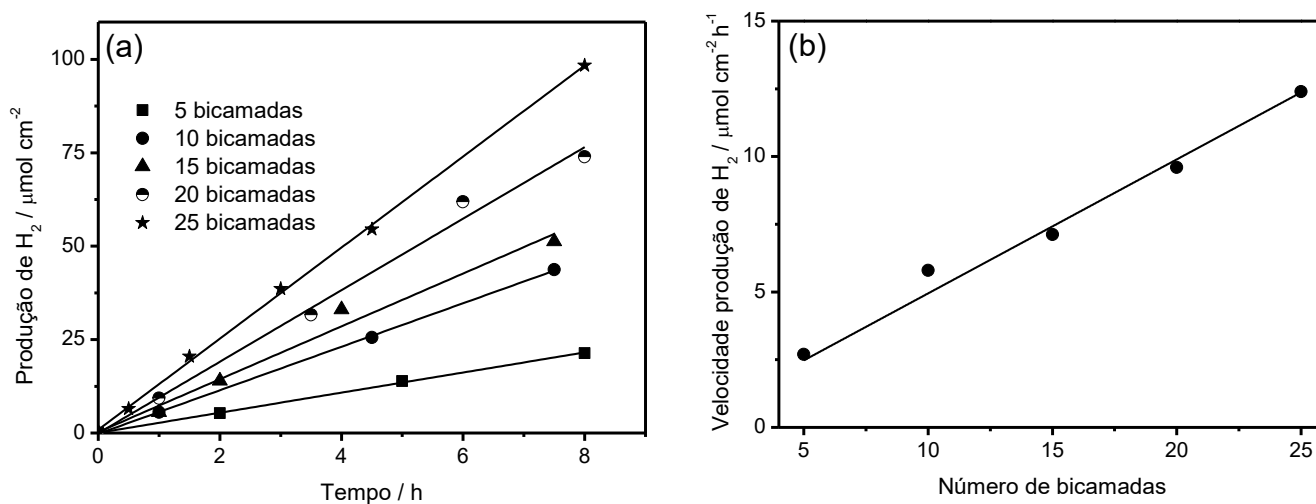
Figura 54 – Produção fotocatalítica de H_2 para os filmes de niobato e niobato com 1% Pt contendo 25 bicamadas.



FONTE: O autor, 2017.

Em seguida, devido ao melhor desempenho obtido para o filme de niobato com Pt em relação ao de niobato, foi investigada a influência do número de bicamadas na produção fotocatalítica de H_2 nos filmes de niobato com 1% de Pt (Figura 55).

Figura 55 – (a) Cálculo das velocidades e (b) comparação entre elas na produção de H_2 em função do número de bicamadas para os filmes de niobato com 1% Pt.

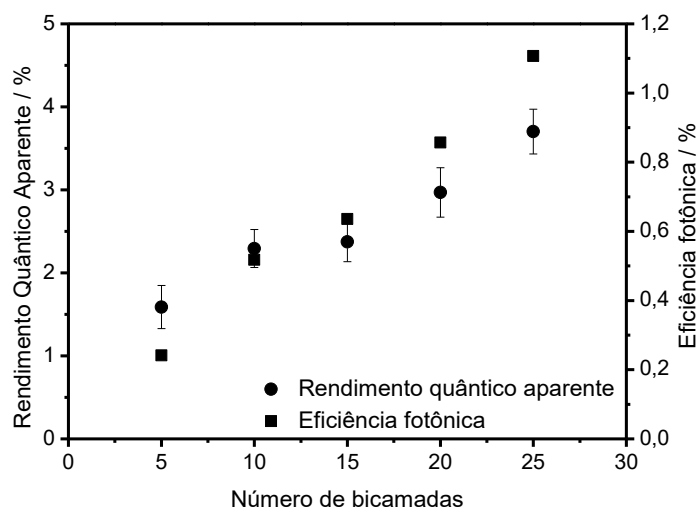


FONTE: O autor, 2017.

Na Figura 55 (a) foi comparada a produção de H₂ dos filmes de niobato com 1% Pt variando-se o número de bicamadas em 5, 10, 15, 20 e 25. Assim, houve o aumento na velocidade da produção de H₂ a partir do aumento na quantidade de bicamadas nos filmes. Conforme o gráfico da Figura 55 (b), a variação na velocidade de produção de H₂ foi de maneira linear, indicando que a imobilização do material na forma de filme não leva à perda de sítios ativos à medida que se aumenta o número de bicamadas. Os valores de velocidade e eficiência fotônica aumentaram de $v = 2,7 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $\xi = 0,2\%$ para o filme de 5 bicamadas até $v = 12,4 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $\xi = 1,2\%$ para o de 25 bicamadas. Tal aumento na velocidade e na eficiência fotônica era esperado já que o aumento no número de bicamadas corresponde em um aumento da quantidade de niobato, responsável pela absorção de luz e também de Pt, que atua como co-catalisador. Assim, para melhor investigar o papel das bicamadas no desempenho dos filmes, foi calculado o rendimento quântico aparente (AQE) a partir da equação 10, em que v é a velocidade de produção de H₂, I intensidade da luz irradiada e A é a absorbância dos filmes. Os valores de eficiência e de rendimento quântico calculados foram comparados no gráfico da Figura 56.

$$AQE(\%) = \frac{2v}{I(1-10^{-A})} \quad (10)$$

Figura 56 – Rendimento quântico aparente e eficiência fotônica em função do número de bicamadas para os filmes de niobato com 1% Pt.



