



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**IURY HORRAN PEREIRA CASTRO**

**MATERIAIS DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA FOTODEGRADAÇÃO**  
**DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

**UBERLÂNDIA**

**2024**

IURY HERRAN PEREIRA CASTRO

**MATERIAIS DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA FOTODEGRADAÇÃO  
DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

**Orientadora:** Profa. Dra. Renata Cristina de Lima.

UBERLÂNDIA

2024

IURY HERRAN PEREIRA CASTRO

**MATERIAIS DE ÓXIDO DE NIÓBIO PARA FOTODEGRADAÇÃO  
DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

**Uberlândia, 23 de abril de 2024.**

---

Profa. Dra. Renata Cristina de Lima  
(Orientadora)

---

Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes  
(Examinador)

---

Profa. Dra. Elaine Kikuti  
(Examinadora)

*Dedico este trabalho a todos que contribuíram para a escrita do livro da minha vida, em especial, meu pai e minha mãe, por me darem a oportunidade de viver. Dedico também a meu amigo Waldir, que Deus o tenha, irmão!*

*“Aquele que tem um porquê, pode superar quase  
qualquer como”*

*Friedrich Nietzsche*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à minha irmã, Ingredy, que me ajudou durante a execução do trabalho, seu carinho me mantém de pé. À minha mãe, Marília Luíza e meu pai, Júlio César, que me ensinaram, desde pequeno a nunca desistir e sempre dar o meu melhor em tudo que eu faço, sem vocês, e suas palavras, não seria uma mínima fração do homem que sou hoje.

À minha orientadora, profa. Dra. Renata, por todo o suporte a mim direcionado durante a execução de toda a pesquisa, sem esse apoio, certamente não seria capaz de executar aquilo que executei.

A todo o Movimento Empresa Júnior, em especial à QuímEJ por me proporcionar experiências inigualáveis e conhecer verdadeiros líderes e pessoas preocupadas em contribuir com o mundo, pessoas estas, que carrego ainda hoje após não mais fazer parte desta, que para mim, foi uma segunda família.

Aos amigos que fiz na jornada que trilhei no curso, em especial à Débora, Eduardo, Karinne, à Thais, há muito mais que falar sobre nosso caminho, mas de forma resumida, foi uma honra trilhá-lo com vocês. Obrigado por sua amizade e ajuda nessa aventura. Estendo meu agradecimento também ao meu time de calistenia, a Berzerker, sem vocês não teria motivos para me desafiar e forças para lutar minhas batalhas.

Aos grupos GQMIN e LAFOT-CM por me permitirem vivenciar experiências inimagináveis no laboratório, de forma descontraída, mas direcionada, da forma como um dia, sonho proporcionar a pessoas que trabalharemos comigo ou para mim nos negócios que almejo fundar no futuro.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química que me ensinaram muito do universo que tanto amo da ciência daquilo que constitui nossa existência, a química.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química, pela infraestrutura e recursos, às instituições de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq, pelo financiamento, apoio e incentivo ao desenvolvimento da pesquisa e à Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer os equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos.

E a todos aqueles que contribuíram para a escrita não só do presente trabalho, mas do livro da minha vida, seja com uma vírgula, parágrafo ou capítulo, meu muito obrigado a todos.

## RESUMO

O tratamento dos recursos hídricos no planeta é uma ação fundamental para a manutenção da fauna e flora especialmente marinhas. Entretanto, o desenvolvimento humano, e a exigência pelo atendimento de demandas de certos setores da indústria como a indústria farmacêutica e têxtil acarreta na geração de efluentes ricos em poluentes orgânicos persistentes (POPs), que a depender de sua natureza química, podem interferir em diversos processos químicos desses ambientes, como os processos fotoquímicos em casos de espécies químicas que absorvem radiação UV-Vis, como a Rodamina-B e a Amilorida. A presença desses poluentes em água, acarreta em impactos significativos para o ecossistema onde estão inseridos, o que torna necessário o estudo de mecanismos para combater ou reduzir os efeitos nocivos consequentes dessas espécies químicas em meio hídrico. Uma forma de tratar esses efluentes é pelo processo de fotodegradação, que consiste na excitação de um semicondutor com radiação UV-Vis que promove a degradação de espécies químicas na interface sólido-líquido do sistema. O óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) vem sendo apresentado como material promissor para o emprego nesse processo. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar, caracterizar e avaliar a capacidade fotocatalítica de materiais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na sua fase pseudohexagonal (TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) obtidos a partir de diferentes precursores, o pentacloroeto de nióbio e o oxalato amoniacal de nióbio, pelo método hidrotérmico de micro-ondas (HM). Dentre os materiais de interesse, a amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparada a partir do pentacloroeto de nióbio, se mostrou inativa, enquanto o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio, apresentou resultados promissores na fotodegradação dos poluentes em questão, com constantes cinéticas dos processos, de pelo menos 8,61 vezes maior que a Rodamina-B isolada e 6,75 vezes maior que a Amilorida isolada, levando a degradação completa da amilorida em 30 minutos. Além disso, os resultados obtidos na fotodegradação indicam que os resíduos do precursor são grupos funcionais que contribuem para o mecanismo de fotocatalise.

**Palavras-chave:**  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; micro-ondas; fotocatalise; poluentes orgânicos.

## ABSTRACT

The treatment of water resources on the planet is a fundamental action for the maintenance of fauna and flora, especially marine ones. However, human development, and the requirement to meet the demands of certain industry sectors such as the pharmaceutical and textile industries, results in the generation of effluents rich in persistent organic pollutants (POPs), which, depending on their chemical nature, can interfere with several chemical processes in these environments, such as photochemical processes in cases of chemical species that absorb UV-Vis radiation, such as Rhodamine-B and Amiloride. The presence of these pollutants in water leads to significant impacts on the ecosystem in which they are located, which makes it necessary to study mechanisms to combat or reduce the harmful effects resulting from these chemical species in the water environment. One way to treat these effluents is through the photodegradation process, which consists of exciting a semiconductor with UV-Vis radiation that promotes the degradation of chemical species at the system's solid-liquid interface. Niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) has been presented as a promising material for use in this process. Therefore, the objective of the present work was to synthesize, characterize and evaluate the photocatalytic capacity of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  materials in their pseudo-hexagonal phase (TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) obtained from different precursors, niobium pentachloride and niobium ammonium oxalate, by the method of microwave hydrothermal (HM). Among the materials of interest, the sample of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  prepared from niobium pentachloride, proved to be inactive, while the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  prepared from the precursor niobium ammonium oxalate, showed promising results in the photodegradation of the pollutants in question, with constant kinetics of the processes, at least 8.61 times greater than Rhodamine-B alone and 6.75 times greater than Amiloride alone, leading to complete degradation of amiloride in 30 minutes. Furthermore, the results obtained in photodegradation indicate that the precursor residues are functional groups, which contributes to the photocatalysis mechanism.

**Keywords:**  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; microwave, photocatalysis; organic pollutants.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. Nióbio no mundo e no Brasil	1
1.2. Nanomateriais método hidrotérmico de micro-ondas	3
1.3. Poluentes de interesse industrial e introdução à fotocatalise heterogênea	5
1.4. Óxido de nióbio como catalisador	7
1.5. Síntese hidrotérmica de micro-ondas como método de obtenção de materiais nanoestruturados	10
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
2.1. Gerais	11
2.2. Específicos	11
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
3.1. Síntese do material	11
3.1.1 <i>Seleção dos precursores</i>	11
3.1.2 <i>Preparo das soluções</i>	12
3.1.3 <i>Sistema para síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e características do processo para obtenção do pentóxido de nióbio</i>	12
3.1.4 <i>Pré-secagem do material obtido pelo precursor <math>NbCl_5</math></i>	13
3.1.5 <i>Pré-secagem do material obtido pelo precursor <math>NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O</math> como preparado</i>	14
3.1.6 <i>Pré-secagem do material obtido pelo precursor <math>NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O</math> com lavagem simples</i>	14
3.2. Caracterização dos materiais obtidos	15
3.2.1 <i>Caracterização vibracional por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)</i>	15
3.2.2 <i>Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)</i>	15
3.2.3 <i>Caracterização vibracional por espectroscopia de espalhamento Raman</i>	16
3.2.4 <i>Caracterização estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV/FEG)</i>	16
3.3. Avaliação das propriedades fotocatalíticas	16
3.3.1 <i>Preparo das soluções estoque dos poluentes avaliados</i>	16
3.3.2 <i>Preparo do sistema contendo o Óxido de Nióbio</i>	17
3.3.3 <i>Fotodegradação dos poluentes com o emprego do catalisador</i>	17
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>18</b>
4.1. Descrição da síntese e resultados observados	18
4.2. Caracterização do óxido sintetizado por diferentes precursores	20
4.2.1 <i>Caracterização vibracional por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)</i>	20
4.2.2 <i>Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)</i>	24
4.2.3 <i>Caracterização vibracional por espectroscopia de espalhamento Raman</i>	26

4.2.4. <i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV/FEG)</i>	27
4.3. Avaliação das propriedades fotocatalíticas	30
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>39</b>
5.1. Conclusões Gerais	39
5.2. Perspectivas	40

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Minério de pirocloro extraídos de Krasnoyarsk Krai, Rússia.....	1
<b>Figura 2.</b> Produção Global de Nióbio em toneladas no ano de 2023.....	2
<b>Figura 3.</b> Estrutura do corante Rodamina-B.....	6
<b>Figura 4.</b> Estrutura do fármaco Amilorida.....	7
<b>Figura 5.</b> Mecanismo fotocatalítico de um semicondutor (1) formação das cargas elétron (e-) e buraco (h+) pela absorção de fótons $h\nu$ (2) recombinação das cargas (3) Processo de redução através da transferência dos elétrons da BC para os aceptores de elétrons adsorvidos à superfície do semicondutor (geralmente O <sub>2</sub> ); (4) Formação dos radicais hidroxila (•OH) através da transferência de elétrons advindos de grupos hidroxilas adsorvidos para buracos na BV; (5) Ataques dos radicais hidroxilas às moléculas orgânicas.....	9
<b>Figura 6.</b> Componentes do reator (a) e forno micro-ondas modificado com reator inserido (b).....	13
<b>Figura 7.</b> Espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-1650PC UV-Visível.....	18
<b>Figura 8.</b> (a) Pó obtido a partir do pentacloreto de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P1), (b) pó “ <i>as prepared</i> ” obtido a partir do oxalato amoniacal de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a), (c) pó com lavagem simples, obtido a partir do oxalato amoniacal de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2b).....	20
<b>Figura 9.</b> Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P1 (a) e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2b (b).....	21
<b>Figura 10.</b> Difractogramas de raios X das amostras dos óxidos de nióbio sintetizados.....	25
<b>Figura 11.</b> Espectros Raman dos Óxidos de Nióbio partindo de diferentes precursores.....	27
<b>Figura 12.</b> Imagem de MEV-FEG da amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a ampliada (a)X20.000, (b)X30.000 e (c)X50.000.....	28
<b>Figura 13.</b> Histograma das partículas do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a observadas por MEV/FEG.....	29
<b>Figura 14.</b> Reator empregado na fotocatalise (a) completo, (b) seu interior (c) sua tampa com lâmpadas e (d) seu sistema de resfriamento.....;	31
<b>Figura 15.</b> Espectros de absorção da (a) Rodamina-B e (b) Amilorida após 24 horas em contato com o catalisador.....	32

