



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

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-  
QUÍMICAS E NO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Marlete Aparecida de Souza

Uberlândia, MG  
Setembro, 2023

Marlete Aparecida de Souza

**Influência do Método de Síntese nas Propriedades Físico-Químicas e no Desempenho  
Fotocatalítico do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, na área de concentração Físico-Química, para à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes

Uberlândia, MG

Setembro, 2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S729 Souza, Marlete Aparecida de, 1971-  
2023 Influência do Método de Síntese nas Propriedades  
Físico-Químicas e no Desempenho Fotocatalítico do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
[recurso eletrônico] / Marlete Aparecida de Souza. -  
2023.

Orientador: Osmando Ferreira Lopes.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Uberlândia, Pós-graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.239>  
Inclui bibliografia.

1. Química. I. Lopes, Osmando Ferreira, 1989-,  
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-  
graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 367, PPGQUI				
Data:	Vinte e nove de março de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:00
Matrícula do Discente:	12112QMI017				
Nome do Discente:	Marlete Aparecida de Souza				
Título do Trabalho:	“Influência do Método de Síntese nas Propriedades Físico-Químicas e no Desempenho Fotocatalítico do Nb2O5”				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	“Desenvolvimento de Semicondutores com Potencial de Aplicação em Processos Fotocatalíticos/Eletrocatalíticos: Oxidação de Poluentes Orgânicos e Redução de CO2”				

Reuniu-se, presencialmente na Sala de Reuniões do IQ (BLOCO 1D), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Ricardo Francisco Brocenschi, da Universidade Federal de Uberlândia; Gelson Tiago dos Santos, da Universidade Federal de São Carlos e Osmando Ferreira Lopes, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Osmando Ferreira Lopes, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/03/2023, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Francisco Brocenschi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/03/2023, às 18:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva, Usuário Externo**, em 29/03/2023, às 18:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4326870** e o código CRC **E000CA61**.

Oh! quão bom e quão suave é que os irmãos vivam em união.

É como o óleo precioso sobre a cabeça, que desce sobre a barba, a barba de Arão, e que desce à orla das suas vestes.

Como o orvalho de Hermom, e como o que desce sobre os montes de Sião, porque ali o Senhor ordena a bênção e a vida para sempre. Salmos 133:1-3

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pela força, coragem e humildade concedida.

À minha família pelo esforço e criação

## **Agradecimentos**

O presente trabalho de mestrado não poderia ser concluído sem o precioso apoio de várias pessoas riquíssimas de conhecimento e inteligência. Todos dispostos a repartir o pedaço de pão que adquiriu com paciência e persistência. Agradeço, primeiramente a Deus Pai que já não me recordo quantas vezes chamei por ti todo este tempo. Clamei Teu nome de várias formas, cada dia de uma maneira.... E Tu, ali, comigo. Companheiro, amigo e pai fiel, sempre estendendo suas poderosas mãos nas horas aflitas, e momentos difíceis. Encorajando para a batalha. Sorrindo junto comigo nas vitórias. Provendo saúde, paz e sabedoria. Senhor, já nem me lembro quantos foram os momentos alegre e triste, que sorriu ou entristeceu comigo. Poucos ou muitos, foram sempre intensos. Tu me mostravas portas abertas, caminhos múltiplos, soluções ilimitadas e iluminadas! Sentia a cada esforço, tua retribuição e benção. Senhor, me falha a mente ao relembrar o quanto tenho a agradecer. Mas, me é claro e transparente, tua importância até aqui e ao longo do meu caminhar. Elevo agora todo o meu ser para Te louvar, para bendizer, quem com certeza esteve a cada instante com uma palavra amiga ao meu lado dizendo: “Filha, segue em frente, você vai vencer!”. O Senhor é digno de toda honra e toda a Glória, para sempre. Gratidão. Amor incondicional. Amém.

À minha família pelas orações.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes, pela grande ajuda nas minhas tantas dificuldades e por ser um professor amigo.

Ao Me. Higor O. Alves e ao Prof. Antônio O. T. Patrocínio pelo auxílio nas medidas de produção de H<sub>2</sub>.

Toda a equipe do laboratório LAFOT, pela oportunidade e confiança em relação a minha pessoa. Saibam que o segredo maior deste mundo é o dar sem esperar nada em troca.

Aos membros da minha banca de qualificação e de defesa, Dr. Gelson Silva, Prof. André Esteves e Prof. Ricardo Brocenschi pelas contribuições e questionamentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade que me foi dada para realizar o mestrado.

## Sumário

1)	INTRODUÇÃO.....	14
1.1)	Motivação.....	14
1.2)	Poluentes orgânicos de interesse ambiental .....	17
1.3)	Métodos de tratamento de água e efluentes.....	19
1.3.1)	Processos Físicos.....	20
1.3.2)	Tratamento Biológico.....	21
1.3.3)	Processos Químicos.....	22
1.3.4)	Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	22
1.4)	Fotocatálise heterogênea .....	24
1.4.1)	Principais semicondutores empregados na Fotocatálise Heterogênea .....	27
1.4.2)	Utilização de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> como alternativa aos fotocatalisadores convencionais .....	29
1.4.3)	Síntese hidrotérmica.....	36
2)	OBJETIVOS.....	38
2.1)	Objetivo Geral .....	38
2.2)	Objetivos específicos.....	38
3)	METODOLOGIA .....	39
3.1)	Síntese dos Materiais.....	39
3.2)	Métodos de caracterização dos materiais .....	39
3.3)	Ensaio fotodegradação e adsorção de poluentes orgânicos .....	40
3.4)	Ensaio fotocatalítico de produção de H <sub>2</sub> .....	41
4)	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1)	Caracterização microestrutural das amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	43

4.2)	Avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	52
5)	CONCLUSÕES.....	60
6)	REFERÊNCIAS.....	61



## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Estrutura molecular dos corantes a) RodB e b) AM.....	18
<b>Figura 2:</b> Estrutura molecular do fármaco Amilorida. ....	19
<b>Figura 3:</b> Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais .....	20
<b>Figura 4:</b> Processos fundamentais de ativação, recombinação e migração dos portadores de carga em semicondutores. (I) Ativação do semicondutor pela absorção de um fóton, formação de elétrons e buracos fotogerados; (II) Reação de redução conduzida por um elétron da banda de condução; (III) Reação de oxidação conduzida por um buraco na banda de valência; (VI) Recombinação dos portadores de carga e liberação de calor ou luz. ....	26
<b>Figura 5:</b> Energia de band gap e os potenciais de redução das bandas de valência e condução dos principais semicondutores comparado ao Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	29
<b>Figura 6:</b> a) Esquema da estratégia de modificação do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com espécies de Pt com diferentes estados de oxidação sobre para controlar os principais produtos na redução fotocatalítica de fenilacetileno. b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Pt.....	30
<b>Figura 7:</b> Curva da cinética de fotodegradação do corante Rodamina B catalisado pelas amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Fe sob radiação UV.....	32
<b>Figura 8:</b> Esquema do método de síntese das heteroestruturas de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /C/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -QD ...	33
<b>Figura 9:</b> Ilustração esquemática para a síntese de microesferas Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> dopadas com gradiente de concentração de átomos de nitrogênio.....	34
<b>Figura 10:</b> Proposta de mecanismo reacional para a fotooxidação aeróbica seletiva de benzilamina por fotocatalise utilizando o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> modificado com corante como catalisador e na presença da molécula de N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) que atua como mediadora das reações de oxirredução. ....	35
<b>Figura 11:</b> Padrão de difração de raios-X para as amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizadas por diferentes métodos de síntese e utilizando como precursor: a) complexo amoniacal de nióbio, onde * é referente a fase Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O (óxido de nióbio hidratado) e os picos indexados são referentes a fase do TT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , JCPDS: 28-317; b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, onde ° e x representa a fases cristalinas T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , respectivamente. ....	44

<b>Figura 12:</b> Espectros de infravermelho das amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidas por diferentes métodos de síntese e empregando diferentes precursores. ....	46
<b>Figura 13:</b> Espectroscopia de espalhamento Raman das amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidas por diferentes métodos de síntese e empregando diferentes precursores. ....	47
<b>Figura 14:</b> Espectroscopia de reflectância difusa das amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidas por diferentes métodos de síntese e empregando diferentes precursores. ....	48
<b>Figura 15:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.H, b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.C, c) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> C.H e d) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial. ....	50
<b>Figura 16:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) e b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.H, c) e d) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> C.H. ....	51
<b>Figura 17:</b> a) Cinética de fotodegradação do corante Rodamina B (5 mg/L) catalisado pelas amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sob radiação ultravioleta. b) Gráfico com os dados obtidos ao se aplicar Cinética de segunda-ordem aplica. ....	53
<b>Figura 18:</b> Cinética de fotodegradação do fármaco amilorida (10 mg/L) catalisado pelas amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sob radiação ultravioleta. ....	56
<b>Figura 19:</b> a) Cinética de fotodegradação do corante RodB (5 mg.L <sup>-1</sup> ) catalisado pela amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.H na presença 1-butanol (100 μmol.L <sup>-1</sup> ), EDTA e benzoquinona (50 μmol.L <sup>-1</sup> ). ....	57
<b>Figura 20:</b> Cinética da produção de H <sub>2</sub> sob irradiação UV-vis, utilizando uma solução aquosa de metanol com reagente de sacrifício (20% v/v) e a amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.H pura e modificada com Pt como fotocatalisador. ....	59

## Resumo

A geração de efluentes (industriais, domésticos e agrícolas) e a queima de combustíveis fósseis que liberam grandes quantidades de gases intensificadores do efeito estufa tem causado sérios problemas ambientais. É importante desenvolver estratégias para degradação de poluentes orgânicos e produção de combustíveis renováveis como o gás hidrogênio ( $H_2$ ). Neste sentido, a utilização do  $Nb_2O_5$  na fotocatalise heterogênea destaca-se devido ao seu enorme potencial em promover tanto a completa oxidação dos poluentes, quanto a possibilidade da conversão de energia solar em combustíveis. No entanto, até o momento o  $Nb_2O_5$  foi pouco explorado para essas aplicações. Portanto, este trabalho teve como principal objetivo comparar dois métodos de síntese (hidrotérmico e calcinação direta) e dois precursores de nióbio (Nb) na síntese do  $Nb_2O_5$ . O estudo dos materiais por difração de raios-X e Espectroscopia Raman demonstrou que tanto o método de síntese quanto o precursor de Nb tiveram impacto nas propriedades estruturais dos catalisadores. A utilização do oxalato amoniacal de nióbio como precursor pelos métodos hidrotérmicos e a calcinação a  $600^\circ C$  resultou na formação das fases cristalinas, pseudo-hexagonal e ortorrômbica, respectivamente. Por outro lado, o método hidrotérmico não causou mudanças estruturais quando utilizado como precursor o  $Nb_2O_5$  comercial. Todos os materiais apresentaram *band gap* aproximadamente de 3,2 eV. As imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão demonstraram que a síntese hidrotérmica utilizando o precursor amoniacal de Nb resultou em materiais com morfologia mais homogênea e com menores tamanho de partícula ( $\sim 40$  nm). Todos os materiais foram ativos na degradação do corante Rodamina B e do fármaco Amilorida. A amostra de  $Nb_2O_5$  obtida pelo método hidrotérmico foi a mais ativa para degradação dos poluentes, provavelmente devido a sua maior área superficial específica e menor tamanho de partícula. Esta amostra também foi fotoativa na produção de  $H_2$ , a decoração desta com nanopartículas de Pt aumentou o seu desempenho nesta reação. Este trabalho descreve o efeito dos parâmetros de síntese do  $Nb_2O_5$  nas suas propriedades fotocatalíticas e demonstra que este é um material versátil para aplicações fotocatalíticas.

**Palavras-Chave:** Óxido de nióbio; Método hidrotérmico; poluentes orgânicos; *water-splitting*

## ***Abstract***

Population growth and economic expansion have led to significant environmental challenges stemming from the emission of various effluents (industrial, domestic, and agricultural) and the combustion of fossil fuels, resulting in the release of substantial quantities of greenhouse gases. It is imperative to develop strategies for the degradation of organic and fostering the production of renewable fuels, such as green hydrogen (H<sub>2</sub>). In this context, the application of the semiconductor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in heterogeneous photocatalysis has garnered attention due to its potential for facilitating both the oxidation of organic pollutants through radical species and the generation of fuels via solar irradiation. However, to date, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> remains relatively underexplored for this purpose. Consequently, the primary aim of this study was to compare two synthesis techniques (hydrothermal and direct calcination) and two niobium (Nb) precursors to produce Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The materials evaluation using X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy revealed that both the synthesis method and the Nb precursor had an impact on the structural characteristics of the catalysts. Specifically, the use of the ammonium niobium oxalate as precursor in conjunction with the hydrothermal method and calcination at 600°C resulted in the formation of crystalline phases with pseudohexagonal and orthorhombic structures, respectively. Conversely, the hydrothermal method did not induce structural alterations in the commercially available Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In all cases, the materials exhibited a comparable band gap of approximately 3.2 eV. Scanning electron microscopy images exhibited that the hydrothermal synthesis employing the Nb complex yielded materials with a more uniform morphology and smaller particle size, approximately 40 nm. All synthesized materials demonstrated activity in the degradation of the Rhodamine B dye and the Amiloride drug. Notably, the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample produced via the hydrothermal method exhibited superior degradation performance, attributed to its larger specific surface area. Additionally, the introduction of Pt nanoparticles enhanced the catalytic reaction's efficiency. Consequently, this study elucidates the influence of various Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> synthesis parameters on its photocatalytic properties and underscores its versatility as a promising material for diverse photocatalytic applications.

**Keywords:** Niobium oxide; Hydrothermal method; organic pollutants; water splitting

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AML- Amilorida

AM - Azul de metileno

BC- Banda de condução

BV- Banda de valência

CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DRS - Espectroscopia de reflectância difusa

DRX - Difractometria de raios-X

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

OPM – Método de oxidação por peróxido do inglês “*Oxidant peroxo method*”

RodB - Rodamina B

SC - Semicondutor

UV- Vis - Ultravioleta- Visível

ONU- Organizações das Nações Unidas

ODS- Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

TiO<sub>2</sub>- Dióxido de Titânio

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- Pentóxido de Nióbio

NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> – Oxalato Amoniacal de Nióbio

## **1) INTRODUÇÃO**

### **1.1) Motivação**

A água é um bem essencial para a humanidade, sabe-se que apenas 1% de toda a água no planeta terra está disponível para o consumo, pois cerca de 97% estão nos mares e oceanos e aproximadamente 2% estão nas geleiras (em estado sólido). A contaminação da água disponível para o consumo devido ao descarte indevido de efluentes originados de diversas atividades antrópicas, tais como, efluentes doméstico, industrial e agrícola tem agravado dramaticamente este quadro (SHARMA *et al.*, 2019; YOU *et al.*, 2019). De acordo com o relatório do Programa Conjunto de Monitoramento da OMS e do UNICEF, estima-se que cerca de 2,2 bilhões de pessoas ainda não têm acesso à água potável e espera-se que a disparidade na demanda e disponibilidade de água potável continue a piorar nos próximos anos (UNICEF & WHO, 2019).

A relevância deste tópico de pesquisa pode ser verificada pelos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) elaborados pela Organização das Nações Unidas (ONU) em 2015; Tais como, Objetivo 6: Água potável e saneamento, garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos; Objetivo 14: Vida na água, conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU), 2015). Desta forma, a busca por métodos ecologicamente corretos para tratar a água poluída e permitir a sua reutilização tem sido o objetivo de intensa pesquisa ao redor do mundo (ANDREOZZI *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2022).

O Brasil é um país tropical, detentor da maior descarga de água doce distribuída numa rede hidrográfica, superficial e subterrânea, a abundância desta água doce é um suporte ao desenvolvimento de um dos maiores potenciais de biodiversidade da terra e produção de biomassa, natural e cultivada. As características potenciais de água doce brasileira devem ser vistas com inestimável importância, devido fator competitivo fundamental ao desenvolvimento socioeconômico sustentado. Apesar da grande disponibilidade de água

doce no Brasil em comparação com outros países, a distribuição deste recurso não é homogênea, um exemplo é o semiárido brasileiro que sofre com falta de água durante boa parte do ano. Adicionalmente, os grandes centros urbanos sofrem com a contaminação dos recursos hídricos devido ao descarte inadequado de efluentes industriais e doméstico. Portanto, é essencial o desenvolvimento de estratégias para tratamento de água que possibilite o seu reuso (TELES; COSTA, 2010).