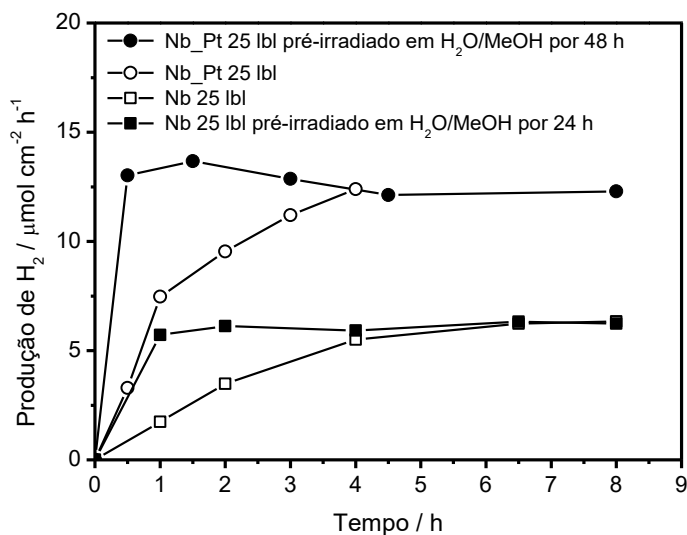
FONTE: O autor, 2017.

Por levar em consideração a intensidade da luz e a quantidade de fótons absorvidos pelo material, o rendimento quântico aparente é independente da quantidade de luz absorvida.

Deste modo, se esperava que os valores de AQE em função do número de bicamadas fossem próximos, entretanto, isso não foi observado conforme a Figura 56. Assim como a eficiência fotônica, os valores de AQE aumentaram à medida que o número de bicamadas aumentou de 5 para 25. Possivelmente, efeitos de espalhamento de luz influenciam a correta determinação do número de fótons absorvidos. Outra justificativa seria uma possível variação no teor de Pt nos filmes à medida que se aumentou o número de bicamadas depositadas. Esta última afirmativa foi observada também para os dados de fotocorrente, nos quais em filmes com 25 bicamadas, a fotocorrente foi menor do que aquela para o filme com 5 bicamadas (Figura 51).

A fim de investigar a razão pela qual a velocidade de produção de H_2 aumentou em função do tempo de irradiação, os filmes de niobato e niobato com 1% Pt de 25 bicamadas foram comparados antes e após 24 h de adsorção em solução de água e metanol conforme observado na Figura 57. Adicionalmente, o filme de niobato com Pt foi previamente irradiado por 48 h em solução de água e metanol.

Figura 57 – Produção fotocatalítica de H_2 para os filmes de niobato e niobato com 1% Pt antes e após pré-tratamento de irradiação em solução de água e metanol 20% (v/v).

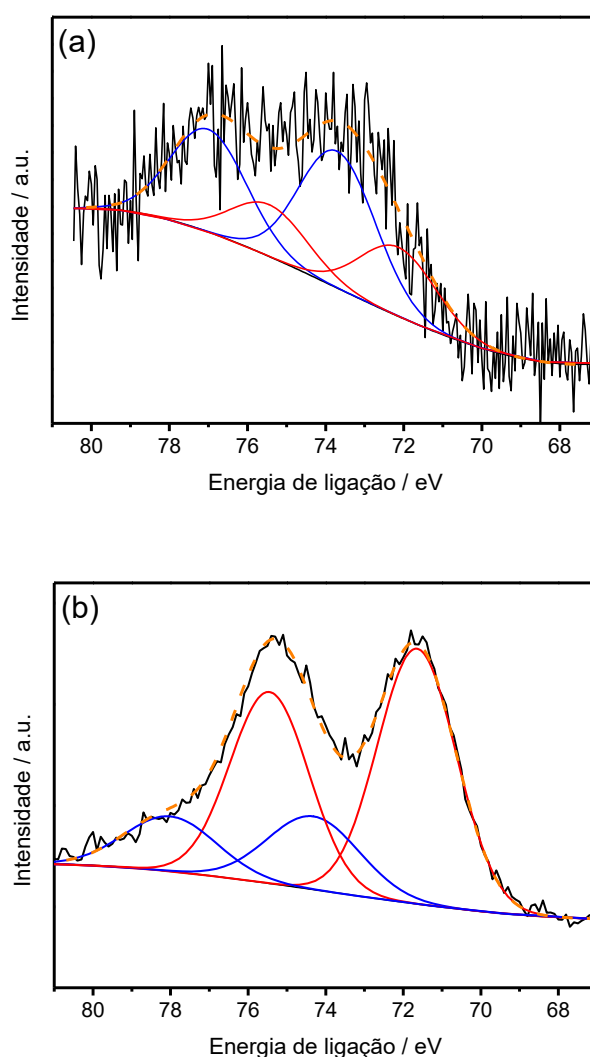


FONTE: O autor, 2017.