**Figura 16.** Espectros de absorção da Rodamina-B e perfil de decaimento de intensidade pelo processo de fotólise.....34

**Figura 17.** Espectros de absorção da Amilorida perfil de decaimento de intensidade pelo processo de fotólise.....34

**Figura 18.** Curva de degradação fotocatalítica da (a) Rodamina-B e (b)Amilorida.....35

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Reagentes utilizados na síntese do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	12
<b>Tabela 2.</b> Valores de medidas de pH durante a síntese.....	19
<b>Tabela 3.</b> Nomenclatura dos materiais sintetizados.....	19
<b>Tabela 4.</b> Atribuição das bandas observadas nos espectros no IV das amostras de óxido de nióbio - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P1.....	22
<b>Tabela 5.</b> Atribuição das bandas observadas nos espectros no IV das amostras de óxido de nióbio - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2b.....	22
<b>Tabela 6.</b> Tamanho das partículas da amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a.....	29
<b>Tabela 7.</b> Constantes cinéticas da reação de fotodegradação do corante Rodamina-B isolado e na presença de catalisador, com os coeficientes de correlação linear de cada amostra.....	36

## LISTA DE ABREVIACÕES

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

HSLA – (*High Strenght Low Alloy*) Aço de baixa liga e alta resistência

ABIT – Agência Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

GQMIN – Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados

IV – Infravermelho com transformada de Fourier

DRX – Difração de raios X

ICDD – *International Center of Diffraction Data*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MEV/FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

LAFOT-CM – Laboratório de Fotoquímica da UFU

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta e visível

Anl – Analito

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Nióbio no mundo e no Brasil

O nióbio (Nb), um metal de transição com número atômico 41, encontra-se comumente na forma de columbita, frequentemente associado ao tântalo (Ta) em suas fontes naturais (RYNER-CANHAM & OVERTON, 2003). Foi isolado pela primeira vez em 1844 por Heinrich Rose, recebendo seu nome em homenagem a Níobe, da mitologia grega, filha de Tântalo, rei de Tebas. No Brasil, sua história remonta a 1953, quando foram descobertas reservas de pandaíta em Araxá, Minas Gerais, desencadeando a identificação de jazidas de pirocloro, mineral apresentado na Figura 1, composto majoritariamente por óxido de nióbio, com concentração particular em estados como Goiás e Minas Gerais (BRUZIQUESI *et. al*, 2020).

**Figura 1.** Minério de pirocloro extraído de Krasnoyarsk Krai, Rússia.



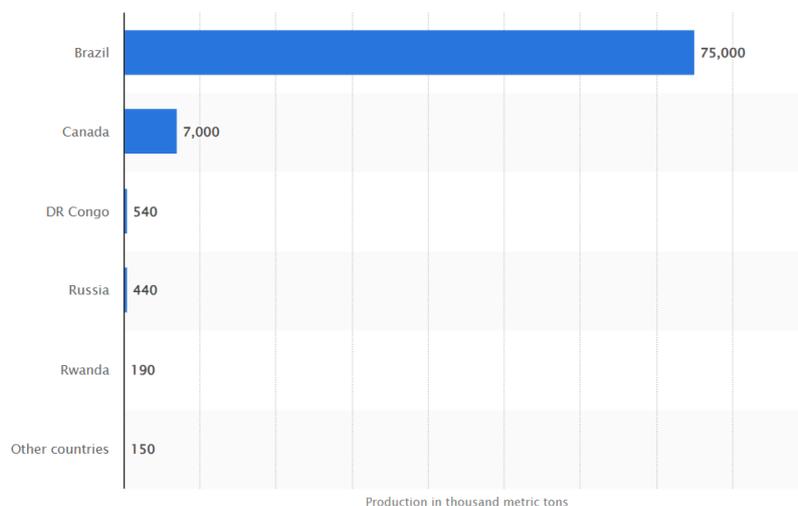
**Fonte:** Imagem por Rob Lavinsky. Mindat (2005)

Este metal, caracterizado por sua ductilidade, alta densidade ( $8,57 \text{ g/cm}^3$ ), elevada temperatura de fusão ( $2468 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e resistência à corrosão, desempenha um papel crucial na fabricação de ligas metálicas, como os aços de baixa liga e alta resistência (HSLA-steel), onde pode compor de 0,03% a 0,1% da liga, conferindo propriedades como resistência física e controle de recristalização. Em aplicações práticas, essas ligas são empregadas em setores variados, desde linhas de bombeamento de petróleo até estruturas automobilísticas e navais, graças à sua contribuição para o refinamento da microestrutura

e, por conseguinte, aprimoramento das propriedades mecânicas (MACKAY *et. al*, 2014; LIOU *et. al*, 1993).

No mercado global, o Brasil se destaca como líder na extração e produção de nióbio, sendo o primeiro colocado na extração e produção mundial deste mineral, seguido pelo Canadá, Congo e Rússia. Na Figura 2, é possível observar o gráfico da produção global de nióbio no ano de 2023 em toneladas. Empresas como a CBMM, líder no mercado nacional, desempenham um papel fundamental nesse panorama, com números expressivos de produção e venda de produtos derivados do nióbio. Conforme indicam os Demonstrativos de Resultado de Exercício do ano de 2022, a CBMM produziu sozinha, cerca de 99.463 toneladas de produtos contendo nióbio, gerando um total de R\$11 bilhões em vendas, sendo a maior parte desse volume destinado ao mercado internacional (CBMM, 2023). A quantidade de nióbio produzida no Brasil, vem apresentando uma queda desde 2021, entretanto, o país ainda foi destaque no ano de 2023, representando, como indicado na Figura 2, cerca de 90% da produção global de materiais de nióbio.

**Figura 2.** Produção global de nióbio em toneladas no ano de 2023.



**Fonte:** Statista (2023).

O nióbio a alguns anos, vem despertando o interesse crescente em pesquisas nacionais e internacionais devido à sua versatilidade, sendo explorado em diversos setores. Na medicina, é utilizado na composição de ligas para implantes médicos, enquanto na indústria automotiva, contribui para a produção de ligas mais leves e,

consequentemente, eficientes energeticamente e menos agressoras ao efeito estufa. Na indústria petrolífera, o nióbio é essencial para a produção de HSLA utilizado em dutos de transporte de óleo, enquanto na nanotecnologia, suas propriedades contribuem para a fabricação de materiais nanoestruturados de alta pureza, abrindo caminho para inovações científicas e tecnológicas (ALVES *et. al*, 2015; BRAYNER *et. al*, 2003). Essa diversidade de aplicações destaca o nióbio como um elemento indispensável em diversas frentes industriais, impulsionando seu papel como um dos metais de transição mais proeminentes da atualidade, especialmente no desenvolvimento de materiais nanoestruturados, foco do presente trabalho.

## **1.2. Nanomateriais e método hidrotérmico de micro-ondas**

Compondo uma fração do estudo de engenharia de materiais, a ciência de nanomateriais consiste na avaliação das características dos materiais em escala nanométrica, com a finalidade de produzir novos itens de alto valor tecnológico agregado (MARINHO *et. al*, 2017).

Campos como saúde se beneficiam do emprego desses materiais em escalas de bilionésimo de metro. Nesse setor, eles vêm sendo aplicados por exemplo, no tratamento de câncer, onde são empregados no processo de *drug delivery*, transportando moléculas imunomoduladoras até sítios de interesse biológico para cumprimento de sua função (HOU *et. al*, 2022).

Outro campo beneficiado pelo emprego de nanomateriais, é a indústria agrícola. Nesse setor, determinadas propriedades das partículas são essenciais para controle de características específicas do solo, e podem, portanto, contribuir de forma significativa para a obtenção de melhores resultados na produção ou mesmo, no emprego de processos mais sustentáveis no setor (ARORA *et. al*, 2022).

Para esse tipo de material, suas características estão fortemente ligadas à sua morfologia. Propriedades ópticas, dielétricas, magnéticas, e catalíticas, podem ser totalmente alteradas com a mudança da morfologia das partículas, tornando possível a obtenção de materiais de mesma composição com aplicações diferentes. A versatilidade desse campo, não é função somente das diferentes morfologias, como também, do tipo de

material sintetizado, se este é um compósito, polímero ou mesmo um material cerâmico, como os óxidos com propriedades semicondutoras (MARINHO *et. al*, 2017).

As propriedades únicas e diversas dos óxidos metálicos fizeram desses, materiais de extremo interesse no campo de estudo de nanopartículas. Essas propriedades fazem deles ótimos semicondutores, catalisadores e sensores. Isso somado à possibilidade de desenvolver uma infinidade de estruturas com composição e morfologia variadas, trazem destaque para esses materiais (KHORAMSHAHI *et. al*, 2024; BAI *et. al*, 2024; MALUSA *et. al*, 2024).

Uma das características mais significativas dos óxidos metálicos de escala nanométrica é sua área superficial elevada, o que os torna excelentes ferramentas em processos catalíticos. O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), por exemplo, vêm sendo avaliados no processo de purificação de corpos hídricos com o emprego desse material para a fotodegradação de poluentes orgânicos (HASHEMI *et. al*, 2021; EL SHARKAWY *et. al*, 2023; KHURSHEED *et. al*, 2022).

À medida que mais pesquisas são desenvolvidas sobre os processos de síntese desses materiais, bem como sobre a avaliação de suas propriedades, mais possibilidades surgem para o aprimoramento de processos mais sustentáveis e viáveis economicamente, mostrando que essa categoria de nanomateriais, ainda apresentará resultados mais significativos e fará parte de mais processos essenciais para o desenvolvimento tecnológico.

Uma das aplicações mais proeminentes de óxidos metálicos, é no seu emprego como catalisadores, especialmente no processo de catálise heterogênea, onde energia é irradiada sobre a superfície do semicondutor, induzindo os elétrons da banda de valência a saltarem para a banda de condução, criando um par elétron-buraco na estrutura eletrônica do material (NOGUEIRA & JARDIM, 1988).

O óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), em função de sua alta estabilidade térmica e atividade catalítica elevada, é um exemplo de material que gera interesse devido ao seu destaque como potencial catalisador para processos diversos, principalmente na produção de combustíveis e degradação de poluentes (NEVES JUNIOR, 2014). Exemplo disso é a avaliação deste material no processo de *water-splitting* para geração de energia verde (VALENCIA-BALVÍN *et. al*, 2024).

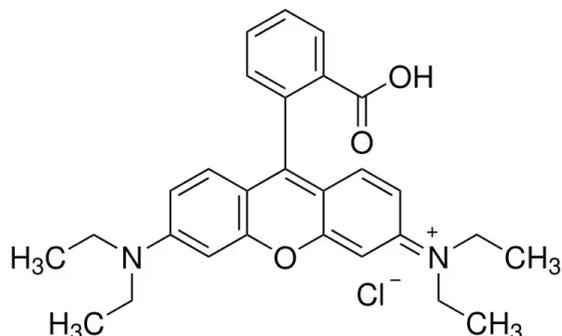
De modo geral, óxidos metálicos desempenham papel fundamental em processos catalíticos dos mais variados tipos, sendo ferramentas chave para o desenvolvimento tecnológico e econômico sustentáveis.