Por outro lado, o aumento da demanda energética e conseqüentemente a intensificação do efeito estufa é também uma grande preocupação mundial do ponto de vista ambiental e energético. Atualmente, os combustíveis e o fornecimento de eletricidade ainda dependem fortemente de fontes não renováveis. Este cenário pode desencadear sérios problemas para as gerações atuais e futuras, como intensificação da poluição do ar em grandes centros urbanos e também mudanças climáticas decorrentes do efeito estufa. Neste sentido, destaca-se também os problemas ambientais devido à intensificação do efeito estufa relacionados a queima de combustíveis fósseis (LEWIS; NOCERA, 2006; NOCERA, 2017).

Diante dessa questão, o desenvolvimento de métodos para obtenção de água e energia de forma limpa e sustentável torna-se imperativo. A energia solar que atinge a superfície da terra é muito mais que suficiente para suprir todas as necessidades energéticas da sociedade, mas o desafio está no desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para seu aproveitamento, armazenamento e utilização (STOLARCZYK *et al.*, 2018). Considerando a natureza intermitente da energia solar, é necessário realizar a conversão da energia solar em energia química facilmente armazenável ou em combustível solar. Entre os potenciais combustíveis solares, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) gerado a partir da quebra da molécula de água (*water splitting*) tem recebido atenção como o combustível mais promissor, especialmente para abastecer veículos movidos a células de combustível.

O hidrogênio tem energia específica mais alta (141,9 MJ.kg<sup>-1</sup>) do que a maioria dos combustíveis fósseis convencionais (metano 55,5 MJ.kg<sup>-1</sup>, gasolina 47,5 MJ.kg<sup>-1</sup>, diesel 44,8 MJ.kg<sup>-1</sup> e metanol 20,0 MJ.kg<sup>-1</sup>), e queima com produção de H<sub>2</sub>O e zero emissão de poluentes (KIM *et al.*, 2019). Portanto, uma estratégia promissora para a produção de H<sub>2</sub> a partir da quebra de molécula da água é por meio da fotocatalise heterogênea, de modo a converter a energia solar em energia química na forma de um combustível solar.

Apesar dos relevantes avanços alcançados nos últimos anos na área de fotocatalise heterogênea aplicado na degradação de poluentes orgânicos e na produção de H<sub>2</sub> por meio da quebra da molécula de água, estes processos ainda não alcançaram uma eficiência (atividade e estabilidade) suficiente para ser aplicado comercialmente. O principal obstáculo para baixa eficiência do processo está diretamente relacionado às limitações do semicondutor empregado no processo, tais como, alta taxa de recombinação dos portadores de carga, baixa estabilidade, posições das bandas de valência e condução inadequadas, baixa área superficial específica e outras características físico-químicas do material.

O TiO<sub>2</sub> é o material mais largamente empregado como fotocatalisador e com os melhores resultados para estas reações, uma busca na base de dados *Web of Science* (*photocatalysis AND TiO<sub>2</sub>*) demonstra que nos últimos 12 anos foram publicados mais de 26 mil artigos neste tópico, o que demonstra a relevância desta área de pesquisa. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um semicondutor com propriedades eletrônicas (posição das bandas de valência e condução e tempo dos portadores de carga) que se assemelham ao TiO<sub>2</sub>, destaca-se ainda a sua alta acidez superficial e alta área superficial específica. Apesar disto, a busca na base de dados *Web of Science* alterando apenas TiO<sub>2</sub> por Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*photocatalysis AND Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*), mostra que no período de 2010 a 2022 foram publicados apenas 126 artigos que estudam o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotocatalisador aplicado à estas reações. Portanto, apesar do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentar um grande potencial para ser aplicado como fotocatalisador nas reações de fotodegradação de poluentes orgânicos e na produção de H<sub>2</sub>, fica claro que o estudo das propriedades fotocatalíticas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tem sido negligenciado.

Adicionalmente, o Brasil detém aproximadamente 98% das reservas mundiais de nióbio em operação no mundo, dominando 82% do mercado global (LOPES, O. F. *et al.*, 2015). Desse total, 75% está concentrado na cidade de Araxá (MG), que faz parte da mesorregião do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba. No entanto, o Nióbio é exportado principalmente na forma de uma liga metálica com ferro, uma *comodities* que apresenta baixo valor agregado. Portanto, é necessário o desenvolvimento de materiais funcionais baseados em nióbio com o objetivo de agregar valor aos seus produtos.



## 1.2) Poluentes orgânicos de interesse ambiental

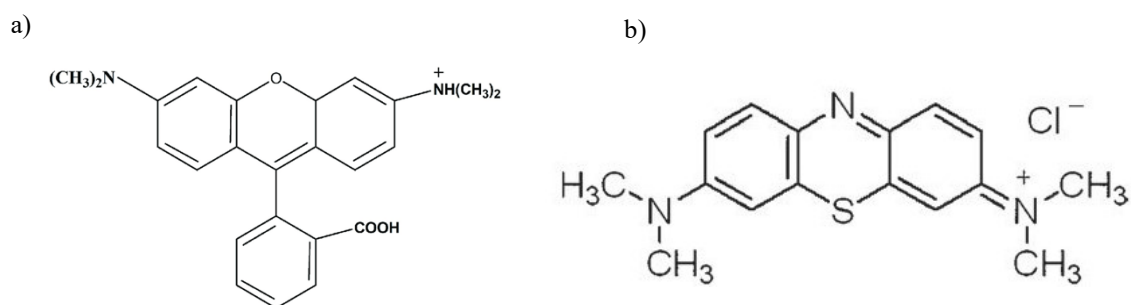
A quantidade de resíduos/efluentes lançados no meio aquático aumentou significativamente nas últimas décadas. A indústria têxtil, o esgoto doméstico e os efluentes gerados pelo agronegócio são os setores que mais contribuem para a poluição das águas (BONDARDE *et al.*, 2022). O setor têxtil é responsável pelo descarte de grandes quantidades de resíduos no ambiente, pois é um dos maiores consumidores de água em seus processos produtivos (80-100 m<sup>3</sup>/ton de tecido acabado) (AIT AHSAINI *et al.*, 2018; HANAFI; SAPAWE, 2020). A presença de corantes nas águas residuais, bem como fragmentos destas moléculas, mesmo em baixas concentrações, representa um grave problema ambiental e de saúde pública. Os corantes apresentam alta solubilidade em água e dificultam sua remoção por procedimentos convencionais (HASANPOUR; HATAMI, 2020).

Dentre as moléculas usadas na indústria têxtil podemos citar os corantes Rodamina B (RodB) e o Azul de Metileno (AM). O corante RodB (**Figura 1a**) é um corante catiônico que apresenta a fórmula molecular: C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e massa molar de 479,02 g/mol; este pertence à família das fluoronas, derivado do xanteno, com uma estrutura em forma de anel tricíclico. O corante RodB é usada em larga escala na indústria têxtil, no tingimento de algodão, seda e lã, é utilizada na produção de cartuchos de tintas. Este é um reagente não volátil, tóxico a saúde humana e ao meio ambiente, pode provocar irritação na pele, olhos e no sistema respiratório (BUENO *et al.*, 2019).

AM é um corante catiônico com o nome químico cloreto de tetrametilitionina, pertence a uma classe de compostos conhecidos como fenotiazinas, com fórmula molecular: C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>S e massa molar 319,85 g/mol (**Figura 1b**). É solúvel em água e também pode se dissolver em solventes orgânicos (OUASFI; SABBAR; KHAMLICHE, 2022). O azul de metileno pode ter vários efeitos nocivos. Na inalação, pode causar curtos períodos de respiração rápida ou difícil, enquanto a ingestão pela boca produz uma sensação de queimação e pode causar náuseas, vômitos, diarreia e gastrite. Grandes doses acidentais causam dor abdominal e torácica, cefaléia intensa, sudorese profusa, confusão mental, micção dolorosa e metemoglobinemia (AIT AHSAINI *et al.*, 2018).

Estes inconvenientes justificam a importância de se estudar a remoção desses corantes dos efluentes, mas o fácil monitoramento espectrofotométrico também foi um dos motivos para o seu uso na avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas. Além disso, a via de fotodegradação de ambos os corantes tem sido relatada na literatura, incluindo a caracterização de subprodutos (LIANG *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2009).

**Figura 1:** Estrutura molecular dos corantes a) RodB e b) AM.

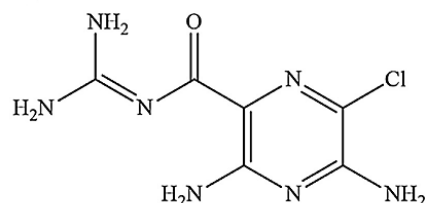


Além da indústria têxtil, os efluentes contendo fármacos merecem destaque devido ao seu potencial danoso à saúde humana e ao meio ambiente. Uma grande quantidade de fármacos de diferentes classes é consumida anualmente em todo o mundo. Estes compostos farmacêuticos incluem antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, drogas contraceptivas e outros mais. Depois do uso, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados na urina e fezes, e subsequentemente entram nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente (MELO *et al.*, 2009; MOREIRA *et al.*, 2019; PANIAGUA *et al.*, 2020). No entanto, os tratamentos comumente empregados em ETEs não são eficientes para promover a sua completa remoção dos efluentes (MOREIRA *et al.*, 2019; PANIAGUA *et al.*, 2020).

Portanto, a ocorrência de fármacos no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública. Os efeitos adversos causados por compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, distúrbios endócrinos (MELO *et al.*, 2009).

Dentre os fármacos, destaca-se a amilorida que apresenta a fórmula molecular  $C_6H_8ClN_7O$  e massa molar  $229,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (**Figura 2**). Este é um agente diurético que é usado em numerosas indicações terapêuticas, tais como hipertensão arterial, insuficiência cardíaca e cirrose hepática. Cerca de 50% deste fármaco é excretado pela urina ou fezes sem qualquer modificação, além disso, o descarte incorreto desse fármaco pode causar a contaminação aquática. Por fim, este é um fármaco estável em ambientes aquáticos, não sendo facilmente oxidado. Portanto, fica claro a necessidade de desenvolvimento de um processo eficiente para tratamento deste (LI, Y. N. B.; MOORE; TATTAM, 1999; LOPES *et al.*, 2018; ZHAO, J. *et al.*, 2022).

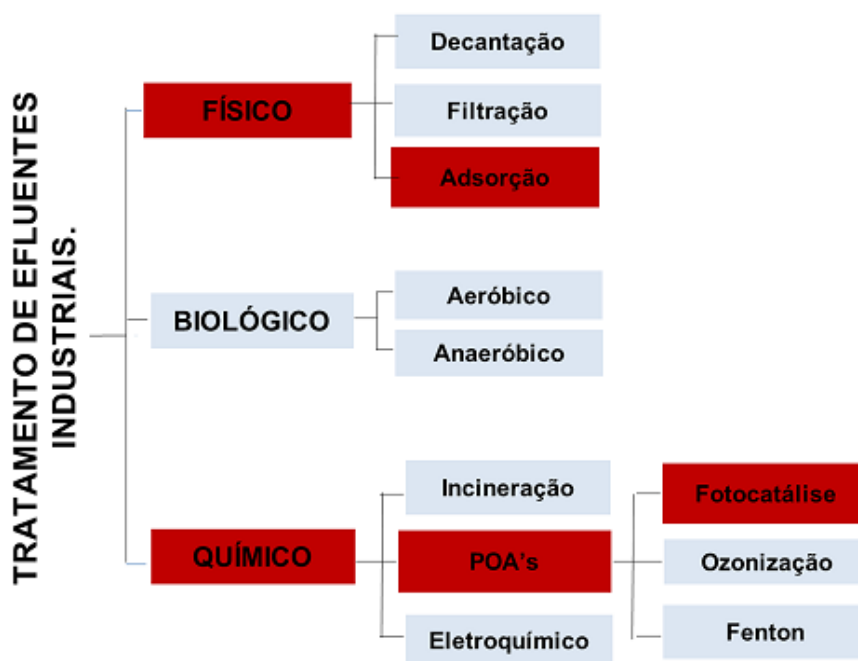
**Figura 2:** Estrutura molecular do fármaco Amilorida.



### 1.3) Métodos de tratamento de água e efluentes

A rápida urbanização, industrialização e crescimento econômico trouxeram consigo a degradação ambiental e a preocupação com a segurança energética (WACŁAWEK *et al.*, 2017). Poluentes orgânicos recalcitrantes em matrizes de água e ar são difíceis de serem tratados por métodos convencionais. Existem vários tipos de processos para tratar água e efluentes, sendo que os mais citados nas literaturas são os tratamentos físicos (adsorção, decantação e filtração), biológicos e os químicos (por exemplo, processos oxidativos avançados). Atualmente, as indústrias têm empregado tratamentos baseados em processos físicos e biológicos que, apesar de apresentarem certa eficiência na remediação de efluentes, possuem várias limitações (CRINI; LICHTFOUSE, 2019). Na **Figura 3** é apresentado as classes de tratamento de água e efluentes, com enfoque nos sistemas empregados no presente trabalho.

**Figura 3:** Organograma das classes de tratamento de efluentes industriais



Fonte: (CRINI; LICHTFOUSE, 2019)

### 1.3.1) Processos Físicos

Os processos físicos (decantação, flotação, filtração, adsorção) costumam ser bastante eficientes, podendo ser úteis como pré ou pós-tratamento do processo final de tratamento de efluentes. Nos últimos anos o processo de adsorção tem ganhado destaque para o tratamento de água e efluentes, por ser eficiente, simples e de baixo custo. O processo de adsorção é um fenômeno de superfície no qual o poluente (adsorbato) são transferidos para os adsorventes. O processo de adsorção pode ocorrer por meio da formação de ligações químicas (adsorção química), ou por meio de interações intermoleculares como as forças de van der Waals (adsorção física) (BHATNAGAR *et al.*, 2013).

Apesar da simplicidade dos processos físicos, estes promovem simplesmente a transferência de fase do contaminante do meio líquido ou gasoso para fase sólida (como no caso da adsorção). Portanto, faz-se necessário um tratamento posterior ou armazenamento

correto do poluente, no caso do processo de adsorção é necessário o tratamento ou armazenamento do adsorvente contendo o poluente. Adicionalmente, a maior parte das aplicações importantes de adsorção depende da seletividade do adsorvente, sendo necessário o desenvolvimento de um material diferente para cada classe de compostos que se objetiva promover a adsorção (ANDERSON *et al.*, 2022).

### **1.3.2) Tratamento Biológico**

Os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes de água, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, alguns compostos são recalcitrantes e podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos. O tratamento biológico atua tanto oxidando os poluentes biodegradáveis presentes no efluente através da ação de microrganismos capazes de metabolizar os poluentes orgânicos como, auxiliando na remoção parcial de cor dos efluentes. Sequencialmente, o processo biológico se evidencia pela estabilização final da matéria orgânica, com a geração de dióxido de carbono e água (mineralização) (BILIŃSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ, 2016).

A principal aplicação deste tipo de processo é a remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Os processos biológicos aeróbios fundamentam-se na utilização de bactérias e fungos que requer oxigênio molecular e os processos anaeróbios na biodegradação em função da capacidade de certas bactérias para transformar muitos compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação de microrganismos aeróbios (FREIRE *et al.*, 2000).

A degradação biológica de poluentes recalcitrantes ou tóxicos para os microrganismos é geralmente menos eficiente que os processos oxidativos avançado (POA's). Ainda, estes apresentam uma estreita faixa de condições ótimas (pH, temperatura, concentração de nutrientes, tempo de residência etc.) nas quais os microrganismos são capazes de utilizarem os poluentes como fonte de matéria-orgânica. Dentre várias outras restrições, destaca-se a inabilidade dos processos biológicos para metabolizarem compostos recalcitrantes, muitos dos quais desenvolvidos para controle de microrganismos

(fungicidas, bactericidas etc.) ou altamente tóxicos para uma ampla gama de organismos (CHEN, Y. R.; HASHIMOTO, 1980).

### **1.3.3) Processos Químicos**

Os processos químicos de tratamento de água baseiam-se na oxidação dos contaminantes pela utilização de reagente químicos com alto poder oxidante, tais como, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ), dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) e permanganato ( $MnO_4^-$ ). No entanto, na maioria dos casos, a utilização deste tipo de tratamento não promove a mineralização completa dos contaminantes a  $CO_2$  e  $H_2O$ , havendo a formação de uma grande variedade de subprodutos de degradação, em geral, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso da utilização de  $Cl_2$ , há a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (MELO *et al.*, 2009). Adicionalmente, estes processos requerem a utilização de uma grande quantidade de reagentes químicos que podem encarecer o processo.