Para o filme contendo Pt, é possível observar que no ensaio em que foi realizado o pré-tratamento por 48 h não houve variações significativas na velocidade de produção de H_2 desde o início do ensaio fotocatalítico. Em contrapartida, naquele sem pré-tratamento, houve um aumento da velocidade de produção até que se alcançou o máximo de velocidade, a

mesma alcançada para o ensaio com pré-tratamento. Isso indica que as espécies de Pt foram reduzidas tanto durante o ensaio sem a pré irradiação, quanto pela irradiação prévia a qual permitiu reduzir íons de platina ainda oxidados a Pt(0). Tais observações foram investigadas por análises de XPS dos filmes de Pt antes e após exposição à luz UV-vis, Figura 58. Para o filme de niobato também foi observada uma diferença entre as velocidades durante o ensaio de produção de H₂ em relação ao pré-tratamento. Neste caso, como não há Pt a ser oxidada, provavelmente ocorreu um prévio equilíbrio de adsorção que gerou uma velocidade praticamente constante desde o início do ensaio para a amostra pré-tratada na solução de metanol e água.

Figura 58 - Espectro de XPS do filme de niobato com 1% Pt (a) antes e (b) após a irradiação sob luz UVvis em água e metanol 20% (v/v).



FONTE: O autor, 2017.

Pelos espectros da Figura 58, foi possível observar dois picos largos próximos a 76 eV e 73 eV que estão relacionados aos estados $Pt-4f_{5/2}$ e $Pt-4f_{7/2}$ das espécies de Pt para os filmes de niobato e Pt antes e após irradiação em luz UVvis. A partir da deconvolução desses picos, foram determinados 4 diferentes picos, em que cada dubleto corresponde a uma espécie de platina em um “ambiente químico” diferente. Para o filme não irradiado (Figura 58 (a)), o primeiro dubleto em 77,0 eV e 73,7 eV corresponde às espécies de platina oxidadas Pt(IV) ou Pt(II) nas formas PtO_2 e PtO , respectivamente. O segundo dubleto em 75,4 eV e 72,1 eV indica a presença da Pt(0). Em geral, os valores de energia de ligação para Pt(0) são próximos a 71-72 eV (NIST XPS Database, 2017). O deslocamento para valores de energia maiores é proveniente de uma menor densidade de carga nos átomos de platina relacionada à interação das partículas de Pt(0) com seu suporte, neste caso, os nanofios de niobato (SEN, GÖKAGAÇ, 2007). A partir dos valores de área dos picos, foi observado que a maior parte das espécies de Pt se encontravam oxidadas (66,5%) e uma pequena quantidade foi reduzida a Pt(0) (33,5%) a partir da sinterização a 500 °C por 30 min. Dessa forma, as velocidades de produção de H_2 continuam aumentando por mais de 8 h no filme não irradiado uma vez que parte dos elétrons fotogerados ainda são usados para reduzir a platina oxidada. Oshima e colaboradores estudaram a deposição de Pt no $KCa_2Nb_3O_{10}$ a partir de diferentes temperaturas sob fluxo de H_2 . A partir dos resultados de XPS, os autores observaram que a quantidade de platina reduzida a Pt(0) era dependente da temperatura aplicada. Em temperaturas abaixo de 200 °C, as espécies oxidadas de platina eram depositadas entre os espaços interlamelares do niobato de potássio. A platina foi então reduzida a partir de 300 °C, e foram observadas espécies de platina tanto reduzida quanto oxidada. Nesta mesma temperatura, porém sem o fluxo de H_2 , foram observadas apenas espécies de platina oxidada. Apenas nas temperaturas superiores a 400 °C sob fluxo de H_2 é que todas as espécies de Pt presente no niobato de cálcio estavam na forma Pt(0) (OSHIMA et al., 2016). Em contraste, para o filme de niobato e Pt após irradiação à luz UV-vis por 48 h (Figura 58 (b)), a maior parte da platina foi reduzida a Pt(0). A partir dos valores de área dos picos, foi observado que 75% das espécies de Pt foram reduzidas e 25% ainda permaneceram oxidadas. Essa maior quantidade de Pt reduzida após a irradiação da amostra possibilitou a observação de velocidade de produção fotocatalítica de H_2 constantes durante os ensaios.

5. CONCLUSÃO

O hexaniobato lamelar $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foi preparado via estado sólido e caracterizado por DRX, UV-vis, MEV e TGA. A esfoliação por TBAOH aumentou expressivamente sua área superficial ($130,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e resultou em um material com morfologia em tubos como observado nas imagens de TEM. No ensaio fotocatalítico para degradação de azul de metileno, foi obtido $\xi = 2,1\%$ para degradação total em comparação ao $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ não esfoliado que resultou em $\xi = 0,02\%$. Em contrapartida, na fotodegradação de metanol, o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresentou uma eficiência maior $\xi = 4,1\%$ em comparação à $\xi = 3,0\%$ para o Nb-esf. Tais observações indicaram que os mecanismos de fotodegradação para o metanol e o azul de metileno são diferentes, essencialmente devido à presença ou não de carga nas espécies, à diferente cristalinidade dos fotocatalisadores e a atuação de radicais fotogerados.