### 1.3. Poluentes de interesse industrial e introdução à fotocatalise heterogênea

Conforme apresenta Deschamps *et. al*, (2012) em seu trabalho, um problema sério enfrentado por todos os países, é a gestão e tratamento de resíduos sólidos e líquidos. A indústria têxtil é destaque no consumo de água, que devido à natureza do setor, acarreta na geração de efluentes contendo, dentre outros materiais, corantes. Em média, para cada quilo de roupa produzida, cerca de 50 a 100 L de água residual, são geradas e, de acordo com a Agência Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) (2024), cerca de 2,1 milhões de toneladas de produtos têxteis foram produzidos no ano de 2022, resultando portanto, em um volume total de água residual que varia de 1.050.000.000 a 2.100.000.000 m<sup>3</sup>, gerada somente pelo setor em questão (CHAVES *et. al*, 2022; ABIT, 2024). Os corantes presentes dentro desses efluentes são, de acordo com Kurniawan *et.al* (2012), Daâssi *et.al* (2012) e Zollinger (1991), substâncias aromáticas utilizadas em indústrias como a têxtil, em sua maioria, são solúveis em água e absorvem luz visível (com comprimento de onda entre 400 e 700 nm). Essas substâncias em água impedem a completa penetração da radiação solar, impactando em processos fotoquímicos e bioquímicos da fauna e flora presente em corpos hídricos como a fotossíntese. Tal impedimento da penetração de luz, leva à redução da qualidade da água de corpos hídricos e, por consequência, afeta a vida daquele sistema (CHAVES *et. al*, 2022; NETTO-FERREIRA *et. al*, 2015).

A Rodamina-B (Figura 3) é um corante, classificado como corante catiônico, de fórmula molecular C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, que emite luz na região do visível na faixa de 580 a 600 nm (DE SOUZA *et. al*, 2021).

**Figura 3.** Estrutura do corante Rodamina-B.



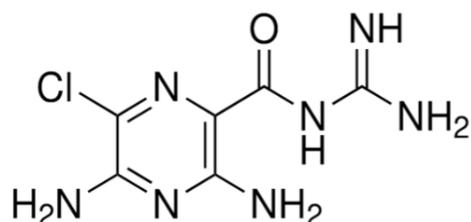
**Fonte:** Sigma Aldrich (2024).

Este é um corante frequentemente encontrado em aquíferos onde são emitidos efluentes advindos da indústria têxtil, o que faz dele uma espécie química cujo tratamento é crucial para a manutenção das bacias hidrográficas (FIGUEIREDO *et. al*, 2020).

Outra categoria de compostos químicos cujo tratamento se faz necessário, são os compostos da classe dos fármacos. Estes, atuam no meio ambiente como xenobióticos, causando efeitos adversos e, como descreve Calza *et. al*, (2008) em seu trabalho, muitas dessas substâncias são consideradas como poluentes orgânicos persistentes (POPs), substâncias tóxicas de difícil tratamento. Esses dois fatores associados fazem dessa classe de substâncias alvo de uma ampla gama de estudos. Compostos dessa classe são descartados com frequência em meio aquoso como material residual de processos de produção, como material vencido, ou seja, que já passou de sua data de validade ou mesmo, excretados por humanos e animais.

Uma substância que entra nessa classe, é a Amilorida (Figura 4), substância de fórmula molecular  $C_6H_8ClN_7O$ , diurético de via oral, que atua como inibidor dos canais de sódio e tem cerca de 50% da massa ingerida pelo paciente excretada na urina e 40% nas fezes, fator esse que torna o tratamento dessa substância um alvo de interesse para pesquisas acadêmicas(CALZA *et. al*, 2008).

**Figura 4.** Estrutura do fármaco Amilorida.



**Fonte:** Sigma Aldrich (2024).

Como descrito anteriormente e como destacado na literatura, o não tratamento dos efluentes na indústria acarreta em problemas para a integridade física, mental e social de populações, devido aos impactos à fauna e flora que os resíduos nesses efluentes podem promover, tornando crucial o tratamento de corpos hídricos (CHAVES *et. al*, 2022; ROCHA *et. al*, 2020).

De acordo com Chaves *et. al*, (2022), vários métodos são aplicados para tratamento de corpos hídricos na remoção de corantes como coagulação, floculação, adsorção, filtração por membrana, processos biológicos e processos oxidativos avançados, dentro deste último se enquadra a fotocatalise. A fotocatalise consiste na geração de radicais reativos por meio da excitação de um semicondutor com luz visível ou ultravioleta, os óxidos metálicos apresentam vantagem na sua aplicação nesses processos, por fatores como sua estabilidade. Exemplo disso é o  $\text{TiO}_2$ , material de interesse por sua eficiência, estabilidade elevada e custo reduzido para obtenção (GUPTA *et. al*, 2012; KOURDOULI *et. al*, 2015; LOPES *et. al*, 2015; SU *et. al*, 2021).

Um material que vem ganhando destaque nos últimos anos devido à sua atuação como semicondutor, é o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , se caracterizando por ser um óxido tipicamente não tóxico, com alta habilidade redox bem como a presença de sítios de ácidos de Lewis e de Brønsted. Além disso, o óxido de nióbio (V), apresenta também atividade fotocatalítica, apresentando destaque na literatura em aplicações com esse destino (LOPES *et. al*, 2015; SU *et. al*, 2021).

#### 1.4. Óxido de nióbio e seu emprego como catalisador

O óxido de nióbio é um material semicondutor de *band gap* 3,4 eV. Fatores como sua estabilidade química elevada e sua notável atividade catalítica em diversas reações,

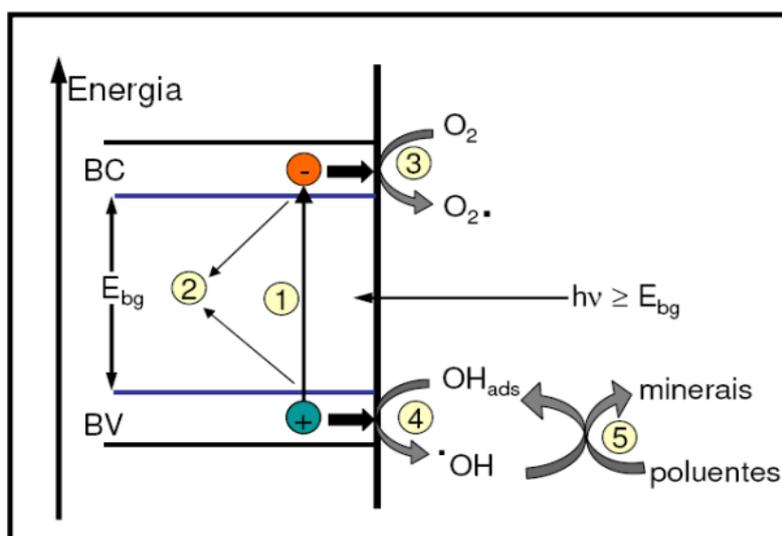
fazem deste, um óxido proeminente em diversas aplicações (NEVES JUNIOR, 2014; RABA *et. al*, 2016; ÜCKER *et. al*, 2021; RUWER *et. al*, 2020). Como semicondutor, este material vem sendo avaliado em fotoanodos para células solares sensibilizadas por corantes, e no âmbito da bioquímica, ele também vem sendo avaliado de forma ampla, exemplo disso, é sua aplicação na fabricação de membranas nanoporosas (GONG *et. al*, 2023; MARINS *et. al*, 2020).

Esse material, à depender de sua estrutura cristalina, apresenta uma boa capacidade de absorver luz no espectro ultravioleta, e isso somado a sua área superficial elevada, fazem dele um excelente candidato para catalisador em processos fotocatalíticos, como degradação de poluentes orgânicos em água, o que o torna um alvo de pesquisas para o desenvolvimento de vias sustentáveis de purificação ambiental eficiente (ÜCKER *et. al*, 2021).

Outra frente onde o óxido em questão apresenta potencial significativo, é na produção de hidrogênio como alternativa para geração de energia verde sem emissão de gases estufa. O gás hidrogênio ( $H_2$ ), quando utilizado como combustível, tem como produto somente água, que por sua vez, é reagente principal do processo de *water-splitting*, onde o óxido de nióbio é aplicado como catalisador para a obtenção do  $H_2$ , o que torna esse um material promissor também para a obtenção de fontes de energia verde (LI *et. al*, 2020).

O óxido de nióbio também se faz presente com destaque em processos de fotocatalise, onde sua capacidade de absorver parte da radiação UV-Vis, promove uma eficiência na geração de pares de elétron–buraco para esse material. A excitação do semicondutor com a utilização de luz, promove a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), favorecendo a formação de radicais livres e a consequente degradação das espécies em solução, como indicado na Figura 5. Esse fator, faz deste material, uma ferramenta excelente para a aplicação na degradação de poluentes orgânicos, mostrando essa propriedade na degradação de corantes industriais e compostos orgânicos persistentes (NEVES JUNIOR, 2014; SU *et. al*, 2021; ÜCKER *et. al*, 2021).

**Figura 5.** Mecanismo fotocatalítico de um semiconductor (1) formação das cargas elétron (e.) e buraco (h<sup>+</sup>) pela absorção de fótons  $h\nu$  (2) recombinação das cargas (3) Processo de redução através da transferência dos elétrons da BC para os aceptores de elétrons adsorvidos à superfície do semiconductor (geralmente O<sub>2</sub>); (4) Formação dos radicais hidroxila (•OH) através da transferência de elétrons advindos de grupos hidroxilas adsorvidos para buracos na BV; (5) Ataques dos radicais hidroxilas às moléculas orgânicas.



**Fonte:** MENDONÇA *et. al.*, (2010).

Apesar de sua proeminência no campo da fotocatalise, ainda se faz necessário mais pesquisas, visando aperfeiçoar as propriedades já descritas na literatura para esse semiconductor, para tornar sua aplicação mais eficiente e ampla. Entretanto, ele já apresenta resultados satisfatórios em pesquisas, o que o torna um material promissor como fonte para avanços tecnológicos em diversos setores da ciência. A versatilidade e capacidade catalítica e fotocatalítica altas, o colocam como alvo de pesquisas e como protagonista de possíveis revoluções tecnológicas de impacto significativo no desenvolvimento sustentável humano.

### 1.5. Síntese hidrotérmica de micro-ondas como método de obtenção de materiais nanoestruturados

Como descrito no trabalho de Ücker *et. al.*, (2021), a fase cristalina do óxido contribui diretamente para a eficiência de processos fotocatalíticos empregando o material avaliado no presente trabalho, tornando para esse tipo de aplicação, necessária a utilização de métodos de síntese que possuam controle das variáveis do processo, permitindo a obtenção de materiais com fase cristalina específicas.

Nos processos de síntese em geral, a simples alteração de variáveis tais como temperatura, pH da solução, quantidade de material do precursor no sistema, tempo de reação, taxa de aquecimento, influenciam nas características do material obtido, como descreve Santos *et. al.*, (2023) em seu trabalho. O controle fino das variáveis das sínteses é um ponto de ainda maior destaque para nanomateriais, visto que a simples presença de impurezas pode modificar a estrutura cristalina do material, contribuindo para propriedades como a capacidade fotocatalítica de semicondutores (NEVES JUNIOR, 2014; SU *et. al.*, 2021; MENEZES & LONGUINI, 2017).