### **1.3.4) Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Os POA's se baseiam na formação de espécies radicalares [*e.g.* radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ) e o radical sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) e radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ )] que apresentam um alto poder de oxidação e, portanto, extremamente reativas e que podem promover a degradação de poluentes orgânicos nocivos em matrizes de água e ar (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020). Este recebe uma atenção significativa, por apresentar uma abordagem promissora à descontaminação ambiental conhecida por sua elevada eficiência, e não seletividade, podendo ser aplicado na degradação de diferentes classes de compostos orgânicos (LI, S. *et al.*, 2023; PUPO NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A degradação de poluentes orgânicos ocorre por meio do ataque das espécies radicalares que são extremamente reativa e não seletivos. Ele reage rapidamente, resultando na formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de oxidação em cadeia que pode resultar no final do processo em  $CO_2$  e  $H_2O$  (LI, S. *et al.*, 2023). Os POA's podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos

(fotocatálise heterogênea), nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação (MURUGANANDHAM *et al.*, 2014; REN *et al.*, 2023), como apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (POA's)

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
<b>Com irradiação</b>	O <sub>3</sub> /UV	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fotocatálise heterogênea
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	(semicondutor/O <sub>2</sub> /UV-vis)
	Foto-Fenton	
<b>Sem irradiação</b>	O <sub>3</sub>	
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /Catalisador
	Fenton	

Devido as suas características, como a formação de espécies com alto poder de oxidação e baixa seletividade, os POA's apresentam uma série de vantagens (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERN, 2020), tais como:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- Pode transformar produtos recalcitrantes em compostos biodegradáveis;
- Pode ser usado em conjunto com outros processos (atuando como pré e/ou pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada.
- Se utilizado uma quantidade suficiente do agente oxidante, pode mineralizar o contaminante completamente;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;

Entre os sistemas disponíveis para tratamento de efluentes por POA's, a fotocatalise heterogênea se destaca devido ao seu baixo custo (os fotocatalisadores podem ser

reutilizados, enquanto os demais métodos exigem grande consumo de reagentes químicos) e alta eficiência (o processo pode ser conduzido sob radiação solar) (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020). Adicionalmente, este processo pode ser aplicado para outras finalidades como a produção de combustíveis renováveis, como o H<sub>2</sub> verde, diferente dos outros sistemas convencionais que são aplicados apenas na degradação de poluentes orgânicos.

#### **1.4) Fotocatálise heterogênea**

Segundo a IUPAC, a fotocatálise heterogênea pode ser definida como o “*Aumento na velocidade de uma reação química sob ação de radiação eletromagnética na presença de um fotocatalisador (semicondutor), que absorve luz e é envolvido na transformação química*” (BRASLAVSKY *et al.*, 2011).

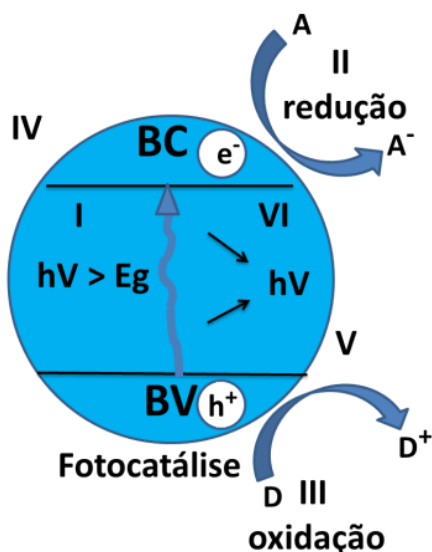
Diversos trabalhos a respeito da aplicação de fotocatálise heterogênea têm sido realizados desde a publicação de alguns trabalhos pioneiros a partir da década de 60 nessa área (SCHNEIDER *et al.*, 2014). Em 1964, S. Kato, e F. Masuo relataram a reação de oxidação da tetralina na fase líquida usando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador e sob iluminação de radiação UV (SCHNEIDER *et al.*, 2014). Este é considerado um dos primeiros artigos a relatar uma reação fotocatalítica sobre o TiO<sub>2</sub>, no entanto, foi publicado em japonês no *Jornal Kogyo Kagaku Zasshi*, desta forma não teve uma repercussão imediata. Posteriormente, alguns trabalhos aplicaram o TiO<sub>2</sub> na degradação de poluentes em fase gasosa sob radiação UV (STEINBACH, 1967; TANAKA; BLYHOLDER, 1972; YONEYAMA; TOYOGUCHI; TAMURA, 1972). Em 1972, K. Honda e A. Fujishima descobriram o efeito de fotossensibilização de um eletrodo de TiO<sub>2</sub> para a eletrólise de H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> usando um eletrodo metálico de Pt como cátodo e um fotoânodo de TiO<sub>2</sub> irradiado com luz ultravioleta (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Eles demonstraram que ao irradiar o fotoânodo de TiO<sub>2</sub> com radiação ultravioleta, a eletrólise da H<sub>2</sub>O prosseguiu com uma tensão de polarização muito menor em comparação com a eletrólise normal. Este trabalho teve grande repercussão, devido à “crise do petróleo” que aconteceu em 1973, que teve como resultado o aumento repentino do preço do barril de petróleo (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005).



Em 1977, G. N. Schrauzer e T. D. Guth relataram a decomposição fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}$  em fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  na forma de pós modificados com pequenas quantidades de partículas metálicas de diferentes elementos (SCHRAUZER; GUTH, 1977). Isso levou a uma proposta de mecanismo reacional, isto é que os elétrons foto gerados no  $\text{TiO}_2$  são transferidos para o sítio metálico na superfície onde induzem as reações de redução, enquanto buracos foto gerados permanecem na partícula de  $\text{TiO}_2$  e migram para sua superfície onde induzem reações de oxidação.

A partir das observações experimentais realizadas pelos trabalhos pioneiros citados e com o conhecimento a respeito das propriedades eletrônicas dos semicondutores, o processo de fotocatalise heterogênea pode ser descrito de acordo com as seguintes etapas ilustradas na **Figura 4**. A iluminação do semiconductor com radiação eletromagnética cuja energia é maior que a energia de *band gap* do semiconductor promove a excitação de um elétron da banda valência (BV) para a banda de condução (BC), enquanto um buraco é foto gerado na banda de valência. Os elétrons excitados ( $e_{bc}^-$ ) na BV possuem geralmente uma forte capacidade redutora (+0,5 a -1,5 V vs. EPH), enquanto os buracos ( $h_{bv}^+$ ) na BV geralmente apresentam um alto potencial oxidativo (+1,0 a +3,5 V vs. EPH). Os elétrons e buracos foto gerados podem se recombinar rapidamente ou migrar para a superfície do fotocatalisador e reagir com receptores de elétrons e buracos, respectivamente (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005; NIE; ZHANG, 2017). Os elétrons podem então reagir com o  $\text{O}_2$  para formar o radical superóxido (que pode fazer parte do mecanismo de degradação dos poluentes orgânicos) ou mesmo reagir diretamente com  $\text{H}^+$  para formar o  $\text{H}_2$ . Os buracos foto gerados podem reagir diretamente com aceptores de elétrons como os poluentes orgânicos, mecanismo conhecido como oxidação direta ou com grupos hidroxila adsorvidos e formar os radicais  $\cdot\text{OH}$  que podem atacar os poluentes orgânicos e levar a sua oxidação, por meio do mecanismo conhecido como oxidação indireta. Do ponto de vista termodinâmico, a banda de condução do semiconductor deve apresentar um potencial de redução maior que a espécie aceptora de elétrons (geralmente o  $\text{O}_2$ ), já a banda de valência deve apresentar um potencial de redução menor do que a espécie doadora de elétrons (como os poluentes orgânicos,  $\text{H}_2\text{O}$  ou grupos -OH adsorvidos) (BUENO *et al.*, 2019; NIE; ZHANG, 2017).

**Figura 4:** Processos fundamentais de ativação, recombinação e migração dos portadores de carga em semicondutores. (I) Ativação do semicondutor pela absorção de um fóton, formação de elétrons e buracos foto gerados; (II) Reação de redução conduzida por um elétron da banda de condução; (III) Reação de oxidação conduzida por um buraco na banda de valência; (VI) Recombinação dos portadores de carga e liberação de calor ou luz.



Fonte: Adaptado de (NIE; ZHANG, 2017)

A fotocatalise heterogênea apresenta como principal vantagem a possibilidade de aplicação no tratamento de água e geração de energia renovável a partir de dois recursos altamente disponíveis no planeta terra, a energia solar e água. No entanto, a aplicação prática e comercial destes processos ainda está distante, devido à baixa eficiência principalmente relacionado a cinética das reações e a estabilidade dos catalisadores empregados (YOUNIS; KIM, 2020).

O desempenho do processo fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos e na produção de  $H_2$  via *water splitting* depende fortemente de parâmetros operacionais e da natureza e propriedade do fotocatalisador empregado. Os parâmetros operacionais, tais como, pH, temperatura, fonte e potência da radiação, concentração do poluente e fotocatalisador e de  $O_2$  e podem ser otimizados (BEDNARCZYK; STELMACHOWSKI;

GMUREK, 2019; VAN DOORSLAER *et al.*, 2012; ZÚÑIGA-BENÍTEZ; PEÑUELA, 2017).

O desempenho do processo depende também fortemente da natureza e das propriedades dos semicondutores, tais como a morfologia, tamanho de partícula, área superficial específica, energia de *band gap* e posição relativa das BV e BC (LI, W., 2015; LIN; HU; HU, 2020; TONG *et al.*, 2012; WANG, S.; ZHANG; *et al.*, 2022). Estas propriedades não são facilmente otimizadas, devido aos desafios nos processos de síntese para obtenção de um material com todas as propriedades desejáveis. Por exemplo, as amostras com diferentes morfologias apresentam diferentes planos cristalinos com exposição preferencial que podem alterar a sua capacidade de interação com o substrato a ser degradado, além disso, a morfologia da amostra pode afetar também o tempo de migração dos portadores de carga até a sua superfície (LIN; HU; HU, 2020). O tamanho de partícula e a área superficial específica tem uma relação direta, isto é, quanto menor o tamanho das partículas maior a área superficial específica do material. Por outro lado, a natureza do metal e a estrutura cristalina do semicondutor afetam fortemente as suas propriedades eletrônicas, tais como energia de *band gap* e posição relativa da BV e BC (GUO, Q. *et al.*, 2019).

Desta forma, o desenvolvimento de novas estratégias para otimizar as propriedades de semicondutores e obter novos materiais faz parte dos principais esforços direcionados à área de fotocatalise heterogênea com objetivo de superar os desafios e tornar o processo mais viável do ponto de vista econômico.

#### ***1.4.1) Principais semicondutores empregados na Fotocatalise Heterogênea***

Entre os diferentes óxidos metálicos com características semicondutoras, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o óxido de zinco (ZnO) são os mais estudados para aplicação como fotocatalisadores (SCHNEIDER *et al.*, 2014). Estes apresentam um bom desempenho fotocatalítico na fotodegradação de poluentes orgânicos sob radiação UV, devido a posição relativa da BC e BV que torna os elétrons e buracos fotogerados excelentes agentes oxidantes e redutores, respectivamente (Figura 5). O TiO<sub>2</sub> apresenta alta absorção de radiação eletromagnética e estabilidade química, além de serem atóxicos e de baixo custo. Adicionalmente, atualmente é conhecido diferentes metodologias de síntese capaz de

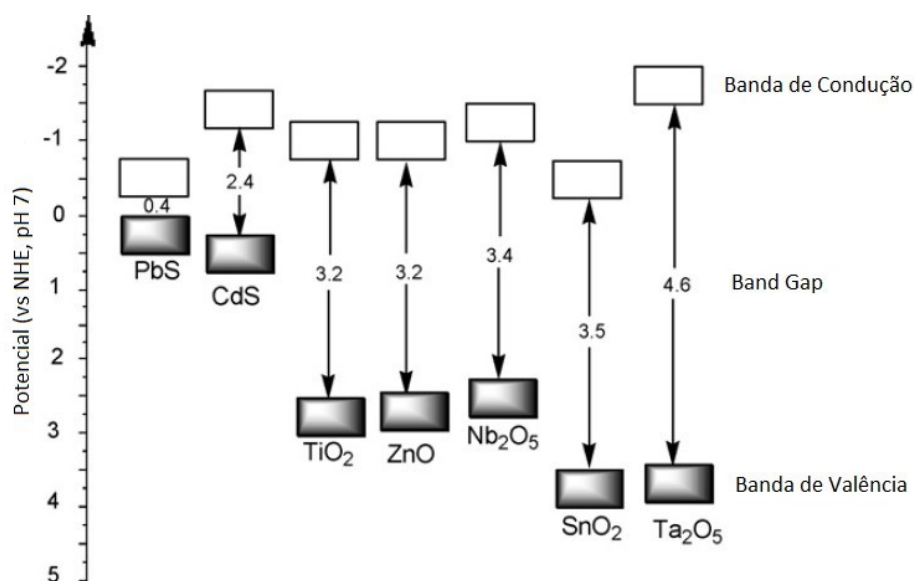
modular as propriedades eletrônicas, estruturais e morfológicas do TiO<sub>2</sub> (GUO, Q. *et al.*, 2019). Por outro lado, apesar das propriedades excelentes do ZnO para aplicações fotocatalíticas, este apresenta uma baixa fotoestabilidade sob radiação UV, o que o inviabiliza para uma aplicação comercial (GOULART *et al.*, 2021; KHAN *et al.*, 2023).

Apesar do desempenho apresentado por TiO<sub>2</sub>, este ainda apresenta uma eficiência na absorção de luz e condução da reação de interesse abaixo do esperado para uma aplicação comercial (TONG *et al.*, 2012). O principal desafio para superar a baixa eficiência do processo, está relacionado a rápida recombinação dos portadores de carga (escala de nanosegundos), enquanto a migração da cargas e reação na superfície do semiconductor muitas vezes é muito lento (GUO, Q. *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2014).

Portanto, diversos pesquisadores têm atuado no sentido de desenvolver estratégias para modificar estes materiais e aumentar o seu desempenho em aplicações fotocatalíticas, tais como: dopagem (ASAHI *et al.*, 2001), decoração com metais/cocatalisadores (MENG *et al.*, 2019; YANG, J. *et al.*, 2013), e formação de heterojunções (BUENO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2010; ZHOU, W. *et al.*, 2013). Apesar dos avanços relevantes observados pela utilização destas estratégias, estas necessitam no geral de métodos de síntese ou modificação que são muito complexas ou apresentam alto custo para uma aplicação comercial.

Por outro lado, uma estratégia que vem sendo utilizado é a realização de estudos prospectivos em buscas de novos materiais que apresentem como ponto de partida propriedades similares ao TiO<sub>2</sub>, e ainda que apresentem propriedades superiores ou diferentes que justifiquem o seu estudo (HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2009). Na **Figura 5**, é possível visualizar a posição das bandas de condução, de valência e valores de *band gap* para alguns semicondutores. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um semiconductor do tipo *n* que apresenta o valor do band gap bem similar ao apresentado pelo TiO<sub>2</sub> na fase cristalina anatase (a fase mais ativa do TiO<sub>2</sub>), e apresenta adicionalmente características como alta acidez superficial e alta área superficial específica, tornando-se desta forma um material com potencial para substituir o TiO<sub>2</sub> (LOPES *et al.*, 2015; PRADO *et al.*, 2008).

**Figura 5:** Energia de *band gap* e os potenciais de redução das bandas de valência e condução dos principais semicondutores comparado ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Fonte: Adaptado de (PRADO *et al.*, 2008)

#### 1.4.2) Utilização de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como alternativa aos fotocatalisadores convencionais

Sendo assim, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> surge como uma nova alternativa para a aplicação como fotocatalisador na degradação de contaminantes orgânicos e produção de H<sub>2</sub>. Além da similaridade das propriedades eletrônicas com o TiO<sub>2</sub>, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta caráter ácido, alta estabilidade química e alta absorção no espectro de radiação eletromagnética. Essas propriedades indicam o potencial de aplicação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em fotocatalise, apesar disto este não tem sido largamente explorado como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos e na produção de H<sub>2</sub> como foi apresentado na seção de motivação (NUNES *et al.*, 2020). Isto ocorre principalmente porque as reservas de Nb estão concentradas no Brasil, o que pode negligenciar a avaliação dos materiais a base de Nb para diversas aplicações.