A adição de Pt não resultou em valores maiores de ξ na fotodegradação de azul de metileno para ambos os precursores estudados e métodos de preparação. Já para a fotodegradação do metanol, dentre as amostras contendo 1% Pt, Nb-esf/Pt(NH₃)₄ e Nb-esf/PtCl₆ apresentaram maiores eficiências que o Nb-esf, com $\xi = 3,9\%$ e $4,2\%$; respectivamente. Estudos de XPS revelaram que as espécies de Pt não foram reduzidas e se encontravam ainda oxidadas como PtO ou PtO₂ após os 60 min de ensaio. Em relação à produção de H₂, as amostras $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, Nb-esf/Pt(NH₃)₄ e Nb-TBA/PtCl₆ foram as que apresentaram produção fotocatalítica significativas, destacando-se Nb-esf/Pt(NH₃)₄ com $\xi = 0,2\%$.

A amostra Nb-esf/NP-Au 1:1 apresentou a maior eficiência fotônica ($\xi = 7,0\%$) para fotodegradação de metanol dentre todas as amostras estudadas. Entretanto, a produção de H₂ sofreu diminuição em sua velocidade de produção fotocatalítica a qual decaiu de $1,4 \mu\text{mol h}^{-1}$ para $0,5 \mu\text{mol h}^{-1}$ após as 6 h de experimento. Assim, pode ter ocorrido alguma modificação no fotocalisador ou uma diminuição da concentração de metanol com o tempo durante o ensaio que prejudicou a produção do H₂.

A metodologia *Layer-by-Layer* utilizando a suspensão de hexaniobato em TBAOH e a solução de polieletrólito PAH foi eficaz para produzir filmes fotocataliticamente ativos. Pelo espectro de UV-vis, foi possível observar a formação dos filmes à medida que se variou os números de bicamadas. As micrografias de MEV permitiram observar o enrolamento das lamelas de hexaniobato formando nanofios sobre a superfície do FTO e uma distribuição heterogênea do material em concordância com as imagens de AFM.

Em sequência, foi estudado o desempenho dos filmes na geração de fotocorrente em função do número de bicamadas. Foi observado que o aumento na quantidade de material aumentou a η_{LH} sem que a impedância dos filmes e consequentemente a η_{ct} fossem afetadas. Assim, a velocidade de transferência eletrônica na interface semicondutor/eletrólito foi independente do número de bicamadas. A presença de 20% de metanol no eletrólito aumentou significativamente a densidade de fotocorrente gerada devido ao menor potencial de oxidação do metanol e consequentemente uma maior η_{cs} . Para os filmes contendo 1% Pt foi obtida uma densidade de corrente menor devido à Pt funcionar como receptora de elétrons e assim, diminuir o fluxo de elétrons para o circuito externo.

A atividade fotocatalítica para fotodegradação de azul de metileno foi independente da presença de Pt, apresentou valor de eficiência fotônica próximo de $\xi = 0,1\%$ para ambos os filmes. Já para a produção fotocatalítica de H_2 , a presença de Pt no filme dobrou a eficiência fotônica de $\xi = 0,6\%$ para o filme de niobato em $\xi = 1,2\%$ para o filme de niobato com 1% Pt. Para este último, o aumento na quantidade de bicamadas nos filmes ocasionou um aumento na velocidade da produção de H_2 . A variação na velocidade de produção de H_2 foi de maneira linear, indicando que a imobilização do material na forma de filme não levou à perda de sítios ativos à medida que se aumenta o número de bicamadas.

A partir da análise de espectros de XPS dos filmes de Pt antes e após exposição à luz UV-vis, foi observado que a sinterização a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi capaz de reduzir pequena parte da platina (33,5%) em comparação à irradiação por 48h que reduziu 75% da platina a Pt(0). Essa maior quantidade de Pt reduzida após a irradiação da amostra permitiu alcançar a maior velocidade de produção fotocatalítica de H_2 de forma constante desde a primeira uma hora de ensaio fotocatalítico. Essa mesma velocidade foi alcançada para o filme sem prévia irradiação após 4 h de ensaio.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

O desenvolvimento deste trabalho permitiu visualizar e explorar o desempenho do hexaniobato de potássio em sua forma esfoliada para aplicações fotocatalíticas. Tal material se mostrou promissor tanto para a fotodegradação de compostos orgânicos (metanol e azul de metileno) como para a produção de H_2 . Assim, os resultados aqui obtidos possibilitaram novos questionamentos e investigações a fim de se alcançar melhores resultados fotocatalíticos. Um ponto a se observar é a redução da Pt nas amostras em pó antes dos ensaios fotocatalíticos, por fotodeposição e sinterização e comparação de tais metodologias. As amostras poderão ser analisadas por XPS para quantificação da Pt(0) em diferentes tempos de sinterização ou de irradiação.