Outro fator crucial na obtenção do material de interesse, tendo em vista o foco de sua aplicação, é na obtenção do óxido por métodos de baixo custo energético, temperatura de síntese e tempo curto para sua obtenção. Para tratar os desafios propostos, pesquisas mais recentes vêm empregando métodos de síntese suave (do inglês, *soft chemistry*), caracterizados pela obtenção controlada de materiais com estrutura cristalina definida obtido por síntese a baixas temperaturas, exemplos de processos dessa categoria, são a síntese hidrotérmica e a síntese hidrotérmica de micro-ondas (MH), ambas possibilitam a obtenção de materiais cristalinos nanoestruturados, que podem possuir áreas superficiais elevadas, característica essa, favorável para o processo de fotocatalise. Entretanto, entre os dois métodos, o que possui características mais interessantes para a obtenção desse tipo de material, é a síntese hidrotérmica de micro-ondas, caracterizada por um controle fino das variáveis do processo, aquecimento direto da amostra por micro-ondas a temperaturas que variam entre 130 °C a 150 °C por tempos que vão de 16 minutos a 1 hora, contra um aquecimento por indução, a temperaturas na faixa de 100 °C a 175 °C por tempos de 12 a 24 horas (ÜCKER *et. al.*, (2021); MARINS *et. al.*, 2020; LOPES, 2013).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

O presente trabalho visa avaliar amostras de óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) obtidas por síntese hidrotérmica de micro-ondas (MH) no processo de fotodegradação de diferentes poluentes de interesse industrial, sendo estes, a Rodamina-B e a Amilorida.

### 2.2. Específicos

- Sintetizar o óxido de nióbio por meio do método hidrotérmico de micro-ondas a partir de diferentes precursores;
- Caracterizar o material obtido e identificar a fase formada por meio de técnicas de caracterização, tais como difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV/FEG);
- Avaliar as propriedades fotocatalíticas dos materiais obtidos na degradação de poluentes de interesse industrial, tais como a Rodamina-B e a Amilorida;
- Identificar características nos processos responsáveis pela alteração nos resultados obtidos de caracterização e fotocatalise dos materiais obtidos.

## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. Síntese do material

#### 3.1.1 Seleção dos precursores

Para a síntese do pentóxido de nióbio, foram selecionados dois precursores diferentes como fonte de nióbio, assim como foi utilizado o peróxido de hidrogênio como fonte do oxigênio para a síntese e como agente oxidante para promoção da reação de formação do óxido de interesse. Ambos os materiais são apresentados na Tabela 1, bem como as suas respectivas fórmulas e marcas.

**Tabela 1.** Reagentes e solventes utilizados na síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nome	Fórmula molecular	Marca
Pentacloreto de nióbio	NbCl <sub>5</sub>	Sigma Aldrich
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)].nH <sub>2</sub> O	CBMM
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Synth
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Synth

**Fonte:** O autor (2024).

### 3.1.2 Preparo das soluções

Para o preparo das soluções 1,5 mmol de cada precursor de nióbio (pentacloreto de nióbio ou oxalato amoniacal de nióbio) foram adicionados a 40,0 mL de água destilada e a mistura foi mantida sob agitação por 15 minutos para a completa dissolução do reagente de partida. Em seguida 1,1 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados à solução, sendo a mesma submetida a agitação por 10 minutos.

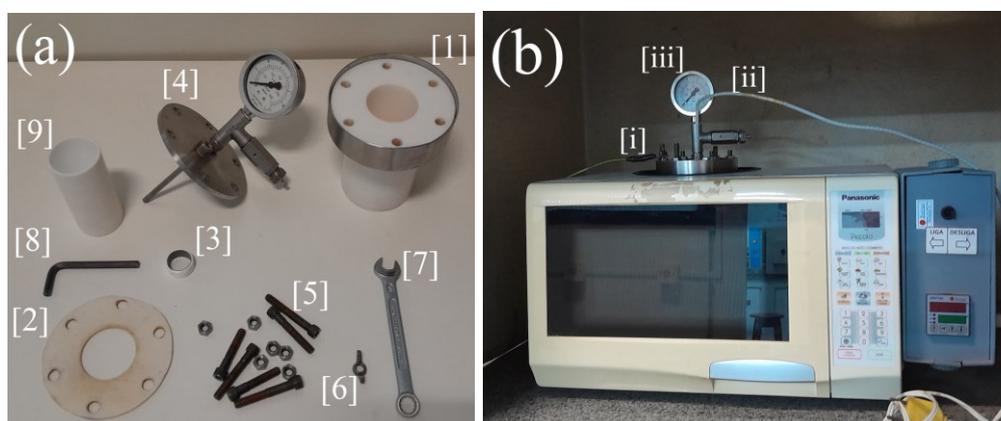
### 3.1.3 Sistema para síntese hidrotérmica de micro-ondas e características do processo para a obtenção do pentóxido de nióbio

O método escolhido para a síntese foi o hidrotérmico de micro-ondas situado no Laboratório de pesquisa de Química Inorgânica do Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN) da UFU. O sistema em questão consiste na modificação de um forno micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800W). Nele, o recipiente de politetrafluoretileno (Teflon) é inserido, já contendo a solução anteriormente preparada, no reator que é lacrado em seguida é posicionado no interior do micro-ondas através de uma abertura na parte superior de sua carcaça.

O equipamento e componentes do reator são apresentados na Figura 6. Na Figura 6 (a) é possível visualizar os componentes e ferramentas empregados na montagem do reator utilizado na síntese, enumerados da seguinte forma: [1] Reator de politetrafluoretileno, [2] borracha de vedação, [3] fita veda roscas (empregada no

isolamento da haste de metal do manômetro que fica em contato com a solução de síntese para evitar degradação da mesma), [4] manômetro com válvula de segurança, [5] parafusos e porcas, [6] porca de aterramento do sistema, [7] chave inglesa para as porcas utilizadas no reator, [8] chave Allen, [9] recipiente de Teflon. Na Figura 6 (b) é apresentado o forno de micro-ondas modificado e a cavidade na parte superior de sua carcaça, onde o reator montado, já contendo a solução, é inserido. Na Figura 6 (b) é possível se observar o fio de aterramento [i] e o termopar [ii], essenciais para o funcionamento e segurança do equipamento, além do reator montado e posicionado [iii].

**Figura 6.** Componentes do reator (a) e forno micro-ondas modificado (b).



**Fonte:** O autor (2024).

Na Figura 6 (b), é possível observar também um painel lateral acoplado ao equipamento. É por meio desse painel que são configurados e realizados os ajustes de temperatura e tempo de síntese e taxa de aquecimento. No processo utilizado neste trabalho, a solução foi aquecida a 140 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> durante 32 minutos. Posteriormente, o copo de Teflon foi retirado do reator, mediu-se o pH da suspensão obtida, o material foi extraído do copo de Teflon e seguiu-se para a etapa de secagem do material, que difere em função do precursor utilizado para a obtenção do óxido de interesse.

### 3.1.4 Pré-secagem do material obtido a partir do precursor de NbCl<sub>5</sub>

Para a secagem do material, o sobrenadante foi extraído do sistema com auxílio de uma pipeta e o material decantado foi lavado 3 vezes com água destilada e 2 vezes com álcool etílico, sendo centrifugado a uma velocidade de 3600 rpm por 4 minutos entre cada lavagem. Posteriormente, o material foi transferido para uma placa de Petri e seco em estufa à 80 °C por 20 horas. Por essa rota, o material obtido é denominado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1.

### *3.1.5. Pré-secagem do material obtido a partir do precursor de NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].nH<sub>2</sub>O como preparado*

O material obtido a partir da adição do precursor oxalato amoniacal de nióbio, possui um processo de secagem nas mesmas condições de temperatura e tempo do material descrito para o pentacloreto de nióbio em 3.1.4, entretanto, visando um maior rendimento o óxido obtido desse precursor foi submetido a dois procedimentos de tratamento antes da secagem. O primeiro deles consiste em não lavar o material, este identificado como “*as prepared*” (como preparado), foi separado e descartado a maior fração do sobrenadante da suspensão obtida ao final da síntese. A suspensão residual com maior fração do óxido de interesse, por sua vez, foi deixada em repouso para decantação por aproximadamente 24 horas, em seguida, a maior fração do sobrenadante foi novamente descartada e o material é submetido à centrifugação a 4000 rpm por 6 minutos. O material decantado obtido no processo foi transferido para uma placa de Petri, e submetido à secagem na estufa. Com essa rota, é obtido o material denominado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a.

### *3.1.6. Pré-secagem do material obtido pelo precursor de NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].nH<sub>2</sub>O com lavagem simples*

Este material foi obtido a partir da adição do precursor oxalato amoniacal de nióbio e, como descrito em 3.1.5., foi isolado do sobrenadante após ser retirado do reator e deixado em repouso por 24 horas para, em seguida, ser separado do seu sobrenadante, e lavado uma vez com água destilada e com etanol, passando por centrifugação entre cada uma das lavagens, nas mesmas condições do descrito em 3.1.4, com velocidade de 4000

rpm por 6 minutos. Após esse processo, o material foi submetido à secagem em estufa à 80 °C por 20 horas, obtendo assim o material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b.

### 3.2. Caracterização dos materiais sintetizados

Nessa etapa, são descritos os procedimentos empregados na avaliação e identificação do material sintetizado em laboratório, buscando caracterizar o óxido de interesse e a fase cristalina do nanomaterial em questão.

#### 3.2.1. Caracterização vibracional por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), consiste na avaliação dos espectros vibracionais das ligações das moléculas submetidas à radiação eletromagnética na região do infravermelho, localizada entre a radiação visível e as micro-ondas. O equipamento espectrofotômetro FTIR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer foi utilizado, com medidas entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> para as amostras sólidas obtidas no final do processo de síntese, a partir da reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, permitindo assim a obtenção de dados de forma mais rápida e precisa.

#### 3.2.2. Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)

Para a obtenção dos difratogramas de raios X do material sintetizado, foi utilizado o equipamento modelo Shimadzu XRD-6000, que emprega radiação Cu-K $\alpha$ , com comprimento de onda  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , com tensão de trabalho de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura do difratômetro para os materiais avaliados, foi de 2° min<sup>-1</sup>, com a faixa de 2 $\theta$  variando de 20° a 60°. Os difratogramas obtidos foram avaliados com base nas fichas cristalográficas do ICDD (*International Center of Diffraction Data*).

#### 3.2.3. Caracterização vibracional por espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia por espalhamento Raman é uma técnica consideravelmente útil e versátil na identificação de materiais variados, seja em função de sua origem, tamanho de partícula ou morfologia. Os espectros obtidos permitem identificar estruturas conhecidas ou desconhecidas bem como a presença de estruturas iônicas no corpo cristalino avaliado. Isso é possível devido a caracterização a curto alcance empregada nessa técnica que avalia as interações entre os átomos para cada tipo de ligação por meio da resposta gráfica em bandas de emissão e vibracionais.