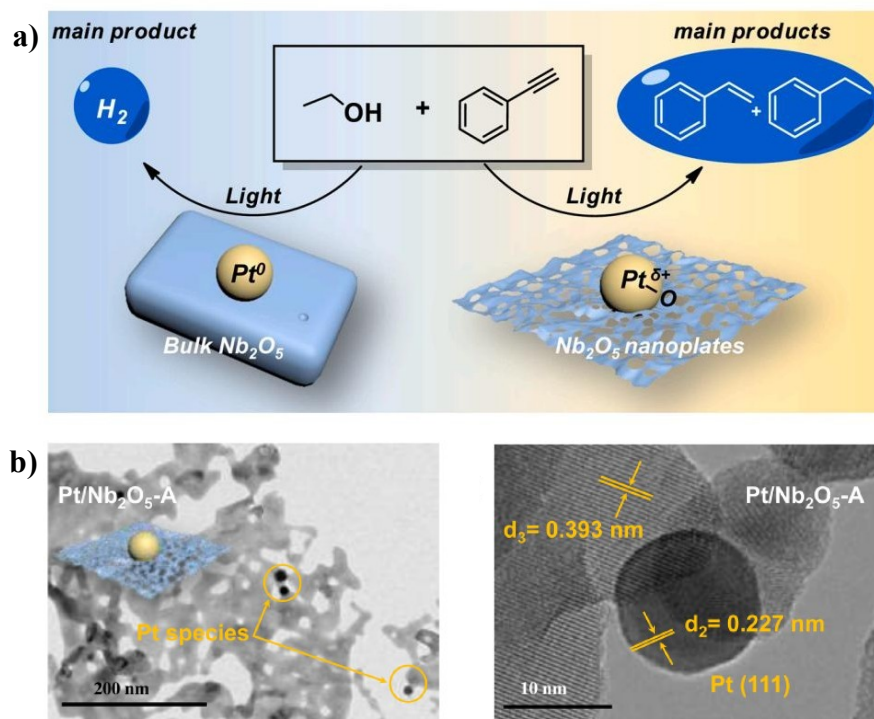
Apesar dos poucos trabalhos que foram realizados utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotocatalisador para remediação ambiental e conversão de energia solar em combustíveis, alguns trabalhos a respeito da síntese e modificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicações fotocatalíticas

podem ser destacados. Por exemplo, as seguintes estratégias têm sido empregadas com o objetivo de aumentar o desempenho fotocatalítico do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: deposição de metais na sua superfície, dopagem com átomos de não-metais, formação de heteroestruturas entre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e outros semicondutores, e sensibilização da sua superfície pela adsorção de corantes (NUNES *et al.*, 2020; SU; LIU; *et al.*, 2021).

Su e colaboradores (2021) desenvolveram uma rota de síntese sol-gel modificada capaz de produzir nanopartículas bidimensionais de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> decorado com Pt carregado positivamente (**Figura 6**). Os autores demonstraram a importância do estado de oxidação do co-catalisador (Pt<sup>0</sup> ou Pt<sup>δ+</sup>) para aplicação na reação fotocatalítica de hidrogenação do fenilacetileno. Os autores demonstraram que o estireno e o H<sub>2</sub> foram os produtos majoritários na redução fotocatalítica do fenilacetileno, respectivamente, sobre as nanoplacas de Pt<sup>δ+</sup>/2D Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Pt/bulk Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os autores, demonstraram que a presença das espécies Pt<sup>δ+</sup> foram essenciais para promover a fotoredução do reagente fenilacetileno em estireno, ao invés de promover a evolução de H<sub>2</sub> e oxidação do reagente. Portanto, pode se concluir que os estados químicos das espécies de Pt carregadas positivamente (Pt<sup>δ+</sup>) suprimem a oxidação reversível dos álcoois, porque estes reagem imediatamente com os buracos excitados, evitando a recombinação de cargas entre a BV e BC e são oxidados durante o processo (SU; WANG; *et al.*, 2021). Apesar dos relevantes avanços encontrados neste trabalho, vale a pena ressaltar que os materiais foram obtidos pela calcinação do precursor sol-gel à 500°C o que promove o crescimento das partículas e a diminuição da área superficial específica do material obtido que não foi descrita no presente trabalho.

**Figura 6:** a) Esquema da estratégia de modificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com espécies de Pt com diferentes estados de oxidação sobre para controlar os principais produtos na redução

fotocatalítica de fenilacetileno. b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pt.

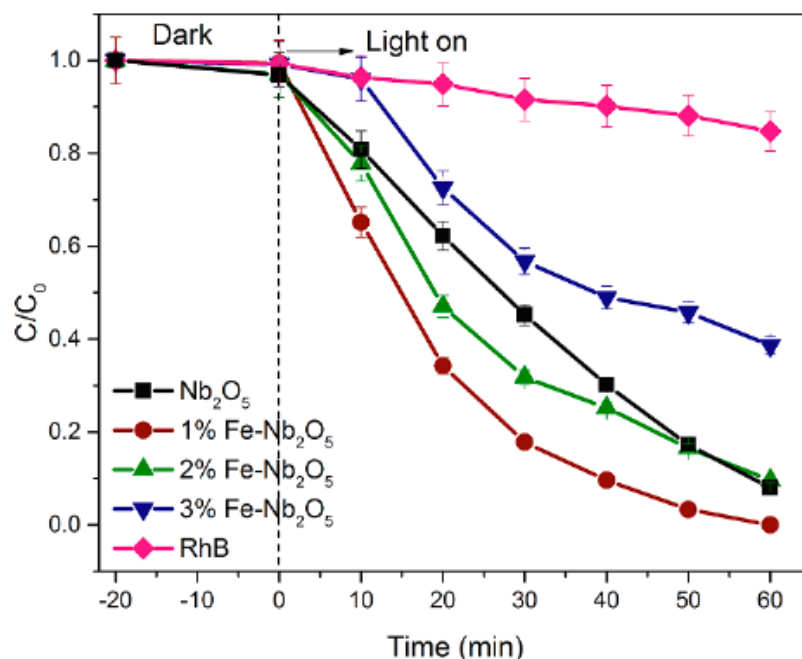


Fonte: (SU; WANG; *et al.*, 2021)

Ücker e colaboradores (2023) propuseram a modificação de um método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH) para obter o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com íons de Fe na superfície com objetivo de aumentar o tempo de vida dos portadores de carga e obter um catalisador com maior desempenho fotocatalítico na degradação da RodB. Os autores observaram que a modificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 1 a 3% de Fe resultou na diminuição do valor de *band-gap* dos materiais obtidos de 3,1 eV para a faixa de 2,8 a 2,4 eV. É importante ressaltar que apesar da diminuição da energia de *band gap* das amostras modificadas com Fe, todos os experimentos de fotocatalise foram realizados sob radiação UV. Os resultados de fotocatalise demonstraram que amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modificado com 1% de Fe apresentou maior desempenho na descoloração fotocatalítica do RodB (**Figura 7**). No entanto o aumento na concentração de íons levou a uma diminuição no desempenho fotocatalítico. Segundo os autores, concentrações mais baixas de íons melhoram a atividade fotocatalítica de um

semicondutor porque os elétrons excitados podem ser capturados de forma mais eficiente, em contraste o excesso de íons, contribui para a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados e diminui o comportamento fotocatalítico de um determinado material (ÜCKER *et al.*, 2023).

**Figura 7:** Curva da cinética de fotodegradação do corante Rodamina B catalisado pelas amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe sob radiação UV.



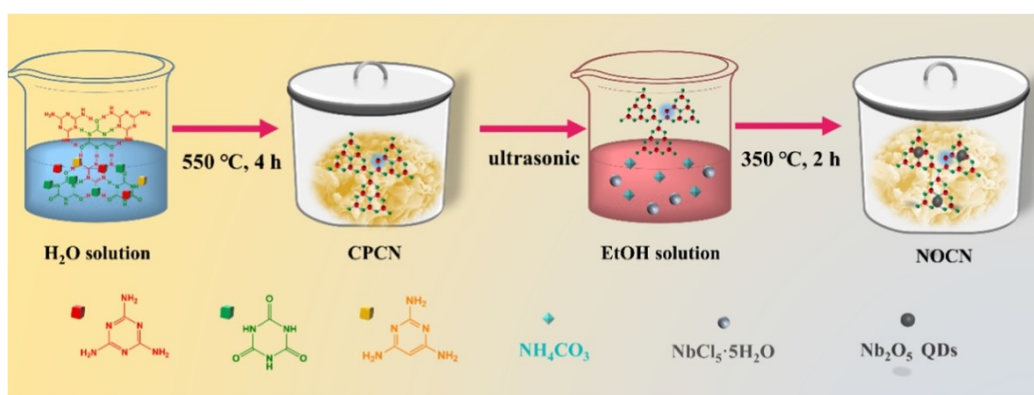
Fonte: (ÜCKER *et al.*, 2023)

Zhao e colaboradores (2023) desenvolveram um método de síntese para promover a modificação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado com átomos de carbono para obtenção de uma heteroestrutura do tipo-II (**Figura 8**). Os materiais obtidos foram aplicados como fotocatalisadores na degradação de uma série de contaminantes orgânicos de diferentes classes: rodamina B (corante), oxitetraciclina e tetraciclina (antibióticos), e hidroxildaunorrubicina (antineoplásico). Foi observado que o material obtido apresentou uma alta fotoatividade na degradação de todos os poluentes orgânicos devido ao aumento do tempo de vida dos portadores de carga promovido pela obtenção da heteroestrutura do tipo-



II. Adicionalmente, estudos dos mecanismos reacionais demonstraram que o fotocatalisador promoveu a oxidação dos fármacos até a mineralização completa e não foram obtidos intermediários tóxicos. Portanto, o material a base de *quantum dots* de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta uma grande versatilidade para aplicações fotocatalíticas (ZHAO, C. *et al.*, 2023). No entanto, devido as características do método de síntese empregado, os materiais obtidos apresentaram uma área superficial específica menor que 100 m<sup>2</sup>/g, o que é considerado pequeno para materiais a base de Nb com o objetivo de aplicar em processos catalíticos.

**Figura 8:** Esquema do método de síntese das heteroestruturas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-QD

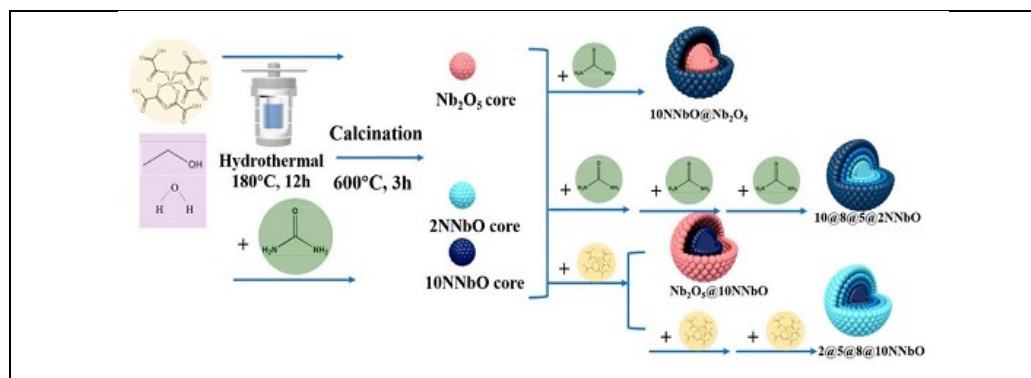


Fonte: (ZHAO, C. *et al.*, 2023)

Guo e colaboradores (2022) desenvolveram um método de síntese com duas etapas (método hidrotérmico e posterior calcinação) para obtenção de microesferas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopado com N (**Figura 9**). Foi demonstrado que a dopagem do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com N foi eficiente para prolongar o tempo de vida dos portadores de carga formando radicais que são altamente reativos, o que resultou em uma maior atividade na degradação do pesticida 2,4-diclorofenol e também no aumento da fotocorrente observada quando empregado o material como fotoânodo. Os autores promoveram a substituição de um átomo de O do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por um átomo de N, devido as propriedades similares dos átomos, como raio atômico e eletronegatividade. As propriedades dos materiais foram controladas pelo ajuste da concentração e proporção do precursor de Nb e N na solução (GUO, W. *et al.*, 2022). Percebe-se que apesar do sucesso da estratégia utilizada por esses autores, foi necessária uma etapa de calcinação dos precursores

que pode causar uma diminuição da área superficial específica e dos grupos superficiais do material obtido, no entanto os autores não relataram a área superficial específica dos materiais obtidos, não sendo possível avaliar este parâmetro.

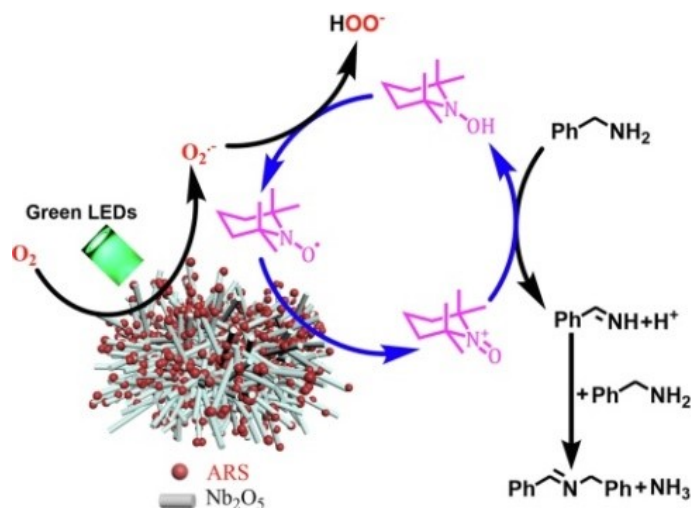
**Figura 9:** Ilustração esquemática para a síntese de microesferas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopadas com gradiente de concentração de átomos de nitrogênio.



Fonte: (GUO, W. *et al.*, 2022)

Ma e colaboradores (2021) sintetizaram o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com morfologia unidimensional e uma alta área superficial específica de  $264 \text{ m}^2/\text{g}$  pelo método de oxidação por peróxido com cristalização em um reator hidrotérmico. Com o objetivo de tornar o material ativo sob radiação visível, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi modificado *in-situ* com o corante vermelho de alizarina S e aplicado na oxidação aeróbica de aminas em iminas, os autores também utilizaram a molécula de N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina para sincronizar a troca de elétrons e prótons entre o semicondutor e a molécula a ser oxidada (**Figura 10**). Os autores demonstraram que foi possível converter as aminas e iminas com 95% de seletividade no período de 2h. Foi verificado que a morfologia do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  desempenhou um papel fundamental na atividade e seletividade para a reação de interesse, segundo os autores pode está relacionada tanto a ancoragem do corante na sua superfície quanto ao processo de transferência dos portadores de carga (MA *et al.*, 2023). Portanto, fica claro a necessidade de se desenvolver novos métodos de síntese para se estudar o efeito da morfologia no desempenho fotocatalítico do material obtido e compreender como os parâmetros de síntese afetam as propriedades físico-químicas e o desempenho fotocatalítico do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

**Figura 10:** Proposta de mecanismo reacional para a fotooxidação aeróbica seletiva de benzilamina por fotocatalise utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  modificado com corante como catalisador e na presença da molécula de N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) que atua como mediadora das reações de oxirredução.



Fonte: (MA *et al.*, 2023)

Desta forma, pode ser observado que a maior parte dos estudos a respeito da aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como fotocatalisador foram realizados com materiais que apresentam uma pequena área superficial específica. A maior parte dos métodos de síntese proposto utilizaram a calcinação como etapa posterior ao tratamento hidrotérmico (NUNES *et al.*, 2020). Esta é uma grande desvantagem, pois resulta em materiais com baixa área superficial específica que limita a velocidade da reação devido à baixa densidade de sítios ativos e grupos funcionais na superfície. De modo que a obtenção de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com tamanho e morfologia controlados é algo essencial para avançar na aplicação deste material.

Dessa forma, para obtenção de materiais com alta área superficial específica e grande quantidade de grupos superficiais geralmente é necessário a realização de sínteses em baixas temperaturas. A síntese hidrotérmica para cristalização de óxidos metálicos surge como alternativa promissora, pois pode ser realizado em baixas temperaturas (100-200°C)

(MOURÃO, H. A. J. L. *et al.*, 2009). Este método permite a obtenção do material de interesse sob condições amenas de temperatura, o que resulta em um material com alta área superficial, maior controle da morfologia e com a presença de grupos hidroxila na superfície do material.