Ainda são necessários estudos mais aprofundados em relação ao niobato combinado às nanopartículas de Au, como a proporção dos materiais e a produção de H_2 , principalmente utilizando irradiação visível. Assim como foi estudado para a amostra de niobato e platina, ainda é necessário o estudo e o desenvolvimento de filmes de ouro e niobato pela técnica *Layer-by-Layer* que não foi investigado neste trabalho. A propósito, tal técnica foi eficaz na construção de filmes de niobato e, devido sua versatilidade, pode ser empregada para construir filmes de niobato combinado a diferentes materiais. Como já foi dito, até então há poucos relatos na literatura sobre filmes de niobato para aplicações fotocatalíticas e, portanto, é um assunto novo e interessante a ser estudado, que poder gerar resultados promissores.

Outro ponto interessante a ser investigado é a utilização do niobato modificado via intercalação, já que este trabalho se concentrou na aplicação do niobato esfoliado. O niobato lamelar pode ser combinado a diferentes espécies por intercalação ou ainda, modificado superficialmente a fim de se comparar o efeito das diferentes formas de modificação na atividade fotocatalítica. Dentro desse contexto, estudos mais aprofundados em relação à dinâmica dos processos fotocatalíticos são fundamentais. O papel da morfologia e da modificação química nas reações de transferência eletrônica fotoinduzidas ainda precisa ser investigado para maior desenvolvimento e melhorias desses fotocatalisadores à base de nióbio. Assim, para o projeto de doutorado, pretende-se buscar uma parceria com a Universidade de Hannover *Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover* a qual poderá fornecer todo o suporte tecnológico e científico para as investigações propostas e proporcionar novos conhecimentos e ideias sobre a conversão de energia solar.

7. 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>
- ACAR, A. et al. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. **International Journal Of Energy Research**, v. 38, 1903–1920, 2014. <https://doi.org/10.1002/er.3211>
- ADIREDDY, S. et al. Peapod-Type Nanocomposites through the In Situ Growth of Gold Nanoparticles within Preformed Hexaniobate Nanoscrolls. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, 4614-4617, 2014. <https://doi.org/10.1002/anie.201310834>
- ALMEIDA, L. C. P. **Filmes finos multicamadas de polímeros condutores, nanotubos de carbono e fulerenos modificados para aplicação na conversão de energia solar**. 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- ALVARENGA, D. **Monopólio brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos**. G1 Economia e Negócios, 2013. Disponível em <http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>. Acesso em: 31 de março de 2017.
- AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, 311-330, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- AMÉRICA DO SOL. **Potencial solar no Brasil**. Disponível em: <http://americadosol.org/potencial-solar-no-brasil/>. Acesso em: 31 de março de 2017.
- AMGARTEN, D. R. **Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- BALZANI, V. et al. **Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications**. Wiley - VCH. Weinheim – Germany, 2014.
- BARR, T. L. **Modern ESCA: the principles and practice of x-ray photoelectron spectroscopy**. CRC Press, 1994.
- BARRETT, E. P. et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, 373-380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

- BAUR, E.; PERRET, A. Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd. **Helvetica Chimica Acta**, v. 7, 910-915, 1924. <https://doi.org/10.1002/hlca.192400701109>
- 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**. 2003. 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. <https://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>
- BRUNAUER, S. et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, 3-15, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, 2997-3027, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- 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>
- CUI, W. et al. Plasmonic Ag@AgCl-intercalated K₄Nb₆O₁₇ composite for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light. **Applied Surface Science**, v. 283, 820-827, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.025>
- DENG, Q. et al. Exploring optoelectronic properties and mechanisms of layered ferroelectric K₄Nb₆O₁₇ nanocrystalline films and nanolaminas. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1883, 1-13, 2017.

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

DJURISIC, A. B. et al. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. **Material Horizons**, v. 1, 400 – 410, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4mh00031e>

DOMEN, K. et al. Photodecomposition of Water and Hydrogen Evolution from Aqueous Methanol Solution over Novel Niobate Photocatalysts. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communication**, v. 4, 356-357, 1986a. <https://doi.org/10.1039/c39860000356>

DOMEN, K. et al. Novel Photocatalysts, Ion-exchanged $K_4Nb_6O_{17}$ with a Layer Structure. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communication**, v. 23, 1706-1707, 1986b. <https://doi.org/10.1039/c39860001706>

DOMEN, K. et al. Overall photodecomposition of water on a layered niobate catalyst. **Catalysis Today**, v. 8, 77-84, 1990. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87009-R](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87009-R)

DOMEN, K. et al. Ion Exchangeable Layered Niobates as Photocatalysts. **Res. Chem. Intermed.**, v. 20, n. 9, 895-908, 1994. <https://doi.org/10.1163/156856794X00270>

DUARTE, T. M. **Niobatos de Potássio a partir de precursores sintetizados pelo Método Solvothermal Assistido por Micro-ondas**. 2014. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014