Para a obtenção dos espectros pela técnica de espalhamento Raman, foi utilizado o equipamento de modelo HORIBA - LabRAM HR Evolution, empregando laser de argônio, cujo comprimento de onda  $\lambda$ , é de 532 nm, da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia. Para a análise dos resultados, foi considerado o intervalo de números e onda referente ao deslocamento Raman, entre 200 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *3.2.4. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG)*

Com o objetivo de avaliar a morfologia e o tamanho das partículas da síntese foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo para obtenção de imagens com alta ampliação dos materiais. Foi utilizado o MEV-FEG modelo JEOL JSM 6701F (MEV-FEG) na EMBRAPA em São Carlos, SP.

### **3.3. Avaliação das propriedades fotocatalíticas**

#### *3.3.1. Preparo das soluções estoque dos poluentes avaliados*

A solução estoque foi preparada de forma a obter uma concentração de 5 ppm, separando, portanto, cerca de 5,0 mg e dissolvendo o material em água destilada com o emprego de um balão volumétrico de 1,00 L até que a solução atingisse seu menisco. Em seguida, a solução preparada foi transferida para um frasco âmbar e guardada fora do alcance da luz, para reduzir a possibilidade de degradação do material por exposição à luz visível.

### *3.3.2. Preparo do sistema contendo o óxido de nióbio*

O sistema foi desenvolvido utilizando béqueres de 500 mL para os quais foram transferidas 50,0 mL da solução estoque de poluente preparada anteriormente. Neste sistema, foram depositados 5,0 mg do catalisador de óxido de nióbio previamente preparado. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso em ambiente escuro por 24 horas, com o objetivo atingir o equilíbrio dinâmico no processo adsorptivo do catalisador na leitura dos resultados e, dessa forma, avaliar somente o potencial fotocatalítico do material na degradação dos poluentes avaliados.

### *3.3.3. Fotodegradação dos poluentes com o emprego do catalisador*

O processo de fotodegradação utilizado, consiste na degradação de um determinado componente do nosso sistema por meio da avaliação da sua concentração após a exposição deste à luz ultravioleta. Para avaliação da concentração residual relativa da espécie degradada, foi utilizado um espectrofotômetro, modelo Shimadzu UV-1650PC UV-Vis (Figura 7), disponível no Laboratório de Fotoquímica (LAFOT-CM) da UFU, utilizando a absorbância de luz em um determinado pico do espectro de absorção de cada amostra. Para a degradação por meio da exposição à luz ultravioleta, foi utilizado um sistema de luz ultravioleta, construído para análises desse tipo. O material foi mantido sob ação de luz ultravioleta por 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos e 180 minutos, retirando o material em cada um desses tempos de exposição de dentro da caixa e analisando a concentração do material a partir da absorbância de picos definidos no espectro de UV-Vis de cada poluente.

**Figura 7.** Espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-1650PC UV-Visível.



**Fonte:** O autor (2024).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de síntese, caracterização e aplicação dos materiais obtidos no presente trabalho, são apresentados e discutidos na seção 4, iniciando com a descrição dos resultados da síntese dos materiais e posteriormente com os resultados de caracterização por IV, DRX para avaliação da organização estrutural a longo alcance da dos materiais obtidos, espalhamento Raman para identificação da estrutura dos materiais e distorções a curto alcance na rede do óxido e, por MEV/FEG para análise da morfologia e do tamanho de partículas. Para a fotodegradação, são apresentados os resultados dos materiais obtidos frente à Rodamina-b e Amilorida a fim de se avaliar a capacidade dos materiais como fotocatalisadores promissores na degradação de poluentes de interesse industrial.

### 4.1. Características observadas na síntese

Dos precursores de nióbio utilizados na obtenção do óxido desejado, o pentacloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) apresentou menor solubilidade em água em relação ao oxalato amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). O pH das respectivas soluções é apresentado na Tabela 2. A solução de  $\text{NbCl}_5$  é translúcida de cor amarela-esverdeada, enquanto a solução do oxalato amoniacal de nióbio é incolor e, após a adição de peróxido de hidrogênio, torna-se translúcida de coloração amarela, indicando a formação de um peroxo-complexo de nióbio, como descrito por Narendar *et. al*, (1997)<sup>48</sup> em seu trabalho.

**Tabela 2.** Valores de medidas de pH durante a síntese.

Amostras	pH após dissolução do precursor de nióbio	pH após adição do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH após aquecimento via micro-ondas
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P1	1,92	1,63	1,27
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a	1,56	1,27	1,23
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2b	1,72	1,45	1,33

**Fonte:** O autor (2024).

Ambas as soluções mantêm o pH ácido durante o preparo das mesmas, bem como depois do processo de aquecimento no micro-ondas. Segue a relação dos nomes das amostras de acordo com os respectivos precursores utilizados e métodos de lavagem para a obtenção do óxido desejado (Tabela 3).

**Tabela 3.** Nomenclatura dos materiais sintetizados.

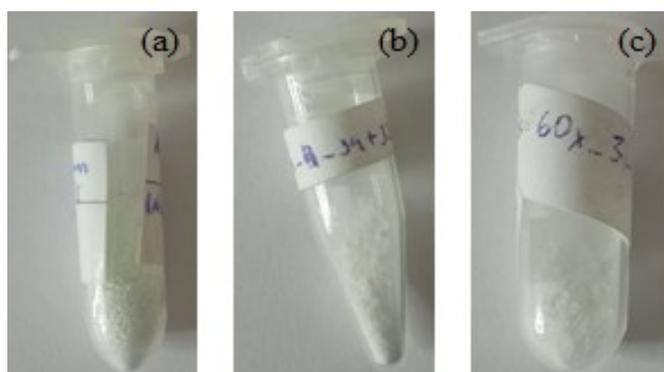
Amostras	Síntese
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P1	Material obtido a partir do NbCl <sub>5</sub> .
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a	Material obtido a partir do NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].nH <sub>2</sub> O como preparado, submetido à decantação e posterior centrifugação.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2b	Material obtido a partir do NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].nH <sub>2</sub> O com lavagem simples, uma vez com água destilada e outra com etanol, submetido à centrifugação entre cada etapa de lavagem.

**Fonte:** O Autor, 2024.

A diferença no processo de purificação dos materiais se deve ao rendimento observado para a síntese partindo de cada precursor. Para o material nomeado como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1 (Figura 8 (a)), partindo do pentacloreto de nióbio, obteve-se um rendimento de aproximadamente 60%, enquanto a síntese do óxido partindo do oxalato amoniacal e

seguinto o mesmo processo de lavagem, obteve-se um rendimento de 3%. Visando aumentar o rendimento da síntese, obteve-se o material “*as prepared*”, nomeado de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a (Figura 8 (b)), e outro a um processo de “lavagem simples”, denominado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b (Figura 8 (c)), com rendimentos de 36% e 31%, respectivamente.

**Figura 8.** (a) Pó obtido a partir do pentacloreto de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1), (b) pó “*as prepared*” obtido a partir do oxalato amoniacal de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a), (c) pó com lavagem simples, obtido a partir do oxalato amoniacal de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b).



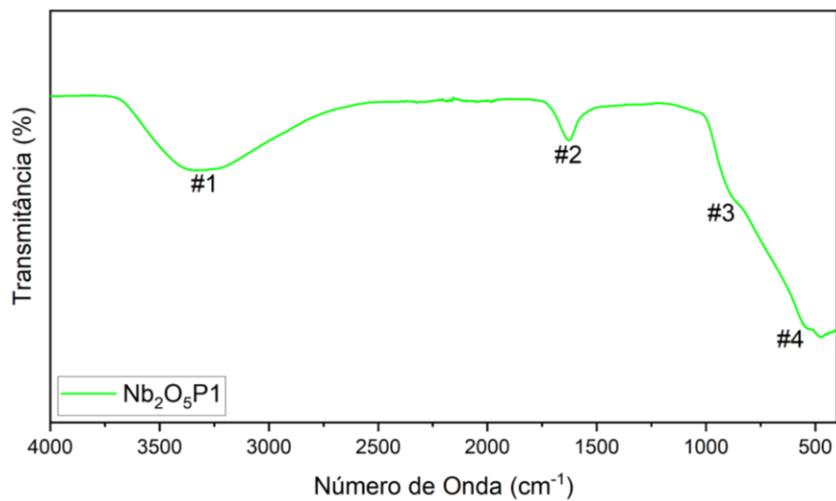
**Fonte:** O autor (2024).

## 4.2. Caracterização do óxido sintetizado por diferentes precursores

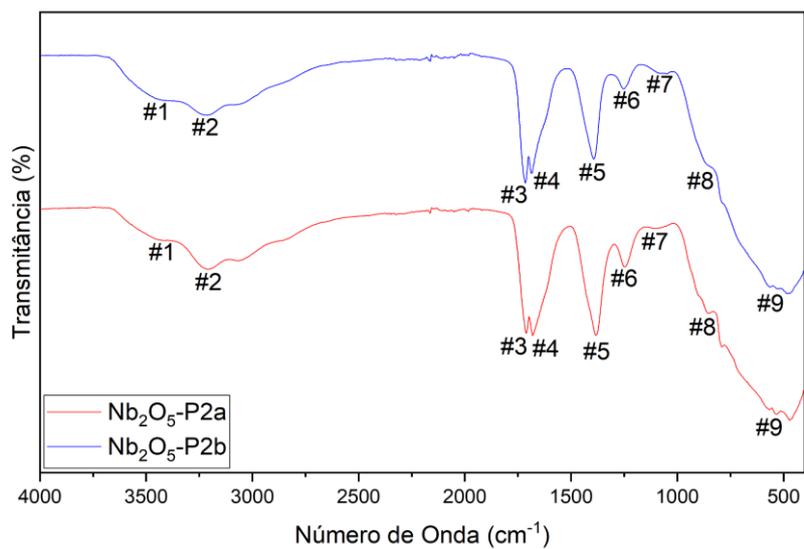
### 4.2.1. Caracterização vibracional por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia no IV foi empregada no trabalho com a finalidade de identificar possíveis grupos funcionais residuais dos precursores utilizados na síntese dos materiais e dessa forma, avaliar a influência dos precursores nos resultados de fotocatalise dos materiais. Na Figura 9 (a-b) são apresentados os espectros de absorção no IV dos materiais obtidos a partir dos precursores pentacloreto de nióbio e oxalato amoniacal de nióbio e nas Tabelas 4 e 5 seguem as atribuições às bandas observadas nos espectros no IV dos materiais obtidos.

**Figura 9.** Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1 (a) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2 (b).



(a)



(b)

Fonte: O autor (2024).