#### **1.4.3) Síntese hidrotérmica**

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo assim pressões superiores a 1 atm. O processo de síntese consiste em dissolver e recrystalizar substâncias que são relativamente insolúveis sob condições normais. Neste sistema, o solvente permanece líquido a temperaturas acima de seu ponto de ebulição, permitindo um aumento da solubilidade dos materiais precursores. A água a temperaturas elevadas desempenha um papel essencial nas transformações de um material precursor, uma vez que propriedades como a constante dielétrica, densidade e viscosidade, são alteradas em tais condições (PEIXOTO *et al.*, 2023; YANG, G.; PARK, 2019).

Com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas é aumentada e, com a baixa viscosidade e tensão superficial da água, passam a ter maior mobilidade, permitindo a rápida formação dos núcleos, com alta uniformidade. Consequentemente, há um aumento considerável na mobilidade das moléculas e íons em solução que favorece o aumento da velocidade de crescimento cristalino do material. Além disso, a crescente pressão de vapor no sistema acelera a reação devido ao aumento da probabilidade de colisão entre as moléculas. Portanto, a água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise. É preciso ter foco direcionado no controle sobre as condições de síntese hidrotérmica, pois esse critério essencial é a chave para o sucesso da preparação de semicondutores nanoestruturados com as características desejáveis (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004; YANG, G.; PARK, 2019).

O método de oxidação por peróxido é uma estratégia de síntese que pode ser empregado em conjunto com a síntese hidrotérmica. Consiste na formação de um complexo metálico solúvel e estável pela adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a um precursor do

metal de interesse, podendo ser precipitado e/ou cristalizado sob condições hidrotérmicas (CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014). Leite e colaboradores, sintetizaram nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o tratamento hidrotérmico de uma solução do perocomplexo (LEITE *et al.*, 2006). Variações na temperatura de tratamento ocasionaram variações morfológicas devido às diferentes condições impostas, que levaram a diferentes mecanismos de crescimento do óxido a influência das variáveis tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico nas propriedades finais dos materiais. Foram obtidas nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fase cristalina T com diferentes morfologias (esférica ou nanobastonetes) e tamanho médio variando entre 30 e 40 nm. Estes materiais apresentaram área superficial específica na faixa de 130 a 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, dependendo das condições hidrotérmicas aplicadas. A variação morfológica encontrada também foi atribuída aos diferentes mecanismos de crescimento dependentes das condições de tratamento. O método de oxidação por peróxido é considerado um método de síntese limpo, que permite a obtenção de materiais sem impurezas, pois não tem necessidade de adição de surfactantes ou moléculas.

## **2) OBJETIVOS**

### **2.1) Objetivo Geral**

Investigar o efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e no seu desempenho fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos (Rodamina B e Amilorida) e na produção de H<sub>2</sub>.

### **2.2) Objetivos específicos**

- Sintetizar o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando diferentes precursores (oxalato amoniacal de nióbio e cloreto de nióbio) e diferentes métodos de síntese (rota hidrotérmica e reação no estado sólido);
- Comparar a atividade fotocatalítica das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes fases cristalinas;
- Comparar a atividade fotocatalítica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido por diferentes métodos de síntese e precursores;
- Investigar o desempenho fotocatalítico das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na degradação de corantes e fármacos;
- Investigar o efeito da funcionalização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pela Pt na produção de H<sub>2</sub>;

### 3) **METODOLOGIA**

#### 3.1) **Síntese dos Materiais**

A fim de investigar o efeito do precursor de Nb na síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dois precursores foram empregados via rota hidrotérmica, o oxalato amoniacal de nióbio (NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O) e o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, ambos fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Em ambos os casos foi adicionado uma quantidade de precursor de 5 mmol de Nb em 100 mL de água destilada, nesta suspensão foi adicionado 6,7 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), uma razão molar de 1:10 de Nb:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de acordo com a síntese de oxidação por peróxido (LEITE *et al.*, 2006; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). A adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> provocou a formação do peroxocomplexo de Nióbio, que foi confirmado pela formação de uma solução amarela. Esta solução foi colocado em um jarro de teflon e tratada em um reator hidrotérmico a 120°C por 18h. Após a reação a autoclave foi resfriada à temperatura ambiente, o material foi separado por centrifugação, lavado duas vezes em água e por último com isopropanol. O material obtido foi levado a estufa a 50°C por 5 horas. A amostra obtida utilizando o precursor oxalato amoniacal de nióbio foi nomeada de **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H.**, e a amostra sintetizada utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial foi nomeada de **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> C.H.**

A fim de investigar o efeito do grau de cristalinidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o precursor oxalato amoniacal nióbio foi calcinado para obter este material com alta cristalinidade e na fase cristalina ortorrômbica (DA SILVA *et al.*, 2017), para isso 2,0 g do precursor foi adicionado em um cadinho de porcelana e tratado termicamente na mufla a 600°C por 2h, foi utilizado uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Este material foi nomeado como **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.C**

#### 3.2) **Métodos de caracterização dos materiais**

As amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizadas foram avaliadas por diferentes técnicas de caracterização com o objetivo de investigar as suas propriedades estruturais, superficiais, morfológicas e eletrônicas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX)

usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,5418 Å, operado com uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. As medições foram realizadas na faixa de 2 $\theta$  de 10 a 70° com velocidade de 1°/min.

Espectros vibracionais no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas para as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, utilizando um espectrômetro da PerkinElmer Frontier, com o acessório de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante acoplado, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras, na região de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro LabRAM HR Evolution marca Horiba, foi utilizado laser de excitação de 532 nm, com filtro de potência de 3,2%, 3 varreduras. Foi utilizada uma grade de 600 linhas/mm e uma acumulação de 6 *scans* na faixa de 100 a 1200 cm<sup>-1</sup>.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento da marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétrons secundários e tensão de aceleração 5,0 kV acoplado a um detector de raios X por dispersão em energia EDX. As amostras foram suportadas no porta-amostras pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) determinou a composição elementar dos compostos de Nióbio de forma qualitativa. Também foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão usando um microscópio Hitachi (modelo HT7700). O microscópio é equipado com uma lente objetiva de modo duplo e foi operado com uma voltagem de 100 kV.

As amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram caracterizados por espectroscopia de refletância difusa UV-Vis na região de 200 a 800 nm para determinar o *band gap* dos materiais, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600) equipado com uma esfera de integração (ISR-2600 Plus). As medições foram realizadas em modo de reflexão total, empregando sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) como composto padrão.

### **3.3) Ensaios fotodegradação e adsorção de poluentes orgânicos**

Para avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi utilizado três poluentes orgânicos, RodB, AM e AML. Para isto foi adicionado 25 mg de cada catalisador em um béquer com 50 mL de RodB (5 mg/L), AM (10 mg/L) ou de AML (10 mg/L). Então,



as dispersões foram agitadas e expostas à radiação ultravioleta usando seis lâmpadas (Philips TUV, 15 W, emissão máxima centrada em 254 nm, e intensidade média de irradiância de  $40 \text{ W.m}^{-2}$ ) em um fotorreator mantido a  $18^\circ\text{C}$ . A fotodegradação da Rodamina B, Azul de Metileno e da Amilorida foi monitorada em intervalos regulares de tempo por espectrofotometria UV-Vis (Evolution 201/220, ThermoFisher Scientific), utilizando a absorvância máxima em 532, 665 e 286 nm, respectivamente. Devido ao efeito da dispersão das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na amilorida e o efeito de espalhamento de luz acentuada na região UV, foi necessário usar um filtro de seringa (modelo K18-230) para remover as partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e analisar a absorvância da amilorida. Antes do experimento fotocatalítico, as suspensões foram mantidas por 12 h no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção-desorção.

Como as amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram uma alta capacidade de adsorção do AM, o desempenho das amostras foram avaliadas por meio de uma cinética de adsorção deste corante. Para isso, foi pesado 25 mg das respectivas amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e transferido para o béquer contendo 50 mL do AM (10 mg/L). As suspensões foram mantidas a  $18^\circ\text{C}$  com auxílio de um banho termostaticado e no escuro para evitar o processo fotocatalítico. Em intervalos de tempos regulares (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 120 e 180 min) a absorvância do corante foi medido para verificar a eficiência no processo de adsorção deste na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### **3.4) Ensaio fotocatalítico de produção de $\text{H}_2$**

A amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H. apresentou o melhor desempenho fotocatalítico na degradação de ambos poluentes orgânicos, portanto, esta amostra foi avaliada como catalisador na produção de  $\text{H}_2$ . A amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H. pura e decorada com nanopartículas de Pt foram comparadas. As nanopartículas de Pt foram depositadas na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo método de fotodeposição, amplamente empregado na literatura (CHEN, Y. C. *et al.*, 2018; NUNES *et al.*, 2020; NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021). Para tal, 40 mg da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi suspenso em 80 mL de uma mistura de água deionizada e metanol 20% v/v, e então foi adicionado  $1000 \mu\text{L}$  de uma solução aquosa  $2.09 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . A mistura foi levada ao ultrassom por 10 min e deixada em agitação sob irradiação UV por 24 h, para a fotodeposição de 1% m/m de Pt em relação ao óxido de nióbio. Como fonte de radiação UVA, foram utilizadas 2 lâmpadas Philips PL-L 24W/10/4P que emitem na região entre 315-380 nm. Após as 24 h, o sólido foi separado por centrifugação e seco em estufa a 80 °C.

O desempenho fotocatalítico para produção de  $\text{H}_2$  das amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H. pura e modificada com Pt foi avaliada da seguinte forma: 5 mg do fotocatalisador foi adicionado em 10 mL de solução de água deionizada e metanol 20% v/v, seguida pela homogeneização da suspensão por ultrassom durante 5 minutos e mantida sob agitação magnética em um reator de borossilicato de 16 mL sob atmosfera de argônio. O reator foi mantido á 25°C por um banho termostatzado e exposto à irradiação de uma lâmpada de xenônio de 300 W ( $\lambda > 320$  nm), com irradiância de 120  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , durante 8 h. A irradiância foi medida utilizando um Powermeter Newport 1916-R.

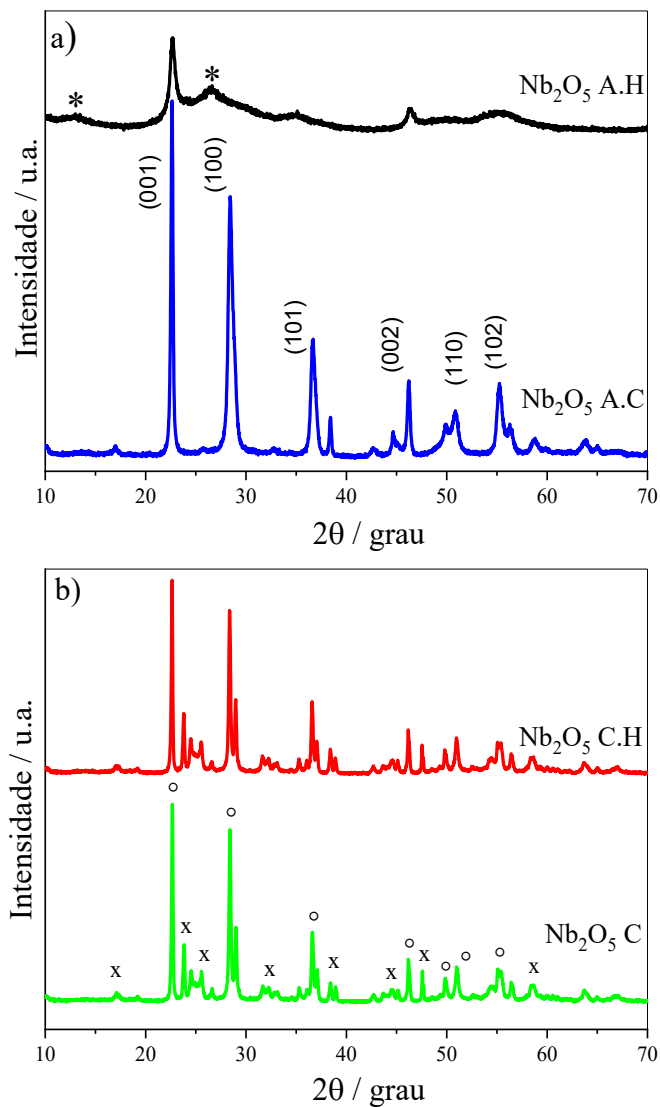
A cada uma hora de reação alíquotas de 0,5 mL foram coletadas da parte superior do reator (*headspace*) e injetadas em um cromatógrafo gasosa marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com duas colunas empacotadas (porapak N 2mm e peneira molecular) e um detector de condutividade térmica (TCD), afim de se monitorar a produção de  $\text{H}_2$ . Para análise, foi utilizado uma temperatura de 120 °C no injetor e 150 °C no detector, uma rampa térmica de 35-120 °C para o forno e argônio como gás de arraste com fluxo de 30 mL/min. O tempo de cada análise foi de 15 min, com o tempo de retenção dos gases detectados sendo: 0,87 min para o  $\text{H}_2$ ; 1,19 min para  $\text{O}_2$ ; 1,37 min para  $\text{N}_2$ . Para quantificação do número de mols de  $\text{H}_2$  produzidos, foi realizada uma curva de calibração, empregando o mesmo reator dos ensaios fotocatalíticos contendo 10 mL da solução de água deionizada e metanol 20% v/v em atmosfera de argônio.

## 4) **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 4.1) **Caracterização microestrutural das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Com o objetivo de investigar o efeito do método de síntese e do precursor de Nb nas propriedades estruturais das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estas foram caracterizadas por difração de raios-X (**Figura 11**). Pode ser verificado pela presença dos picos de difração que as três amostras sintetizadas são cristalinas. Na **Figura 11a** pode ser observado que a amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H sintetizada pelo método hidrotérmico e empregando o complexo amoniacal de Nb como precursor, apresentou picos característicos da fase cristalina pseudo-hexagonal (TT) do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS: 28-317) (LEAL *et al.*, 2019; LEITE *et al.*, 2006; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). A fase TT do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é metaestável e alguns autores atribuem a sua estabilização a presença de impurezas na rede cristalina do material (LEITE *et al.*, 2006). Adicionalmente, esta amostra apresenta dois picos de difração alargados em 12° e 26° que são característicos do óxido de nióbio hidratado (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; VENTURA *et al.*, 2017). Por outro lado, o material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.C, obtido a partir da calcinação do complexo amoniacal de Nb à 600°C por 2h, apresenta picos característicos da fase cristalina ortorrômbica (T, JCPDS n° 00-027-1313) do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DA SILVA *et al.*, 2019). O material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.C apresentou picos mais bem definidos e estreitos do que o material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H obtido pelo método hidrotérmico, pois a calcinação em alta temperatura fornece energia térmica suficiente para cristalizar o material. Portanto, verificou-se que quando utilizado o complexo amoniacal de Nb como precursor, os parâmetros de síntese impactaram significativamente as propriedades estruturais dos materiais.

**Figura 11:** Padrão de difração de raios-X para as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizadas por diferentes métodos de síntese e utilizando como precursor: a) complexo amoniacal de nióbio, onde \* é referente a fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O (óxido de nióbio hidratado) e os picos indexados são referentes a fase do TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, JCPDS: 28-317; b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, onde ° e x representa a fases cristalinas T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente.



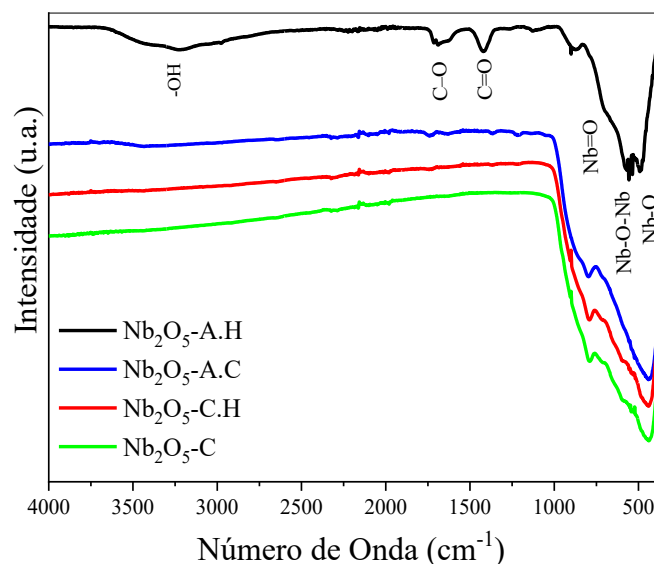
Fonte: A autora

Na **Figura 11b** a análise de difração de raios-X da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> C) apresenta picos característicos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas fases cristalinas ortorrômbica (T) e monoclinica (H, JCPDS n° 01-072-1121), isto é, esta amostra apresenta uma mistura de fases. Pode ser observado que o tratamento hidrotérmico utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial como precursor não resultou em modificações no padrão de difração de raios-X da amostra obtida (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> C.H). Portanto, pode-se concluir que o tratamento hidrotérmico realizado não alterou de forma significativa a estrutura cristalina a longo alcance da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> C.H. Isto pode estar relacionado à alta estabilidade e insolubilidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (ZHOU, K. G.; TOKUDA, 2000). No entanto, é importante investigar se as demais propriedades (morfológicas e superficiais) desse material foram alteradas com o tratamento realizado.