FISHER, J. G. et al. Growth of potassium sodium niobate single crystal by solid state crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 303, 487-492, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.01.011>

FORMAL, F. L. et al. Passivating surface states on water splitting hematite photoanodes with alumina overlayers. **Chemical Science**, v. 2, 737-743, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0SC00578A>

FOX, M. A.; DULAY, T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, 1993. <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>

FRANÇA, M. D. et al. Efficient Mineralization of Paracetamol Using the Nanocomposite $TiO_2/Zn(II)$ Phthalocyanine as Photocatalyst. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 27, n. 6, 1094-1102, 2016. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160007>

FRENS, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. **Nature Physical Science**, v. 241, 20-22, 1973. <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>

FRIEHS, E. et al. Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 29, 1–28, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.09.001>

- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Eletrochemical 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: $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **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)
- GASPERIN, M.; BIHAN, M. T. Mecanisme d'hydratation des niobates alcalins lamellaires de formule $\text{A}_4\text{Nb}_4\text{O}_{17}$ (A = K, Rb, Cs). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 43, 346-353, 1982. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90251-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90251-1)
- GAYA, U. I. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. Springer, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>
- GRABAR, K. C. et al. Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 4, 735-743, 1995. <https://doi.org/10.1021/ac00100a008>
- GRATZEL, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. **Inorg. Chem.**, v. 44, 6841-6851, 2005. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>
- GREGG, S. J., SING, K. S. W., **Adsorption, Surface area and Porosity**. Academic Press, London, 1982.
- GUNJAKAR, J. et al. Mesoporous Layer-by-Layer Ordered Nanohybrids of Layered Double Hydroxide and Layered Metal Oxide: Highly Active Visible Light Photocatalysts with Improved Chemical Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, 14998-15007, 2011. <https://doi.org/10.1021/ja203388r>
- GUO, M. et al. In-situ synthesis of gold nanoparticles in nitrogen-doped titania nanosheets via layer-by-layer assembly method. **Thin Solid Film**, v. 520, 7066-7070, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.120>
- HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D. et al. Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities. **Energy & Environmental Science**, v. 2, 1231-1257, 2009. <https://doi.org/10.1039/b907933e>
- HONORIO, L. M. C. **$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro**. 2014. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.
- HOERTZ, P. G.; MALLOUK, T. E. Light-to-Chemical Energy Conversion in Lamellar Solids and Thin Films. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, 6828-6840, 2005. <https://doi.org/10.1021/ic050779j>
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, 69-96, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

- HU, C. et al. A comparison of H^+ -restacked nanosheets and nanoscrolls derived from $K_4Nb_6O_{17}$ for visible-light degradation of dyes. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, 136-144, 2014. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60128-5](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60128-5)
- HUANG, J. et al. Layer-by-Layer Assembly of TaO₃ Nanosheet/Polycation Composite Nanostructures: Multilayer Film, Hollow Sphere, and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution. **Chemistry of Materials**, v. 22, 2582-2587, 2010. <https://doi.org/10.1021/cm903733s>
- ISO International Organization For Standardization. ISO 10678: 2010 - Fine ceramics, advanced technical ceramics – determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. Geneva, Switzerland, 2010
- 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>
- IZAWA, K. et al. Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Oxide Nanosheets. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, 4645-4650, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp056210l>
- JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chem. Mater.**, v. 3, n. 1, 100-107, 1991. <https://doi.org/10.1021/cm00013a025>
- KANDIEL, T. A. et al. Mesoporous TiO₂ nanostructures: a route to minimize Pt loading on titania photocatalysts for hydrogen production. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, 20155–20161, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1cp22612f>
- KANNAN, N.; VAKEESAN, D. Solar energy for future world: - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, 1092–1105, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.022>
- KELLER, R. N. Tetrammineplatinum (II) chloride. In: FERNELIUS, W. C. et al. Inorganic Syntheses, v. 2. 1 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1946. p. 250.
- KOWALSKA, E. et al. Modification of Titanium Dioxide with Platinum Ions and Clusters: Application in Photocatalysis. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 4, 1124-1131, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp077466p>
- KONG, X.; HU, D.; et al. Transformation of potassium Lindquist hexaniobate to various potassium niobates: solvothermal synthesis and structural evolution mechanism. **Dalton transactions**, v. 42, n. 21, 7699–7709, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3dt00062a>
- KUBELKA, P. M., F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Zeitschrift für technische Physik**, v. 12, p. 9, 1931.
- KUDO, A. et al. Photocatalytic decomposition of water over NiO- $K_4Nb_6O_{17}$ Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 111, 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 $K_4Nb_6O_{17}$ Photocatalyst in the Decomposition of H_2O into H_2 and O_2 : Structure and Reaction Mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 120, 337-352, 1989. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90274-1)
- LI, Q. et al. Niobate nanoscroll composite with Fe_2O_3 particles under moderate conditions: assembly and application research. **New Journal of Chemistry**, v. 40, 136-143, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02120K>
- LIN, B. et al. Interstratified nanohybrid assembled by alternating cationic layered double hydroxide nanosheets and anionic layered titanate nanosheets with superior photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, 156-163, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.068>
- LIU, J. F.; LI, X. L.; et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. **Journal of crystal growth**, v. 247, 419–424, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02015-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02015-8)
- MACHADO, W. A. **Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO_2 , sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes**. 2016. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- 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>
- MATHAPA, B. G.; PAUNOV, V. N. Fabrication of novel cyclodextrin-polyallylamine hydrochloride co-polymeric microcapsules by templating oil-in-water emulsions. **Soft Matter**, v. 9, 4780–4788, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3sm27935a>
- MICHALSKA, D.; WYSOKINSKI, R. The prediction of Raman spectra of platinum (II) anticancer drugs by density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 403, 211-217, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.12.096>
- MILLS, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, 144-149, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.019>
- MOHAPATRA, L.; PARIDA, K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, 10744-10766, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6TA01668E>
- MOKHTARIMEHR, M.; TATARKOVA, S. A. Photocurrent transients of thin-film solar cells. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 34, n. 8, 1705-1712, 2017. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.001705>