**Tabela 4.** Atribuição das bandas observadas no espectro no IV da amostra de óxido de nióbio - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1

Identificação	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Tipo
1	3460	O-H	Estiramento
2	1625	H-O-H	Deformação angular
3	880	Nb=O	Estiramento
4	549	O-Nb-O	Estiramento simétrico e assimétrico

**Fonte:** O Autor (2024).

**Tabela 5.** Atribuição das bandas observadas nos espectros no IV das amostras de óxido de nióbio - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b

Identificação	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Tipo
1	3460	O-H	Estiramento
2	3100 - 3000	N-H	Estiramento
3	1675	H-O-H	Deformação angular
4	1716	C=O	Estiramento
5	1380	C=O	Estiramento
6	1245	N-O	Estiramento
7	1100	Nb-O-C	Estiramento
8	860	Nb=O	Estiramento
9	575	O-Nb-O	Estiramento simétrico e assimétrico

**Fonte:** O Autor (2024).

Na Figura 9 (a), observa-se uma banda larga na região de  $3460\text{ cm}^{-1}$  (#1) referente ao estiramento O–H de água adsorvida. Na região de  $1625\text{ cm}^{-1}$  (#2) há uma banda estreita referente a deformação angular da ligação H–O–H das moléculas de água presentes no material. Nota-se também duas bandas referentes às ligações Nb–O, uma em torno de  $880\text{ cm}^{-1}$  (#3), devido ao estiramento Nb=O e, outra na região de  $549\text{ cm}^{-1}$  (#4), relacionada aos estiramentos das ligações O–Nb–O de forma simétrica e assimétrica.<sup>37</sup>

Na Figura 9 (b), os espectros de absorção no IV das amostras obtidas a partir do oxalato amoniacal apresentam uma banda na região de  $3460\text{ cm}^{-1}$  (#1), correspondente à ligação O–H de água adsorvida na superfície do material. Pode-se observar também na região que entre  $3100$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  (#2), uma banda referente ao estiramento N–H que pode ser oriunda do precursor amoniacal de nióbio. Em  $1716\text{ cm}^{-1}$  (#3), nota-se a banda C=O, referentes à material residual do precursor empregado na síntese, bem como a banda na região de  $1380\text{ cm}^{-1}$  (#5), as quais confirmam a presença de resíduo dos oxalatos que compõem o sal precursor da síntese. Na região de  $1675\text{ cm}^{-1}$ , é observada a banda referente a distorção angular da água (#4). A banda na região de  $1245\text{ cm}^{-1}$  (#6), por sua vez, se refere a presença de N–O, indicando a presença de algum subproduto gerado na síntese dos materiais. Bandas nas regiões de  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $860\text{ cm}^{-1}$  e  $575\text{ cm}^{-1}$  correspondem a diferentes ligações entre nióbio e oxigênio; a banda #7 se refere ao estiramento Nb–O–C, #8 indica o estiramento Nb=O e #9 indica o estiramento simétrico e assimétrico O–Nb–O da estrutura do material obtido no presente trabalho.<sup>27, 37, 46</sup>

Analisando os espectros no IV (Figura 9 (a-b)) é possível identificar que o processo de síntese a partir do precursor oxalato amoniacal, retém material residual da síntese e que, portanto, no processo de lavagem do material denominado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b, não se elimina por completo os resíduos do precursor, tendo em vista que essa não foi uma análise quantitativa.<sup>27, 37</sup> Por espectroscopia de absorção no IV, pode-se identificar a presença de ligações Nb–O na estrutura dos materiais sintetizados, bem como identificar a presença de água adsorvida e a presença de resíduos do precursor nos óxidos obtidos a partir do oxalato amoniacal de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b).

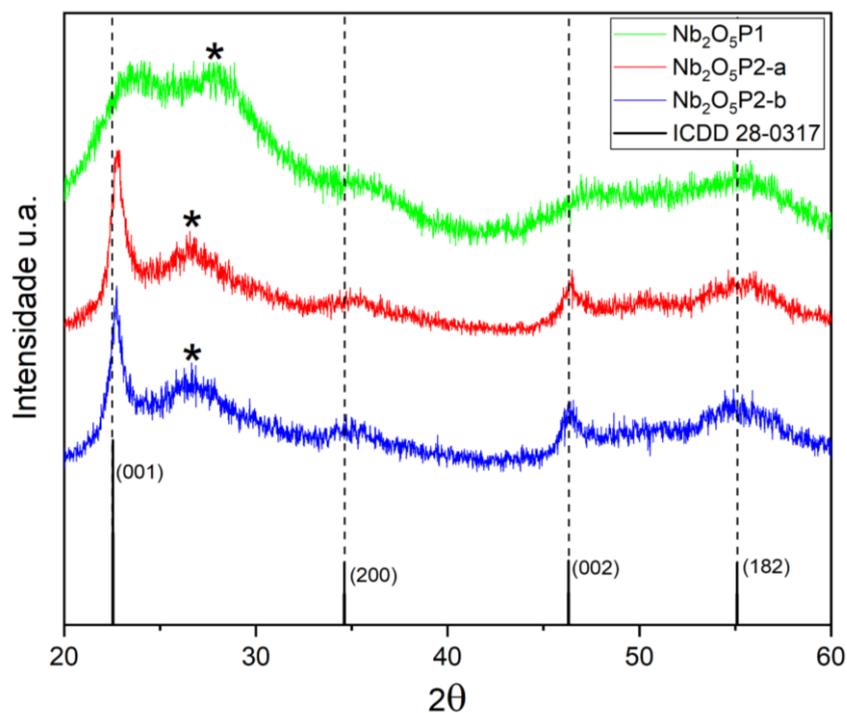
#### 4.2.2. Caracterização estrutural por Difração de raios X (DRX)

Por meio do DRX é possível avaliar e caracterizar a formação do óxido de nióbio, por meio da identificação de sua estrutura cristalina.

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas são apresentados na Figura 10. Os padrões de difração dos materiais a partir de diferentes precursores pelo método hidrotérmico de micro-ondas, são indexados de acordo com a ficha cristalográfica padrão do ICDD nº 28-0317, caracterizando portanto, a fase pseudohexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) presente nos três materiais sintetizados à baixa temperatura e baixa pressão, seguindo a descrição da literatura, que indica a formação preferencial dessa fase cristalina para as condições descritas.<sup>27</sup> Vale ressaltar que a fase ortorrômbica (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) também pode ser obtida sob condições semelhantes, sendo os padrões de difração indexados de acordo com a ficha cristalográfica padrão do ICDD nº 27-1003.<sup>27, 37, 39</sup>

Na Figura 10 observa-se a presença de um pico alargado na região de  $2\theta \sim 26^\circ$ , indicado por um (\*), correspondente à presença do óxido de nióbio hidratado (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O), conforme observado na literatura, a presença do ácido nióbico no sistema contribui para a determinação da fase do material como sendo a pseudohexagonal.<sup>27, 37</sup>

**Figura 10.** Difratogramas de raios X das amostras dos óxidos de nióbio sintetizados.



**Fonte:** O autor (2024).

Analisando os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados (Figura 10) pode-se verificar picos mais definidos e estreitos para os materiais sintetizados a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio em comparação ao material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1 obtidos a partir do precursor pentacloreto de nióbio, indicando um maior grau de cristalinidade a longo alcance para estas amostras. Essa diferença é observada principalmente para os picos referentes aos planos (001) e (002), que apresentam um aumento da intensidade relativa em relação aos demais picos característicos da fase pseudo-hexagonal.

É possível verificar também que o processo de lavagem que difere os materiais classificados como Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b, não altera significativamente a ordem estrutural a longo alcance nas amostras obtidas. A mudança do precursor, por outro lado, provoca uma alteração significativa na organização estrutural do material, indicando um menor grau de cristalinidade da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1 em comparação às amostras obtidas a partir do oxalato amoniacal.

#### 4.2.3. Caracterização vibracional por espectroscopia de espalhamento Raman

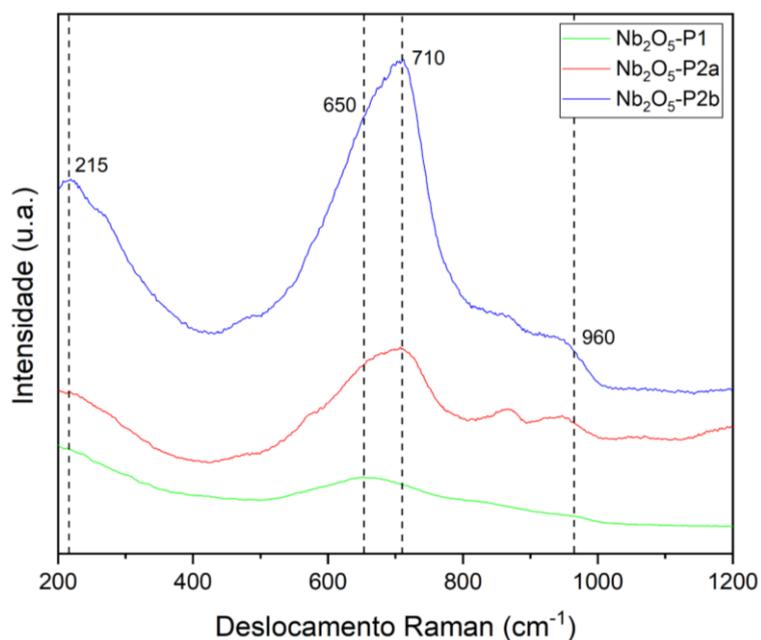
O espalhamento Raman foi utilizado para caracterizar a estrutura e ordenamento estrutural a curto alcance para os materiais obtidos. Na Figura 11 são apresentados os espectros de espalhamento Raman dos materiais obtidos. De acordo com a literatura, o óxido de nióbio, apresenta picos Raman na região de 650 a 750  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento simétrico dos poliedros de Nb–O que constituem o cristal ( $\text{NbO}_6^{7-}$ ,  $\text{NbO}_7^{9-}$  e  $\text{NbO}_8^{11-}$ ), sendo característico das fases pseudo-hexagonal e ortorrômbica, o pico na região de 708  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com o observado neste trabalho por DRX. Na região próxima a 960  $\text{cm}^{-1}$  um ombro referente ao estiramento Nb=O na superfície da estrutura do óxido pode ser observado, sendo a intensidade desse pico diretamente proporcional ao grau de desordem estrutural e a quantidade de grupos ácidos presentes no material. No espectro de espalhamento Raman óxido de nióbio também espera-se vibrações na região de 215  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento Nb–O–Nb.<sup>27, 37</sup>

Nos espectros Raman (Figura 11) pode-se observar picos largos em torno de 650  $\text{cm}^{-1}$ , região correspondente ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e picos definidos para  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2a}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2b}$  na região de 710  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença da fase pseudo-hexagonal para todas as amostras.<sup>44</sup>

O material classificado como  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P1}$  por outro lado, apresenta um pico pouco intenso na região de 710  $\text{cm}^{-1}$ , sendo de menor intensidade que o pico observado na região de 650  $\text{cm}^{-1}$ , indicando um menor grau de ordem estrutural a curto alcance e sugerindo uma maior fração da fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , o que corrobora para o aumento da desordem estrutural a longo alcance observada no difratograma de raios X dessa amostra.

Na Figura 11, o pico de baixa intensidade na região de 960  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P1}$  está relacionado a um aumento na quantidade de grupos Nb=O na superfície do material devido ao maior grau de desordem estrutural para este material a curto e longo alcances. Os materiais obtidos a partir do oxalato amoniacal,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2a}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2b}$ , apresentam espectros Raman com picos mais definidos e intensos na região de 710  $\text{cm}^{-1}$  e 960  $\text{cm}^{-1}$  indicando que o precursor pode influenciar na obtenção do óxido de nióbio resultando em uma estrutura com maior ordenamento a curto alcance e maior cristalinidade, conforme observado por Raman e DRX, respectivamente.