A fim de investigar os grupos funcionais presentes na superfície das amostras, estas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (**Figura 12**). Pode ser observado que todas as amostras apresentam bandas de absorção na região de 500 a 1000 cm<sup>-1</sup>, que são característicos das ligações Nb-O. Pode ser notado duas bandas características em torno de 718 cm<sup>-1</sup> e 500 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídos ao estiramento da ligação Nb=O e vibrações angulares do Nb-O-Nb, respectivamente (XUE *et al.*, 2016). A amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H. apresenta bandas em torno de 1720 e 1410 cm<sup>-1</sup> correspondentes a ligações C-O e C=O de grupos oxalato e carbonila, que são provavelmente provenientes de resíduos da síntese, a presença destas impurezas pode ser responsável pela estabilização da fase metaestável pseudohexagonal do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Esta amostra também apresenta bandas centradas em torno de 3357 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídos aos grupos hidroxila adsorvidos na superfície da amostra. A amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.C. não apresenta os grupos oxalato, carbonila e hidroxila, pois a calcinação em 600°C foi capaz de eliminá-los. Além disso, o tratamento hidrotérmico da amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial não foi capaz de modificar a sua superfície e promover a adsorção de grupos hidroxila na superfície. É importante salientar que a presença de grupos hidroxila adsorvidos na superfície dos semicondutores pode ter efeito positivo no seu desempenho fotocatalítico, pois, os buracos fotogerados podem oxidar estes grupos e gerar radicais hidroxila (<sup>•</sup>OH) que promovem a degradação dos poluentes orgânicos (LEAL *et al.*, 2019; MENDONÇA; RIBEIRO, 2011;

RYCHTOWSKI *et al.*, 2022; WANG, J.; LIU; CAI, 2008). Isto acontece pois o grupo hidroxila adsorvido na superfície do catalisador é mais facilmente oxidado a radical hidroxila do que os grupos hidroxila em solução.

**Figura 12:** Espectros de infravermelho das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas por diferentes métodos de síntese e empregando diferentes precursores.

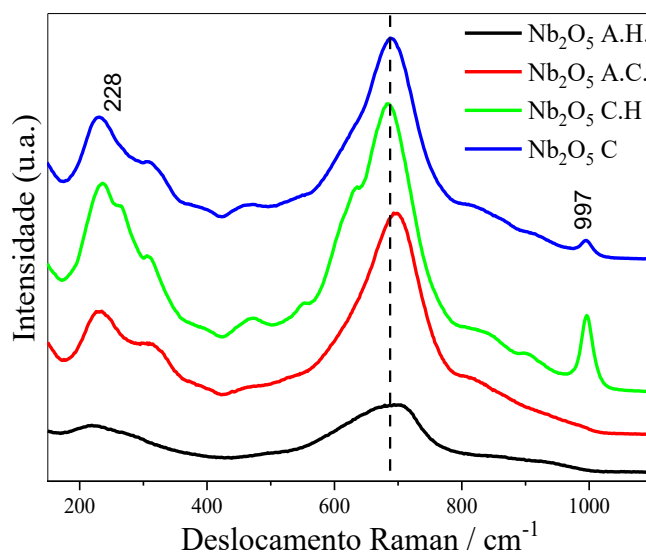


Fonte: A autora

A estrutura a curto e médio alcance das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram caracterizadas por espectroscopia de espalhamento Raman (**Figura 13**). A amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H. apresenta picos mais alargados e menos definidos que as demais amostras e que podem ser relacionados a fase TT- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dois picos podem ser observados em torno de 685 cm<sup>-1</sup> e 228 cm<sup>-1</sup> que são atribuídos a coordenação octaédrica de NbO<sub>6</sub> de baixa distorção (que é característico de amostras amorfas ou de baixa cristalinidade) e a modos vibracionais das ligações Nb-O-Nb, respectivamente (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; JEHNG; WACHS, 1991). A amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.C. mostra que a calcinação tornou os picos mais bem definidos e provocou o deslocamento do pico de 685 cm<sup>-1</sup> para 700 cm<sup>-1</sup> que está relacionado ao aumento do ordenamento da estrutura do material. Além disso pode ser observado um ombro em torno de 890 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuído a pequenas concentrações de grupos superficiais Nb=O. Estas mudanças observadas confirmam que a calcinação promoveu a formação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na

fase ortorrômbica (T) e apresentou uma estrutura mais ordenada, de acordo com o observado pelos resultados de DRX. A amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial apresentou picos ainda mais bem definidos e a presença de picos adicionais em 900 cm<sup>-1</sup> e 997 cm<sup>-1</sup>, atribuídos aos modos de alongamento simétrico e anti-simétrico das ligações Nb=O terminais, respectivamente (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003). Estes picos podem ser relacionados a fase monoclinica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que está de acordo com o observado pela análise de DRX. O tratamento hidrotérmico na amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, tornou os picos mais intensos e mais bem definidos o que indica o aumento do ordenamento estrutural desta amostra causado pelo tratamento hidrotérmico.

**Figura 13:** Espectroscopia de espalhamento Raman das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas por diferentes métodos de síntese e empregando diferentes precursores.



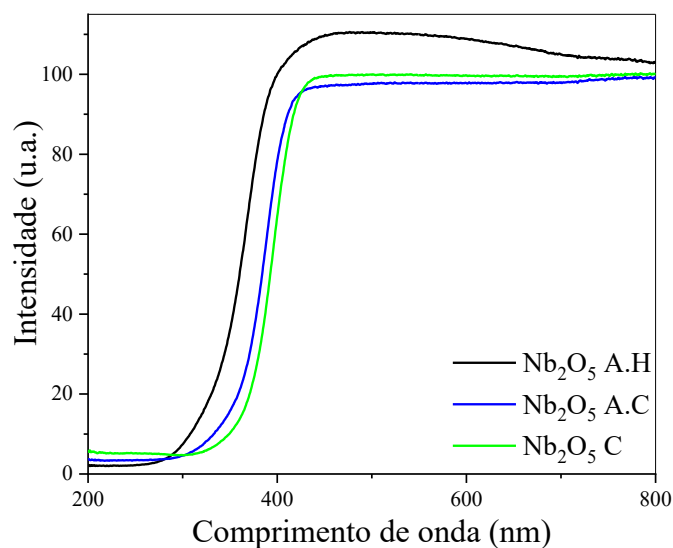
Fonte: A autora

As propriedades eletrônicas das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram caracterizadas por espectroscopia de reflectância difusa (DRS UV-Vis), **Figura 14**. As energias de band gap das amostras sintetizadas foram determinadas aplicando-se a equação de Tauc aos dados de DRS:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (4.1)$$

Onde,  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$ ,  $E_g$ ,  $A$  são o coeficiente de absorção, constante de Planck, frequência da radiação, energia de band gap e uma constante, respectivamente. A constante  $n$  é dependente do tipo de transição que ocorre entre as bandas do semicondutor, onde  $n=1$  para uma transição direta, e  $n=4$  para uma transição indireta. Os valores de energia de band gap obtidas podem ser observados na **Tabela 2**. A amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H. apresentou o maior valor de energia de band gap em comparação com as demais amostras, aproximadamente 3,3 eV. As demais amostras apresentaram energia de band gap em torno de 3,1 eV, que indica que as fases ortorrômbica e monoclinica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam um valor de band gap levemente menor que a fase pseudo-hexagonal, os valores de band gap e a tendência observada estão de acordo com o observado na literatura (ÜCKER *et al.*, 2019)

**Figura 14:** Espectroscopia de reflectância difusa das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas por diferentes métodos de síntese e empregando diferentes precursores.



Fonte: A autora



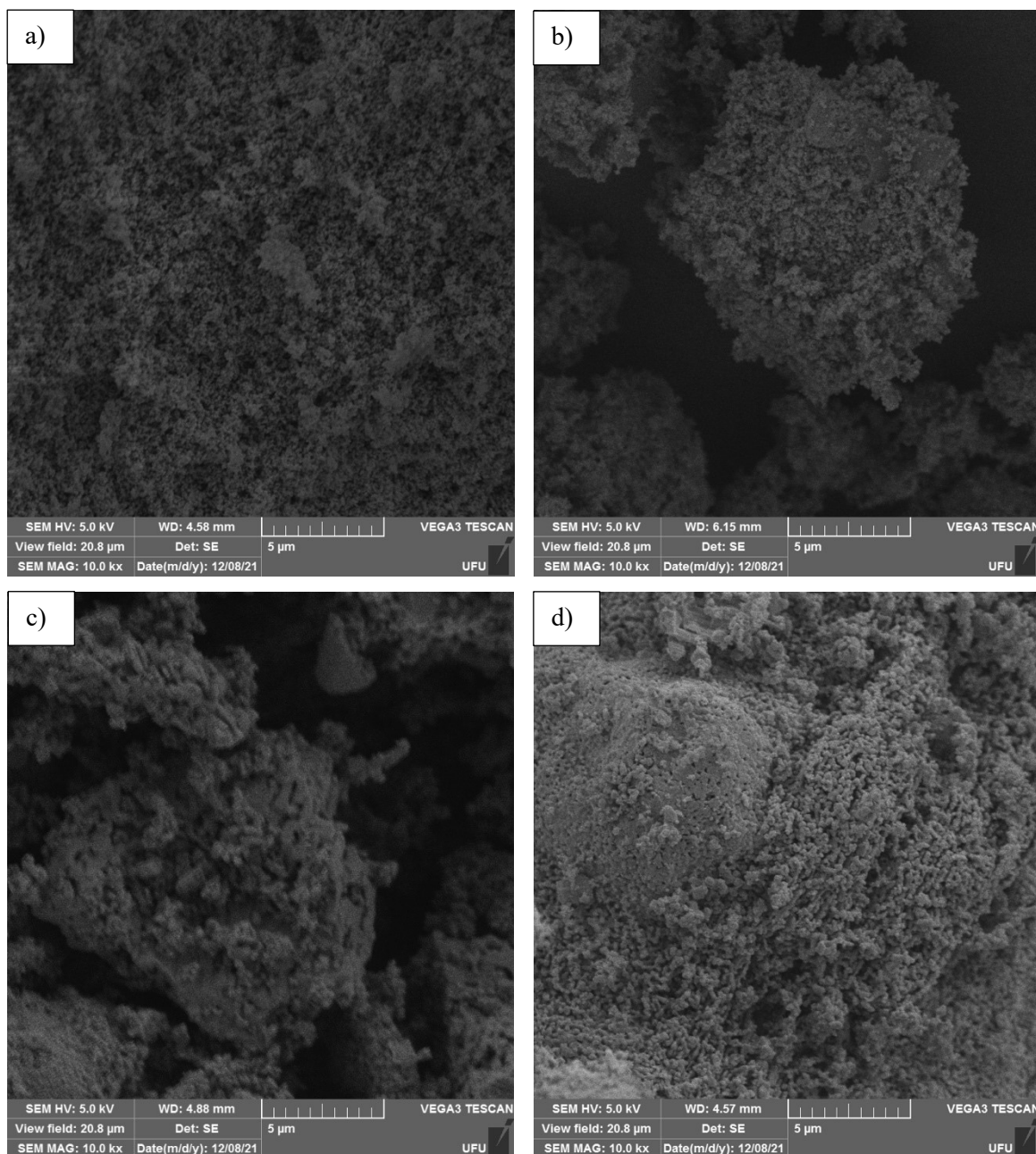
**Tabela 2:** Valores de *band gap* para as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos pelo equação de Tauc.

Amostra	Band gap (eV)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.H.	3,3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.C	3,1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> C.H	3,1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> C	3,1

As amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas tiveram sua morfologia caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), **Figura 15**. Pode ser observado que todas as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam nanopartículas majoritariamente com morfologia esférica. A amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H apresentou partículas nanométricas com tamanho e morfologia homogêneas, o que indica que o método hidrotérmico foi eficiente. No entanto, a calcinação do complexo amoniacal de Nb resultou na formação de placas micrométricas, causado pela sinterização das partículas em altas temperaturas. A área superficial específica das amostras Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H. e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.C. foram obtidas pelo método de BET aplicado aos dados de fisissorção de N<sub>2</sub> e foram observados os seguintes valores, 200 m<sup>2</sup>/g e 29 m<sup>2</sup>/g. Desta forma, pode ser verificado que a calcinação do precursor resultou em uma área superficial específica cerca de 7 vezes menor do que a amostra obtida pela rota hidrotérmica. Este resultado está de acordo com a observação feita pelas imagens de MEV, que mostrou que o tamanho das partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cresceu após a calcinação do precursor. Por outro lado, pode ser observado que o tratamento hidrotérmico no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial não causou modificações significativas na sua morfologia (Figura 15c e d).

As imagens de MEV das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que foram obtidas utilizando o complexo amoniacal de Nb como precursor não foram conclusivas, devido ao pequeno tamanho de partícula destas amostras. Desta forma, a morfologia dessas amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (**Figura 16**), pois esta técnica apresenta uma maior resolução.

**Figura 15:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H, b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.C, c) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> C.H e d) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial.

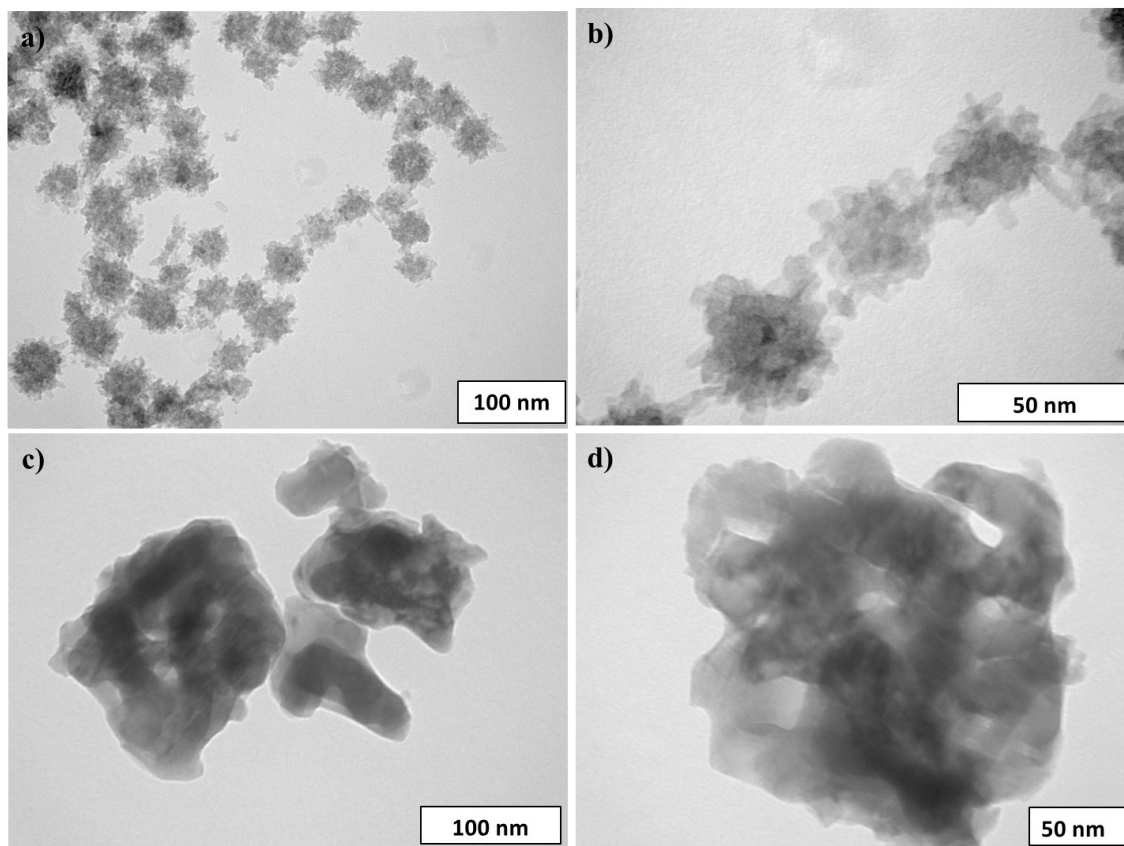


Fonte: A autora

As imagens de MET da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H são apresentadas na **Figura 16a-b**. Pode ser observado que esta amostra é composta por aglomerados esféricos com tamanho médio

em torno de 50 nm, composto por partículas de cerca de 10 nm com morfologia esféricas e de nanobastões. A calcinação do precursor amoniacal de Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  C.H) resultou no aumento do tamanho das partículas devido a sinterização em alta temperatura (**Figura 16c e d**), pode ser observado partículas maiores que 100 nm, assim como observado pelas imagens de MEV.