- MONLLOR-SATOCA, D.; GÓMEZ, R. A photoelectrochemical and spectroscopic study of phenol and catechol oxidation on titanium dioxide nanoporous electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, 4661-4668, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.045>
- MORI, K. et al. Intercalation of Pt(II) Terpyridine Complexes into Layered $K_4Nb_6O_{17}$ and Visible-Light-Driven Photocatalytic Production of H_2 . **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, 18873-18877, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp3059799>
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 4^a ed. John Wiley & Sons - New York, 1963.
- NAKATO, T.; KASAI, T. Preparation of Au-loaded niobate nanosheets and their plasmon-driven photochemical reaction. **Materials Letters**, v. 65, 3402-3404, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.064>
- 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>
- NASH, T. The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction. **Biochemical Journal**, v. 55, 416-421, 1953. <https://doi.org/10.1042/bj0550416>
- NASSAU, K. Crystal Growth and Properties of Mica-Like Potassium Niobates. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, v. 116, n. 3, 348-353, 1969. <https://doi.org/10.1149/1.2411844>
- NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A fotoquímica no Brasil. **Química Nova**, v. 25, s. 1, 34-38, 2002.
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Disponível em <<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>> acesso em 17 de agosto de 2017.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>
- 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>
- OELGEMOLLER, M. Solar Photochemical Synthesis: From the Beginnings of Organic Photochemistry to the Solar Manufacturing of Commodity Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 116, 9664–9682, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00720>
- OLIVEIRA, K. M. et al. Aggregates of gold nanoparticles with complexes containing ruthenium as modifiers in carbon paste electrodes. **Polyhedron**, v. 50, 410–417, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.11.014>

- 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>
- OSHIMA, T. et al. Preparation of Pt-Intercalated $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ Nanosheets and Their Photocatalytic Activity for Overall Water Splitting. **ChemNanoMat**, v. 2, 748-755, 2016. <https://doi.org/10.1002/cnma.201600072>
- OSTERLOH, F. E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. **Chem. Mater.**, v. 20, 35-54, 2008. <https://doi.org/10.1021/cm7024203>
- 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>
- PATROCINIO, A. O. T. et al. Role of Polyelectrolyte for Layer-by-Layer Compact TiO_2 Films in Efficiency Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 41, 17954-17959, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp104751g>
- PATROCINIO, A. O. T. et al. Layer-by-Layer TiO_2/WO_3 thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. **Applied Materials and Interfaces**, v. 6, 16859-16866, 2014. <https://doi.org/10.1021/am504269a>
- PATROCINIO, A. O. T. et al. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO_2 nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **RSC Advances**, v. 5, 70536-70545, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>
- 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>
- PAULA, L. F. et al. New layer-by-layer $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ film as an effective underlayer in dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 4, 10310-10316, 2014a. <https://doi.org/10.1039/C4RA00058G>
- PAULA, L. F. **Síntese e caracterização de filmes de óxidos metálicos nanoparticulados para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSCs)**. 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014b.
- PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica de CO_2 para geração de produtos de alto teor energético**. 2011. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, 331–349, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; RÜTHER, R. Atlas Brasileiro de Energia Solar, São José dos Campos: INPE, 1 ed., 2006.

RAZA, W. et al.. Efficient visible light driven, mesoporous graphitic carbon nitride 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>

RENZ, C. Lichtreaktionen der oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. **Helvetica Chimica Acta**, v. 4, 961-968, 1921. <https://doi.org/10.1002/hlca.192100401101>

RICHARDSON, J. J. et al. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. **Science**, v. 348, aaa2491-1 – aaa2491-11, 2015.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of Photochemistry**, New age international (P) limited, 2 ed., 1978.