**Figura 11.** Espectros de Raman dos materiais de óxido de nióbio partindo de diferentes precursores.

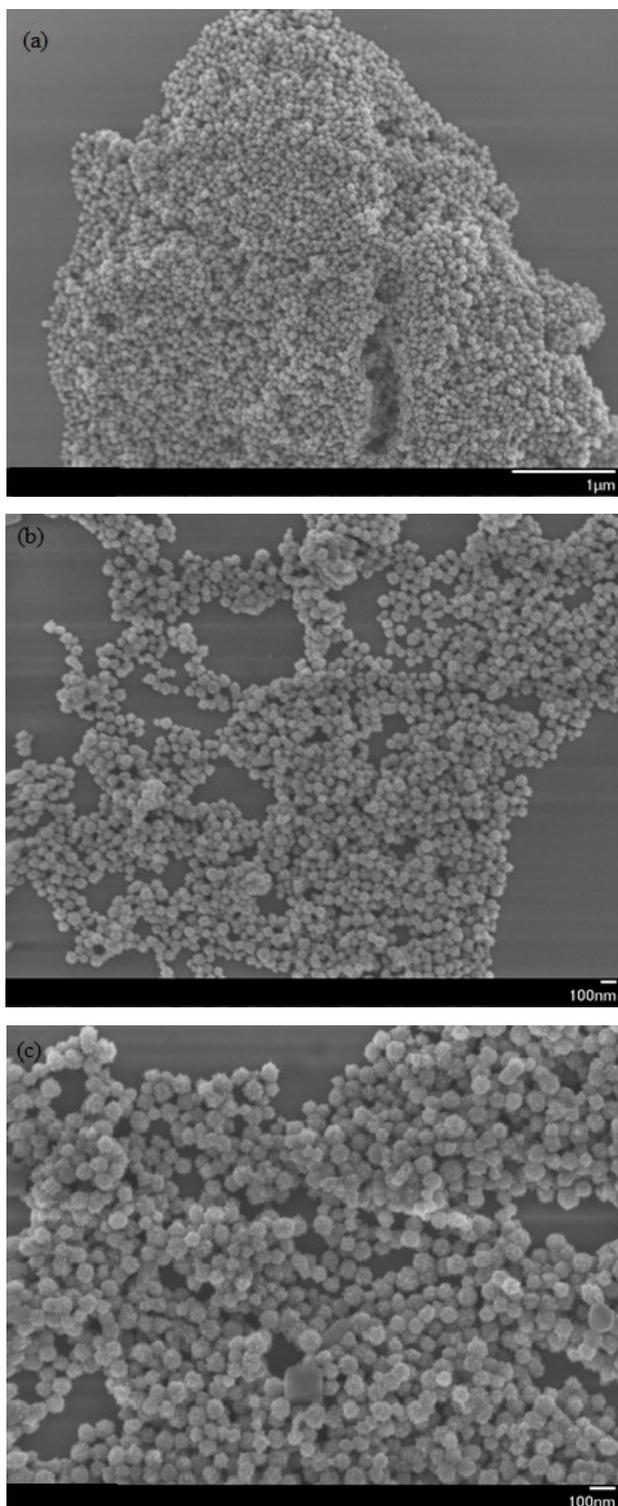


**Fonte:** O autor (2024).

#### 4.2.4. Caracterização morfológica por microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV/FEG)

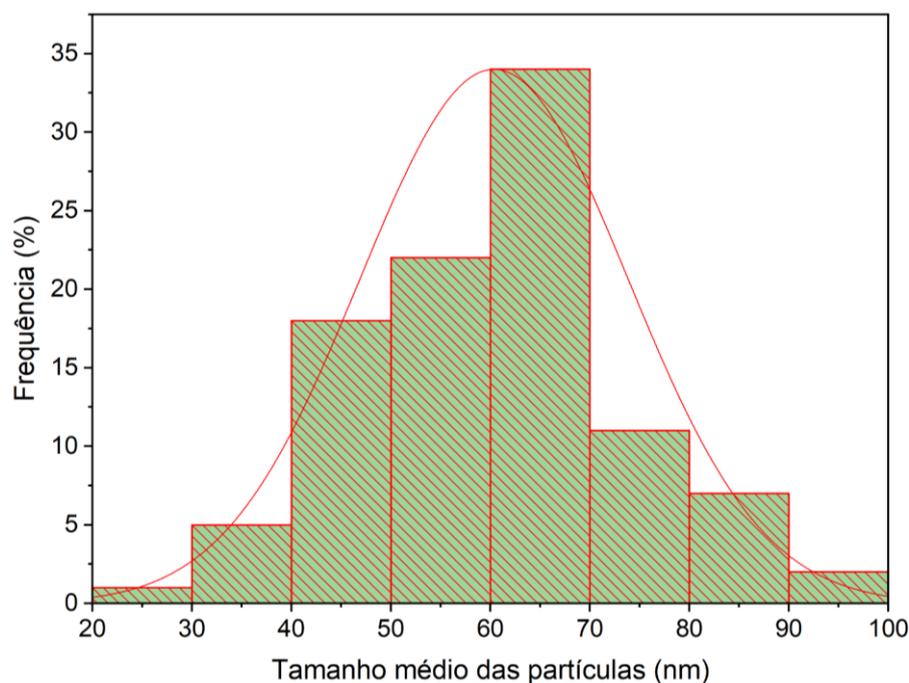
Imagens de MEV/FEG com diferentes magnitudes da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2a}$  são apresentadas na Figura 12. As imagens foram ampliadas em 20.000x, 30.000x e 50.000x, sendo possível observar a formação de nanopartículas aglomeradas com formato arredondado e regular. Na Tabela 6 são apresentados os valores mínimo, máximo e médio de 100 partículas avaliadas.<sup>37, 39</sup> A medida dos grãos foi realizada utilizando o programa ImageJ e com ela foi traçado um histograma, para verificar a distribuição dos tamanhos das partículas, Figura 13.

**Figura 12.** Imagens de MEV-FEG da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a ampliada (a) 20.000x, (b) 30.000x e (c) 50.000x.



**Fonte:** O autor (2024).

**Figura 13.** Histograma das partículas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a observadas por MEV/FEG.



**Fonte:** O autor (2024).

**Tabela 6.** Tamanho das partículas da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a.

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a	Tamanho das partículas (nm)
Tamanho mínimo	28,59
Tamanho máximo	91,12
Tamanho médio	60,37

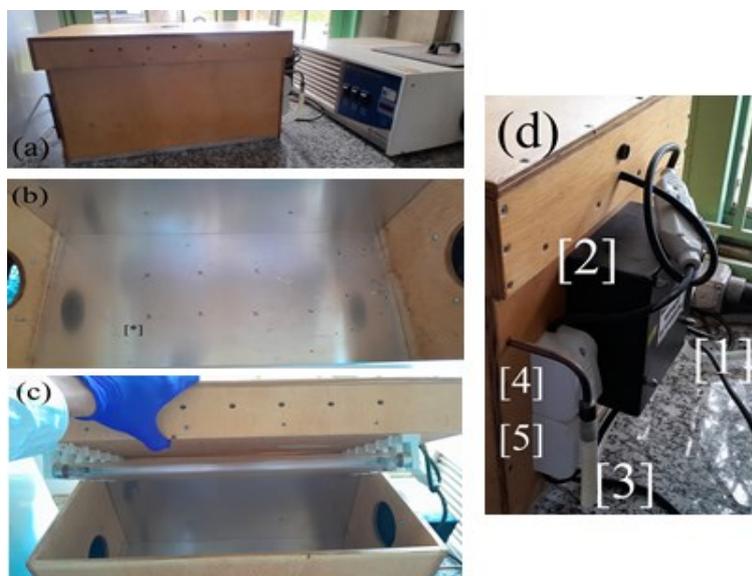
**Fonte:** O autor (2024).

Observa-se uma homogeneidade na forma das partículas com tamanho médio da ordem de nanômetros para a amostra obtida neste trabalho pelo método hidrotérmico de micro-ondas (MH). Como Ücker *et. al* (2021) descreve em seu trabalho, pode ocorrer uma variação no tamanho das partículas em materiais de óxido de nióbio, o que contribui para a formação de aglomerados irregulares, com partículas de tamanhos diferentes, esperado quando se utiliza do precursor de partida NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].nH<sub>2</sub>O.<sup>49</sup>

### 4.3. Avaliação das propriedades fotocatalíticas

Os sistemas foram preparados em béqueres com o poluente isolado e com os materiais a serem avaliados, imersos no poluente. Após preparados, os béqueres foram mantidos em repouso por 24 horas em um armazenamento sem interferência de luz, buscando remover a interferência da capacidade adsortiva dos materiais durante a bateria de testes e reduzir também os efeitos dos óxidos sobre a estabilidade química do material a ser degradado. Em seguida, cada poluente foi avaliado frente ao processo de fotólise direta, que consiste na emissão exclusivamente de radiação UV sobre a amostra isolada e contendo o óxido, o qual teve seu potencial catalítico avaliado. Para realização desse processo, foi utilizado um reator de fotodegradação presente no Laboratório de Fotoquímica da UFU (LAFOT-CM), apresentado na Figura 14. O equipamento é constituído de uma caixa acoplada a uma bomba (a), seu interior (b) é revestido em partes por um material laminado, permitindo maior aproveitamento da energia da luz que incide sobre as amostras partindo da tampa da caixa (c) e para manter o sistema sem interferência significativa do calor dentro do sistema, ele possui um sistema de arrefecimento (d), constituído de uma entrada de fluxo de água [1], um ventilador [2], uma saída de fluxo de água [3], e dois interruptores, um para ligar as luzes [4] e outro para ligar o ventilador [5].

**Figura 14.** Reator empregado na fotocatalise (a) completo, (b) seu interior (c) sua tampa com lâmpadas, (d) seu sistema de resfriamento.



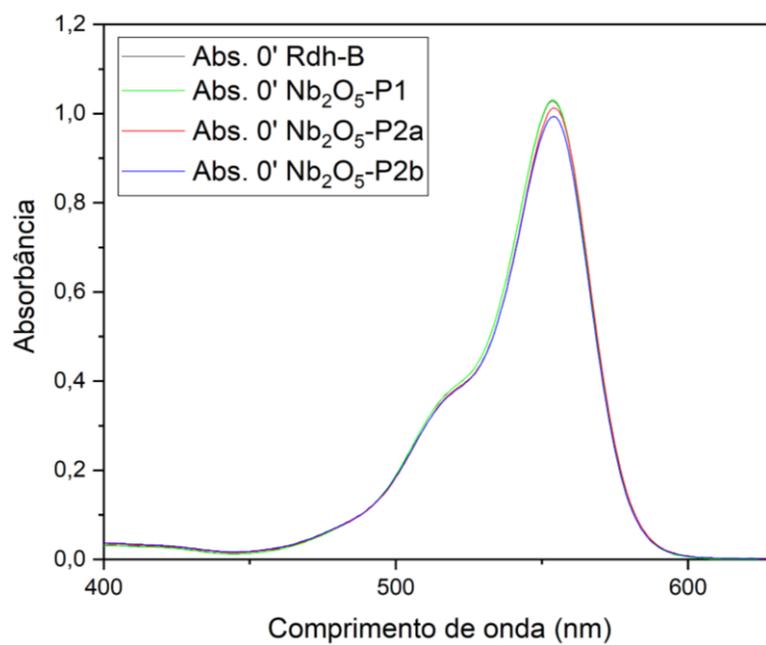
**Fonte:** O autor (2024).