**Figura 16:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras a) e b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H, c) e d)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  C.H.



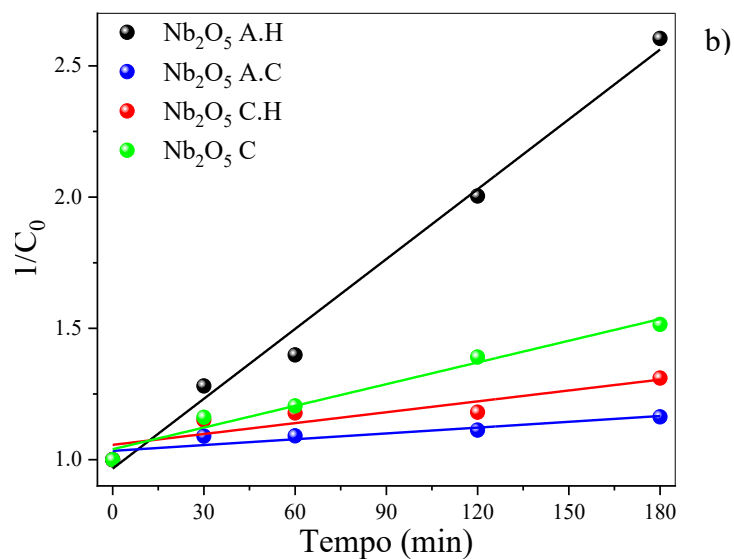
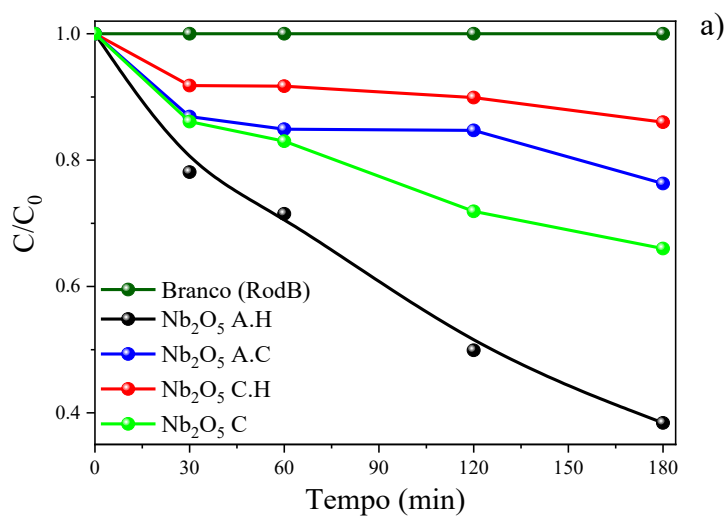
Fonte: A autora

## 4.2) Avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5$

O desempenho fotocatalítico das amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas foi investigado utilizando dois poluentes orgânicos, Rodamina B e Amilorida. A **Figura 17a**, apresenta a cinética de fotodegradação do corante Rodamina B catalisado pelas amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sob radiação ultravioleta. Pode ser observado que apenas a ação da radiação ultravioleta, *i.e.* a fotólise direta, provocou uma degradação insignificante do corante. Por outro lado, todas as amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostraram-se ativas na degradação do corante Rodamina B, já que as curvas de fotodegradação do corante catalisadas pelas amostras estão abaixo da curva de fotólise direta. O desempenho fotocatalítico das amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas foi comparado com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial. Pode ser observado que o tratamento hidrotérmico utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial como precursor não resultou no aumento da atividade fotocatalítica, provavelmente por que o tratamento hidrotérmico resultou no aumento do tamanho das partículas da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  C.H, como observado pelas imagens de MEV. Adicionalmente, a calcinação do precursor complexo amoniacal de nióbio apresentou um desempenho fotocatalítico menor do que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial. Por outro lado, a amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H. apresentou uma atividade maior do que a amostra utilizada como referência, mais de 60% da Rodamina B foi degradado após 180 min sob irradiação UV. A amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H. apresenta uma maior atividade provavelmente devido a sua maior área superficial específica e a presença de grupos hidroxila adsorvidos na sua superfície que podem atuar como intermediários na formação da radical hidroxila (MENDONÇA *et al.*, 2014). É importante salientar, que as amostras obtidas apresentam diferentes fases cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e que a ordem de fotoatividade observada pode também está relacionada a atividade intrínseca de cada fase cristalina.

Para o melhor entendimento do processo e da ordem de fotoatividade, a cinética da reação de fotodegradação foi estudado, este estudo é importante, pois com ele possível verificar se a reação segue pelo mesmo mecanismo até o tempo monitorado ou se há uma mudança de mecanismos, além de verificar se os diversos fotocatalisadores encaminham a reação pelo mesmo mecanismo (MENDONÇA; RIBEIRO, 2011).

**Figura 17:** a) Cinética de fotodegradação do corante Rodamina B (5 mg/L) catalisado pelas amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob radiação ultravioleta. b) Gráfico com os dados obtidos ao se aplicar Cinética de segunda-ordem aplica



Fonte: A autora

Considerando que a fonte de luz utilizada é constante, e o número de sítios ativos do fotocatalisador é dependente somente da sua área superficial, desde que não ocorra envenenamento destes durante o processo, é esperado que a reação siga uma cinética de primeira ou segunda-ordem:

$$v = -\frac{d[\text{Rod. B}]}{dt} = k[\text{Rod. B}] \quad (1^{\text{a}} \text{ ordem})$$

$$v = -\frac{d[\text{Rod. B}]}{dt} = k[\text{Rod. B}]^2 \quad (2^{\text{a}} \text{ ordem})$$

Onde,  $v$  é a velocidade da reação,  $[\text{RodB}]$  é a concentração do corante,  $t$  é o tempo, e  $k$  é a constante cinética da reação. Integrando as leis de velocidade obtemos as seguintes equações (4.3):

$$\ln \frac{[\text{Rod. B}]}{[\text{Rod. B}]_0} = -kt \quad (\text{Eq. integrada de } 1^{\text{a}} \text{ ordem})$$

$$\frac{[1]}{[\text{Rod. B}]} = \frac{[1]}{[\text{Rod. B}]_0} - kt \quad (\text{Eq. integrada de } 2^{\text{a}} \text{ ordem})$$

As duas equações linearizadas foram aplicadas aos dados da cinética de fotodegradação do corante RodB. Foi verificado, que a cinética de segunda ordem apresentou um melhor ajuste dos dados experimentais do que a cinética de primeira ordem. Portanto, as constantes de velocidade de segunda ordem são apresentadas na **Tabela 3**, onde o ajuste da curva é mostrado pelos valores de coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), o que confirma que o mecanismo de fotodegradação do corante RodB segue por um mecanismo de segunda ordem. A ordem de fotoatividade verificado anteriormente é confirmada ao comparar os valores da constante cinética da reação obtidos, onde a amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H apresentou uma constante 3 vezes maior do que a amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial.

As amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também foram aplicadas na degradação do corante azul de metileno, no entanto, as amostras apresentaram uma alta adsorção deste poluente, de modo

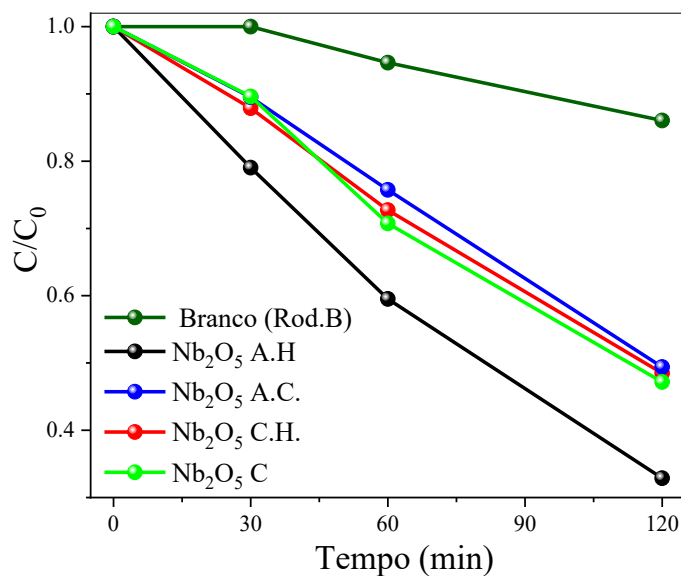
que não foi possível avaliar a atividade fotocatalítica quando utilizado este. Isto ocorre, pois as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> geralmente apresentam a superfície carregada negativamente na faixa de pH estudado, enquanto o azul de metileno é um corante catiônico, portanto estes apresentam uma forte interação o que provoca a sua adsorção na superfície do material (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; MOURÃO, H. A. J. L. *et al.*, 2015). Apesar disso, fica evidente o potencial das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, visto que estas podem promover o tratamento da água por dois diferentes processos.

**Tabela 3:** Constantes cinéticas da reação de fotodegradação do corante RodB ( $k_{\text{RodB}}$ ) e seus respectivos coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) para as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

<b>Amostra</b>	<b><math>k_{\text{RodB}} \cdot 10^{-3}</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.H	8,9	0,99
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> A.C	0,7	0,91
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> C.H	1,4	0,91
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> C	2,7	0,98

Para verificar a versatilidade das amostras Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicações fotocatalíticas, estas foram aplicadas na fotodegradação do fármaco amilorida sob radiação ultravioleta (**Figura 18**). Todas as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostraram-se ativas também na degradação da amilorida, já que as curvas de fotodegradação do corante catalisadas pelas amostras estão abaixo da curva de fotólise direta. A amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H. apresentou uma atividade maior do que as demais amostras, com cerca de 70% de degradação da amilorida, enquanto as demais amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram menos de 50% de degradação da amilorida após 120 min sob irradiação UV. Isto confirma que a área superficial específica e a hidroxilação superficial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desempenham papéis fundamentais na atividade fotocatalítica das amostras na degradação dos poluentes orgânicos.

**Figura 18:** Cinética de fotodegradação do fármaco amilorida (10 mg/L) catalisado pelas amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob radiação ultravioleta.



Fonte: A autora

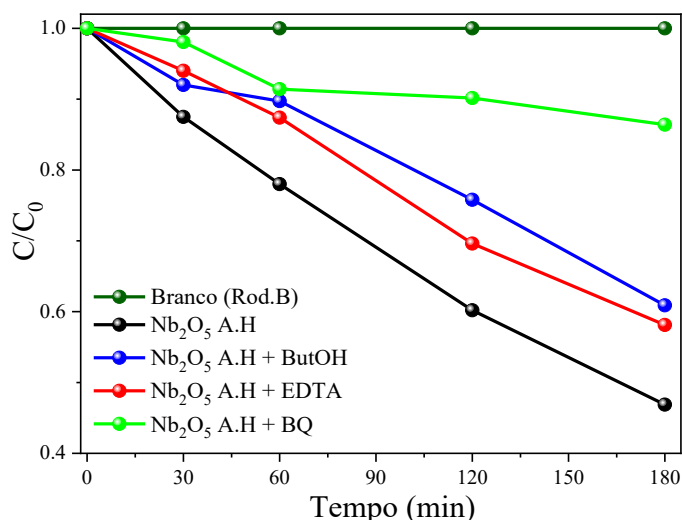
Os mecanismos reacionais responsáveis pela degradação dos poluentes foram investigados por meio de ensaios fotocatalíticos na presença de sequestradores das principais espécies ativas, radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), radical superóxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ), e o buraco fotogerado na BV do semicondutor. Existem três mecanismos principais que podem estar envolvidos no processo de degradação fotocatalítica de poluentes: mecanismo indireto, mecanismo direto e processo de fotossensibilização (LOPES *et al.*, 2015; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; MENDONÇA *et al.*, 2014). O mecanismo fotocatalítico foi avaliado pela utilização de reagentes sequestradores de espécies ativas durante a degradação da RodB: 1-butanol (sequestrador de  $\cdot\text{OH}$ ), EDTA (sequestrador de buracos) e Benzoquinona (sequestrador de  $\text{O}_2\cdot^-$ ) (CAO *et al.*, 2011; LI, Y. *et al.*, 2011). Foi utilizado a amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H para realizar os estudos dos mecanismos reacionais, pois esta apresentou a maior fotoatividade na



degradação dos poluentes, como observado na **Figura 17 e 18**. Os resultados da cinética de fotodegradação na presença dos sequestradores de espécies ativas podem ser observado na **Figura 19**.

Como pode ser observado na **Figura 19**, todos os sequestradores de espécies ativas utilizados resultaram na diminuição da atividade da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H na degradação do corante RodB. Isto é um indicativo que as duas espécies radicalares ( $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2\cdot^-$ ) e o buraco foto gerado na BV participam no processo de fotodegradação dos poluentes orgânicos. No entanto, pode ser observado que a benzoquinona foi o sequestrador que provocou a maior redução na atividade da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H., o que demonstra que o radical superóxido é a principal espécie responsável pela degradação do corante RodB. Além disso, destaca-se que a utilização do 1-butanol e do EDTA causou uma redução na atividade do fotocatalisador similar, como a formação do buraco na BV do semiconductor é uma etapa intermediária na formação do radical  $\cdot\text{OH}$ , podemos afirmar que o efeito observado quando utilizado o EDTA está relacionado a inibição da formação do radical  $\cdot\text{OH}$  e não necessariamente a ação do buraco na oxidação direta do poluente orgânico. Portanto, o resultado confirma que o mecanismo indireto é o principal responsável pela degradação dos poluentes orgânicos.

**Figura 19:** a) Cinética de fotodegradação do corante RodB ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) catalisado pela amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  A.H na presença 1-butanol ( $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ), EDTA e benzoquinona ( $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ).



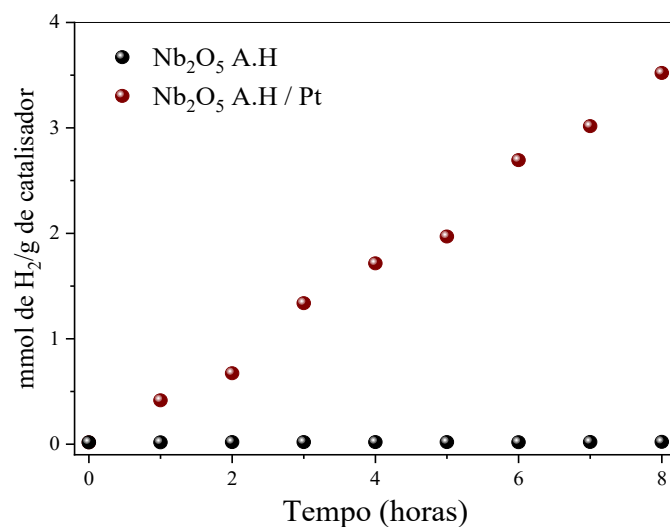
Fonte: A autora

A capacidade apresentada pela amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H de gerar radicais O<sub>2</sub><sup>•</sup> como demonstrado pelo estudo dos mecanismos reacionais, motivou a aplicação desta amostra como fotocatalisador na produção do H<sub>2</sub>. Pois, como é sabido os potenciais de redução destas semi-reações são similares, logo é esperado que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seja capaz também de produzir H<sub>2</sub>. Portanto, esta amostra foi selecionada para investigação das suas propriedades fotocatalíticas na produção de H<sub>2</sub> (**Figura 20**). No entanto, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro apresentou uma baixa atividade na produção de H<sub>2</sub>. Isto acontece devido a rápida recombinação dos elétrons foto gerados na BC do semicondutor e também por conta da fraca interação entre o H<sup>+</sup> e a superfície do catalisador. Uma forma de contornar estes desafios é por meio da deposição de nanopartículas de Pt na superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de modo que este pode atuar tanto como um excelente acceptor de elétrons o que resulta no aumento do tempo de vida dos portadores e carga, como aumentando a interação do H<sup>+</sup> na sua superfície e promovendo o processo de transferência de carga interfacial (WANG, S.; CUI; *et al.*, 2022; YANG, J. *et al.*, 2013).