ROY, P. et al. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie**, v. 50, 2904-2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>

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>

SAKTHIVEL, S. et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 38, 3001-3008, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.046>

SANTOS, L. M. et al. Structural characterization of Ag-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **RSC Adv.**, v. 5, 103752- 103759, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA22647C>

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. et al. Photocatalytic Decomposition of Water over a Ni-Loaded Rb₄Nb₆O₁₇ catalyst. **Journal of Catalysis**, v 124, 541-547, 1990. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90200-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90200-4)

SAYAMA, K. et al. Photocatalytic Decomposition of Water over Platinum-Intercalated K₄Nb₆O₁₇. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 3, 1345-1348, 1991. <https://doi.org/10.1021/j100156a058>

SAYAMA, K. et al. 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, 125-135, 1998. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00202-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00202-0)

SEN, F.; GÖKAGAÇ, G. Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS Study on These. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 15, 5715-5720, 2007. <https://doi.org/10.1021/jp068381b>

SHAJIRA, P. S. et al. Sunlight assisted photodegradation by tin oxide quantum dots. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, 244-252, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.09.003>

SONG et al. Making solar fuels by artificial photosynthesis. **Pure Appl. Chem.**, v. 83, n. 4, 749-768, 2011. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-10-11-09>

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

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

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>

SHIMADZU CORPORATION. Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra. **Spectrophotometric Analysis**, n. A428. Disponível <<http://www.ssi.shimadzu.com/search/searchresults.cfm?searchitem=uv>> acesso em 10 de agosto de 2017.

SILVA, C. H. B. et al. Hybrid materials of polyaniline and acidic hexaniobate nanoscrolls: high polaron formation and improved thermal properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, 8205-8214, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4TA00737A>

SILVA, C. H. B. Caracterização espectroscópica de materiais híbridos de polianilina e hexaniobato preparados por diferentes rotas. 2013. 329 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

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>

SILVA, H. et al. Novel Platinum(II) Complexes of Long Chain Aliphatic Diamine Ligands with Oxalato as the Leaving Group. Comparative Cytotoxic Activity Relative to Chloride Precursors. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 10, 1961-1967, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010001000023>

SILVA, T. A. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO₂ modificado com nitrogênio e prata**. 2015. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a ed. John Wiley & Sons – New York, 2005.

SRIVASTAVA, S.; KOTOV, N. Composite Layer-by-Layer (LBL) assembly with inorganic nanoparticles and nanowires. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, 1831-1841, 2008. <https://doi.org/10.1021/ar8001377>

SUBRAMANIAN, V. et al. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, 4943-4950, 2004. <https://doi.org/10.1021/ja0315199>

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)

TAUC, J. et al. Optical Properties and Electronic Structure of Germanium. **Phys. Stat. Sol.**, v. 15, 627-637, 1966. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

TAUCHERT, E.; ZAMORA, P. P.; Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 9, n. 3, 197-201, 2004. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522004000300005>

TEXEIRA-NETO et al. A hybrid material assembled by anthocyanins from açai fruit intercalated between niobium lamellar oxide. **Dalton Trans.**, v. 21, 4136–4145, 2009. <https://doi.org/10.1039/b820610d>

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>

TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry university**, Science Books, 1 ed., California, 1991.

XIAO, F. X. et al. Layer-by-layer assembly of versatile nanoarchitectures with diverse dimensionality: a new perspective for rational construction of multilayer assemblies. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, 3088--3121, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5CS00781J>

XU, P. et al. Flat-Band Potentials of Molecularly Thin Metal Oxide Nanosheets. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 18, 11539-11547, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02901>

YAN, G. et al. Coupling with a narrow-band-gap semiconductor for the enhancement of visible-light photocatalytic activity: preparation of Bi₂O_xS_{3-x}/Nb₆O₁₇ and application to the degradation of methyl orange. **Dalton Transactions**, v. 45, 13944-13950, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6DT02338J>

- YANG, J. et al. Roles of cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, 1900–1909, 2013. <https://doi.org/10.1021/ar300227e>
- WANG, D. et al. Proton-Promoted Electron Transfer in Photocatalysis: Key Step for Photocatalytic Hydrogen Evolution on Metal/Titania Composites. **ACS Catalysis**, v. 7, 2744–2752. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00225>
- ZACHÄUS, C. et al. Photocurrent of BiVO₄ is limited by surface recombination, not surface catalysis. **Chemical Science**, v. 8, 3712–3719, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7SC00363C>
- ZHANG, G. 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, 1471–1474, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.095>
- ZHANG, H. et al. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, 5089–5121, 2009. <https://doi.org/10.1039/b821991e>
- ZHANG, J. et al. Revisiting one-dimensional TiO₂ based hybrid heterostructures for heterogeneous photocatalysis: a critical review. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, 231–250, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6QM00141F>
- ZHANG, L. et al. Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: models and reality. **Energy and Environmental Science**, v. 5, 7491–7507, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ee03390a>
- ZHANG, O. et al. Electrochemical and photoelectrochemical characteristics of TiNbO₅ nanosheet electrode. **Electrochimica Acta**, v. 81, 74–82, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.085>
- ZHANG, Y. et al. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. **RSC Advances**, v. 5, 79479–79510, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA11298B>
- ZHOU, C.; CHEN, G.; WANG, Q. High photocatalytic activity of porous K₄Nb₆O₁₇ microsphere with large surface area prepared by homogeneous precipitation using urea. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 339, 37–42, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.02.009>