Desta forma, o desempenho fotocatalítico da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H. foi estudada com e sem a deposição de 1% Pt na sua superfície. Na Figura 20, é apresentado o desempenho dos materiais na evolução de hidrogênio na presença de metanol (solução aquosa de metanol 20% V/V). Mesmo sem a presença de Pt, pode ser verificado que a amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H. foi capaz de produzir H<sub>2</sub>, no entanto o desempenho observado foi aquém do esperado para uma aplicação prática. Por outro lado, a modificação superficial da amostra com nanopartículas de Pt aumentou drasticamente o seu desempenho fotocatalítico na produção de H<sub>2</sub>. A atividade fotocatalítica observada está de acordo com excelentes resultados apresentados por outros semicondutores de Nb na literatura, onde foi observado uma produção de H<sub>2</sub> de cerca de 4 mmol/g de catalisador. Por exemplo, Nunes e colaboradores (2021) modificaram o hexaniobato (K<sub>4-x</sub>H<sub>x</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>) com diferentes cocatalisadores tais como Co e Fe, a modificação com Co apresentou a maior atividade na produção de H<sub>2</sub> e na mesma faixa observado neste trabalho (NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021). Alves e colaboradores (2022) modificaram K<sub>4-x</sub>H<sub>x</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> com nanopartículas de ouro e

apresentaram um desempenho muito similar ao apresentado neste trabalho (ALVES *et al.*, 2022)

**Figura 20:** Cinética da produção de H<sub>2</sub> sob irradiação UV-vis, utilizando uma solução aquosa de metanol com reagente de sacrifício (20% v/v) e a amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> A.H pura e modificada com Pt como fotocatalisador.



Fonte: A autora

## 5) *CONCLUSÕES*

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que o método de síntese e o precursor de Nióbio empregado apresentaram papel importante nas propriedades estruturais e superficiais das amostras obtidas. O método de síntese empregado também causou uma alteração significativa na morfologia das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os materiais a base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos pelo método hidrotérmico e calcinação demonstraram potencial para aplicação na fotodegradação da Amilorida e Rodamina B sob luz UV. O método hidrotérmico utilizando o precursor oxalato amoniacal de nióbio apresentou os melhores resultados na degradação dos poluentes, pois esta amostra apresentou menor tamanho de partícula, maior área superficial específica e uma maior concentração de grupos hidroxila em sua superfície. Os mecanismos reacionais envolvidos no processo de fotodegradação dos poluentes também foram estudados, foi verificado que o mecanismo de oxidação indireta mediado pelos radicais superóxido e hidroxila foi o principal responsável pela degradação dos poluentes orgânicos. Por fim, a modificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com Pt resultou em um material com desempenho similar na produção de H<sub>2</sub> à materiais a base de Nb que apresentam excelente desempenho para esta reação. Portanto, O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um semicondutor que apresenta excelentes propriedades fotocatalíticas para aplicação tanto no tratamento de efluentes quanto na área de produção de energia renovável por meio da produção de hidrogênio verde.

## 6) REFERÊNCIAS

AHMAD, K.; GHATAK, H. R.; AHUJA, S. M. A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H<sub>2</sub> production through water splitting: A sustainable approach. *Environmental Technology and Innovation*, v. 19, p. 100893, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100893>>.

AIT AHSAINI, H. *et al.* Cationic dyes adsorption onto high surface area ‘almond shell’ activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Materials Today Chemistry*, v. 8, p. 121–132, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.004>>.

ALVES, H. O. *et al.* Highly Stable Au/Hexaniobate Nanocomposite Prepared by a Green Intercalation Method for Photoinduced H<sub>2</sub> Evolution Applications. *ACS Applied Energy Materials*, v. 5, n. 7, p. 8371–8380, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00918>>.

ANDERSON, A. *et al.* Treatment of heavy metals containing wastewater using biodegradable adsorbents: A review of mechanism and future trends. *Chemosphere*, v. 295, p. 133724, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133724>>.

ASAHI, R. *et al.* Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, v. 293, p. 269–271, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1061051>>.

BEDNARCZYK, K.; STELMACHOWSKI, M.; GMUREK, M. The influence of process parameters on photocatalytic hydrogen production. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, v. 38, n. 2, p. 680–687, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ep.12998>>.

BHATNAGAR, A. *et al.* An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 499–511, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>>.

BILIŃSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Comparison between industrial

and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 550–559, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.100>>.

BONDARDE, M. P. *et al.* Oxidative degradation of organic pollutants using reusable catalyst. *Applied Nanoscience*, n. 0123456789, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13204-022-02708-y>>.

BRASLAVSKY, S. E. *et al.* Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*, v. 83, n. 4, p. 931–1014, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>>.

BUENO, R. T. *et al.* Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>>.

CAMARGO, E. R.; DANCINI, M. G.; KAKIHANA, M. The oxidant peroxo method (OPM) as a new alternative for the synthesis of lead-based and bismuth-based oxides. *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 1, p. 131–138, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.288>>.

CAO, J. *et al.* Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties. *Catalysis Communications*, v. 13, n. 1, p. 63–68, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.06.019>>.

CHEN, Y. C. *et al.* Au@Nb@H x K1-x NbO3 nanopeapods with near-infrared active plasmonic hot-electron injection for water splitting. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02676-w>>.

CHEN, Y. R.; HASHIMOTO, A. G. Substrate utilization kinetic model for biological treatment process. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 22, n. 10, p. 2081–2095, 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bit.260221008>>.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for

wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>>.

CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERN, C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water*, v. 12 (102), 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/w12010102>>.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr030027b>>.

DA SILVA, G. T. S. T. *et al.* Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO<sub>2</sub> photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 242, n. July 2018, p. 349–357, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.017>>.

FREIRE, R. S. *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400013>>.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/238037a0>>.

GOULART, L. A. *et al.* Towards a higher photostability of ZnO photo-electrocatalysts in the degradation of organics by using MMO substrates. *Chemosphere*, v. 271, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129451>>.

GUO, Q. *et al.* Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, v. 31, n. 50, p. 1–26, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201901997>>.

GUO, W. *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity of Nonuniformly Nitrogen-Doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by Prolonging the Lifetime of Photogenerated Holes. *Nanomaterials*, v. 12, n. 10, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/nano12101690>>.

HANAFI, M. F.; SAPAWE, N. A review on the water problem associate with organic

pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, v. 31, n. 2020, p. A141–A150, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>>.

HASANPOUR, M.; HATAMI, M. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. *Journal of Molecular Liquids*, v. 309, p. 113094, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113094>>.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 12, p. 8269–8285, 2005. Disponível em: <<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>>.

HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D. *et al.* Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, v. 2, n. 12, p. 1231, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B907933E>>.

KHAN, S. *et al.* Dual function of rhodium photodeposition on ZnO/ZnS: Enhanced H<sub>2</sub> production and photocorrosion suppression in water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 26, p. 9713–9722, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.045>>.

LEAL, G. F. *et al.* Design of Nickel Supported on Water-Tolerant Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts for the Hydrotreating of Lignin Streams Obtained from Lignin-First Biorefining. *iScience*, v. 15, p. 467–488, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.05.007>>.

LEITE, E. R. *et al.* Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. *The journal of physical chemistry. B*, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp0642544>>.

LI, S. *et al.* Antibiotics degradation by advanced oxidation process (AOPs): Recent advances in ecotoxicity and antibiotic-resistance genes induction of degradation products. *Chemosphere*, v. 311, n. P2, p. 136977, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136977>>.

LI, W. Influence of electronic structures of doped TiO<sub>2</sub> on their photocatalysis.



*Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, v. 9, n. 1, p. 10–27, 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1002/pssr.201409365>>.

LI, Y. *et al.* Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 334, n. 1–2, p. 116–122, 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.11.005>>.

LI, Y. N. B.; MOORE, D. E.; TATTAM, B. N. Photodegradation of amiloride in aqueous solution. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 183, n. 2, p. 109–116, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(99\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00035-6)>.

LIANG, L. *et al.* Efficiency and mechanisms of rhodamine B degradation in Fenton-like systems based on zero-valent iron. *RSC Advances*, v. 10, n. 48, p. 28509–28515, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0RA03125A>>.

LIN, Y.; HU, H.; HU, Y. H. Role of ZnO morphology in its reduction and photocatalysis. *Applied Surface Science*, v. 502, p. 144202, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144202>>.

LIU, G. *et al.* Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.*, v. 20, n. 5, p. 831–843, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B909930A>>.

LOPES, O. F. *et al.* Insights into the photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterostructures prepared by one-step hydrothermal method. *RSC Advances*, v. 8, n. 20, p. 10889–10897, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8RA00605A>>.

LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quimica Nova*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>>.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A

mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 800–808, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>>.

MA, X. *et al.* Visible light-driven selective oxidation of amines by cooperative photocatalysis of niobium oxide nanorods with an electron–proton transfer mediator. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 633, p. 959–966, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.001>>.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>>.

MENDONÇA, V. R. *et al.* TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, v. 298, p. 182–191, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.157>>.

MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. Influence of TiO<sub>2</sub> morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, n. 3–4, p. 298–305, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.018>>.

MENG, A. *et al.* Dual Cocatalysts in TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Advanced Materials*, v. 31, n. 30, p. 1–31, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201807660>>.

MOREIRA, A. J. *et al.* Photodegradation of fluoxetine applying different photolytic reactors: Evaluation of the process efficiency and mechanism. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 5, p. 1010–1024, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180250>>.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800032>>.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Rapid hydrothermal synthesis and pH-dependent

photocatalysis of strontium titanate microspheres. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 30, p. 651–657, 2015.

MURUGANANDHAM, M. *et al.* Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, v. 2014, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/821674>>.

NIE, L.; ZHANG, Q. Recent progress in crystalline metal chalcogenides as efficient photocatalysts for organic pollutant degradation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 4, n. 12, p. 1953–1962, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7qi00651a>>.

NUNES, B. N. *et al.* Recent advances in niobium-based materials for photocatalytic solar fuel production. *Catalysts*, v. 10, n. 1, p. 126, 16 jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/catal10010126>>.

NUNES, B. N.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T. Photoinduced H<sub>2</sub> Evolution by Hexaniobate Sheets Grafted with Metal Ions: The Fate of Photogenerated Carriers. *ACS Applied Energy Materials*, v. 4, n. 4, p. 3681–3692, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00128>>.

OUASFI, N.; SABBAR, E.; KHAMLICHE, L. Intercalated double layer hydroxide with sodium lauryl sulfate for cationic dye adsorption from aqueous solution. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, v. 7, n. 1, p. 647–660, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s41204-021-00188-z>>.

PANIAGUA, C. E. S. *et al.* Matrix Effects on the Degradation of Gemfibrozil, Hydrochlorothiazide, and Naproxen by Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, n. 6, p. 1161–1169, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200002>>.

PARK, H. *et al.* Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO<sub>2</sub>. *Energy Environ. Sci.*, v. 9, p. 411–433, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C5EE02575C>>.

PEIXOTO, D. A. *et al.* Hydrothermal synthesis as a versatile tool for the preparation

of metal hexacyanoferrates: a review. *Journal of Materials Science*, v. 58, n. 7, p. 2993–3024, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-023-08190-3>>.

PRADO, A. G. S. *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>>.

PUPO NOGUEIRA, R. F. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>>.

REN, Y. *et al.* A critical review of environmental remediation via iron-mediated sulfite advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 455, p. 140859, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140859>>.

RYCHTOWSKI, P. *et al.* Role of the Hydroxyl Groups Coordinated to TiO<sub>2</sub> Surface on the Photocatalytic Decomposition of Ethylene at Different Ambient Conditions. *Catalysts*, v. 12, n. 4, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/catal12040386>>.

SCHNEIDER, J. *et al.* Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.*, v. 114, n. 9, p. 9919–9986, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr5001892>>.

SCHRAUZER, G. N.; GUTH, T. D. Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, n. 22, p. 7189–7193, 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00464a015>>.

STEINBACH, F. Photosensitized Oxidation of Carbon Monoxide on Semiconductors supported on Silver. *Nature*, v. 215, n. 5097, p. 152–153, 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/215152a0>>.

SU, K.; LIU, H.; *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Based Photocatalysts. *Advanced Science*, v. 8, n. 8, p. 1–25, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/advs.202003156>>.

SU, K.; WANG, Y.; *et al.* Tuning the Pt species on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by support-induced modification in the photocatalytic transfer hydrogenation of phenylacetylene. *Applied*

*Catalysis B: Environmental*, v. 298, p. 120554, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120554>>.

TANAKA, K.; BLYHOLDER, G. Photocatalytic reaction on zinc oxide. II. Oxidation of carbon monoxide with nitrous oxide and oxygen. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 76, n. 13, p. 1807–1814, 1972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100657a003>>.

TELES, D. D.; COSTA, R. H. P. G. *Reúso da Água Conceitos, Teorias e Práticas*. 2a. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

TONG, H. *et al.* Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Advanced materials*, v. 24, n. 2, p. 229–51, 2012. Disponível em: <<http://doi.org/10.1002/adma.201102752>>.

ÜCKER, C. L. *et al.* Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 4, p. 1884–1892, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/jace.16080>>.

ÜCKER, C. L. *et al.* The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Factorial design of experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 435, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114294>>.

UNICEF & WHO. *Progress on household drinking water, sanitation and hygiene, 2000-2017*. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <<https://washdata.org/sites/default/files/documents/reports/2019-07/jmp-2019-wash-households.pdf>>.

VAN DOORSLAER, X. *et al.* TiO<sub>2</sub> mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 111–112, p. 150–156, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.029>>.

VENTURA, W. M. *et al.* Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. *Catalysis Communications*, v. 99,

p. 135–140, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.004>>.

WACŁAWEK, S. *et al.* Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 330, n. July, p. 44–62, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>>.

WANG, J.; LIU, Z.; CAI, R. A new role for Fe<sup>3+</sup> in TiO<sub>2</sub> hydrosol: Accelerated photodegradation of dyes under visible light. *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 15, p. 5759–5764, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es800616b>>.

WANG, S.; ZHANG, J.; *et al.* Morphology-dependent photocatalysis of graphitic carbon nitride for sustainable remediation of aqueous pollutants: A mini review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 107438, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107438>>.

WANG, S.; CUI, D.; *et al.* Roles of Cocatalysts on BiVO<sub>4</sub> Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation: A Minireview. *Energy & Fuels*, v. 36, n. 19, p. 11394–11403, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01391>>.

XU, H. *et al.* Recent advances in TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 32, p. 12642–12661, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c4ta00941j>>.

XUE, J. *et al.* Facile preparation of C, N co-modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoneedles with enhanced visible light photocatalytic activity. *Dalton Trans.*, v. 45, n. 41, p. 16519–16525, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C6DT03548E>>.

YANG, G.; PARK, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials*, v. 12, n. 7, p. 1177, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma12071177>>.

YANG, J. *et al.* Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar300227e>>.

YONEYAMA, H.; TOYOGUCHI, Y.; TAMURA, H. Reduction of methylene blue

on illuminated titanium dioxide in methanolic and aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 76, n. 23, p. 3460–3464, 1972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100667a027>>.

YOUNIS, S. A.; KIM, K. H. Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges. *Catalysts*, v. 10, n. 10, p. 1–8, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/catal10101109>>.

YU, K. *et al.* Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub>: Pathways and mechanism. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 37, p. 10024–10032, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp905173e>>.

ZHAO, C. *et al.* Effective removal of antineoplastic doxorubicin by 0D Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quantum dots embed 3D porous C-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Degradation mechanism, pathway and toxicity assessment. *Applied Surface Science*, v. 612, p. 155861, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155861>>.

ZHAO, J. *et al.* Enhanced degradation of amiloride over Bi<sub>2</sub>FeNbO<sub>7</sub>/bisulfite process: Key factors and mechanism. *Chemosphere*, v. 300, p. 134573, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134573>>.

ZHOU, K. G.; TOKUDA, M. Study on solubility of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in KOH solution and alkali leaching of niobite. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, v. 7, n. 4, p. 173–174, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11771-000-0046-4>>.

ZHOU, W. *et al.* Synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities. *Small*, v. 9, n. 1, p. 140–147, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smll.201201161>>.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; PEÑUELA, G. A. Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: effect of operational parameters and mineralization/biodegradability studies. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 7, p. 6022–6030, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6468-9>>.