Os béqueres são posicionados nos pontos marcados em “x” na base da caixa, visíveis na Figura 14 (b), e suas posições são alteradas a avaliação de absorbância, quando são retiradas do reator, analisadas e então devolvidas. Cada poluente apresentou diferentes resultados para cada catalisador, apresentados a seguir. A Rodamina-B foi o primeiro poluente com degradação avaliada seguindo, posteriormente com a avaliação dos materiais no processo de fotodegradação da Amilorida.

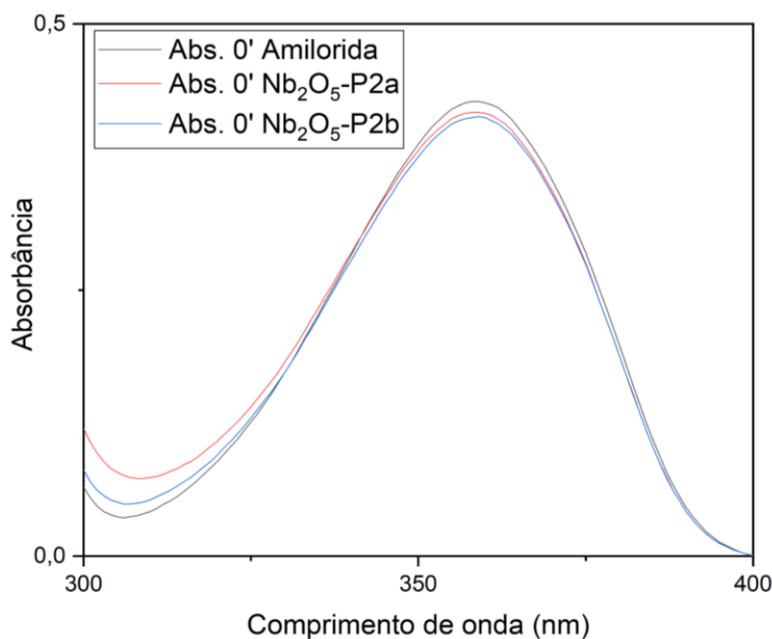
Na presença de radiação ultravioleta, dois mecanismos principais são responsáveis pela fotodegradação de compostos orgânicos pelo mecanismo de fotocatalise heterogênea, as oxidações direta e indireta. Ambas passam pela etapa de formação de um par elétron-buraco na superfície do catalisador a partir da sua excitação com uso de radiação UV-Vis, a interação de espécies presentes no meio com o par elétron-buraco, leva a formação de estruturas radiculares que promovem a degradação das espécies no sistema. O processo oxidativo direto consiste na oxidação direta do poluente passando anteriormente por uma etapa de adsorção deste na superfície do catalisador. O mecanismo indireto, por outro lado, grupos como O-H ligado ao metal, água adsorvida na superfície do semiconductor, dentre outros presentes no sistema, interagem com o par elétron-buraco, levando à formação de radicais livres no sistema como  $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2^- \text{HO}_2^-$ ,

que por sua vez, interagem com as espécies em solução levando à sua oxidação. Para identificar qual dos processos foi predominante na aplicação do material sintetizado na fotodegradação do corante Rodamina-B e do fármaco Amilorida, foi avaliada a absorvância das amostras contendo os catalisadores avaliados e da solução referência no momento 0' para verificar possíveis diferenças nas absorvâncias nesse momento e identificar se houve retenção do poluente na superfície do semicondutor, como mostrado na Figura 15 (a) e (b), referente à Rodamina-B e à Amilorida, respectivamente.

**Figura 15.** Espectros de absorção na região do UV-Vis (a) Rodamina-B e (b) Amilorida após 24 horas em contato com o catalisador.



(a)



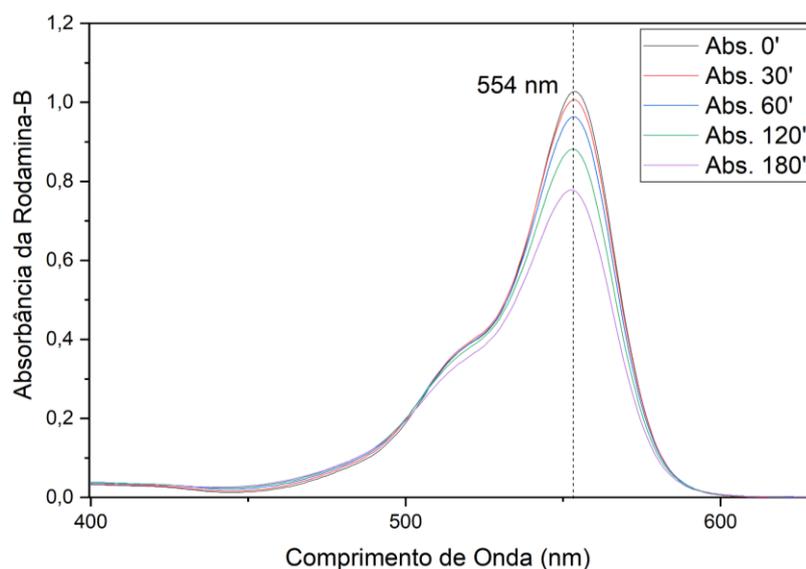
(b)

**Fonte:** O autor (2024).

Como é possível identificar pelos espectros de absorção no UV-Vis (Figura 15), ambos os poluentes não apresentaram diferenças significativas de absorvância no momento 0' entre as amostras puras e as amostras deixadas em repouso no escuro por 24 horas em contato com o catalisador.

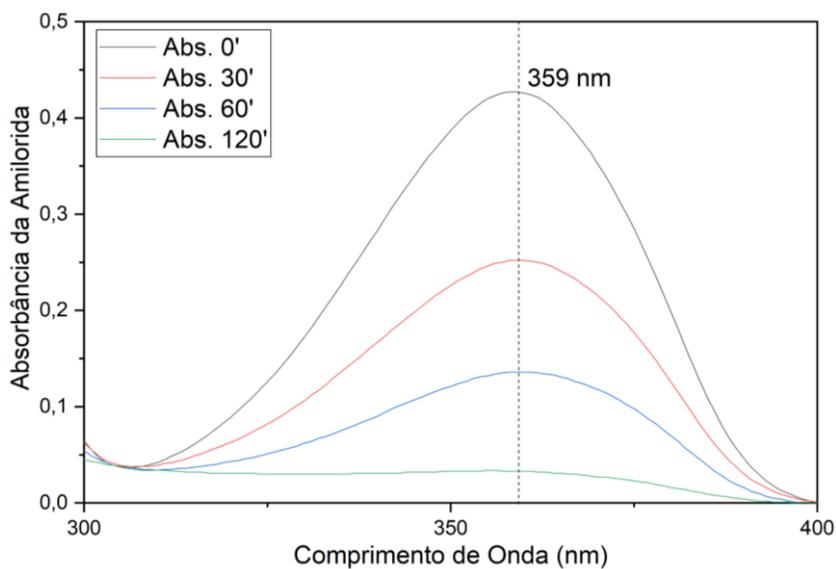
Outro fator definido foi a banda de absorção de radiação UV-Vis para comparação de concentração do poluente nos espectros obtidos (Figura 14). Para uma análise válida, foi selecionada uma banda de destaque no espectro de cada poluente que apresentasse destaque frente à demais e que não aumentasse conforme exposto à radiação UV, o que seria um indicativo da formação de um produto da degradação com absorção no espectro no UV na mesma banda do poluente avaliado. Para a Rodamina-B, foi selecionada a banda com pico em 554 nm, pois este apresenta diminuição da absorvância com o passar do tempo, como mostra a Figura 16. Para a Amilorida, foi selecionada a banda de 359 nm, como indicado na Figura 17. Esses pontos foram avaliados tanto para o poluente isolado como para o poluente contendo o semiconductor avaliado.

**Figura 16.** Espectros de absorção da Rodamina-B e perfil de decaimento de intensidade pelo processo de fotólise.



**Fonte:** O autor (2024).

**Figura 17.** Espectros de absorção da Amilorida e perfil de decaimento de intensidade pelo processo de fotólise.

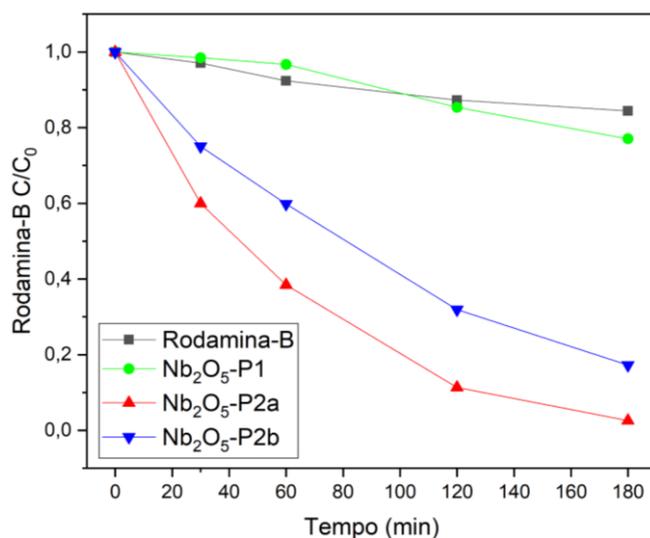


**Fonte:** O autor (2024).

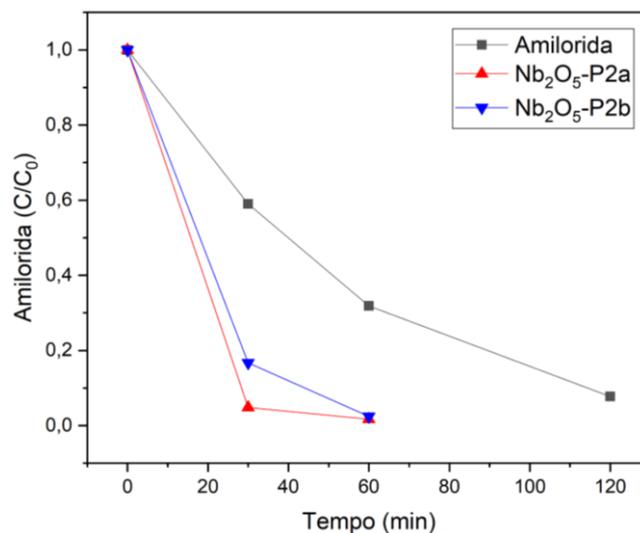
No processo de fotodegradação da Rodamina-B, como indicado na Figura 18 (a), todos os materiais obtidos foram avaliados. Foi possível observar que os materiais do grupo P2 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2a}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2b}$ ), obtiveram resultados satisfatórios como

fotocatalisadores no processo de degradação do corante avaliado. Sendo deles, o material com melhor capacidade catalítica, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2a}$ , que após 3 horas no reator com radiação UV, degradou cerca de 97,4% em comparação com 82,7% do total degradado pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2b}$ . Entretanto, o material obtido a partir do pentacloreto de nióbio, não apresentou propriedade fotocatalítica, por esse motivo, na fotodegradação da Amilorida, somente os materiais do grupo P2, foram avaliados, como mostrado na Figura 18 (b). É possível notar, Figura 18 (b), que o material sintetizado, apresentou uma capacidade catalítica bastante considerável no processo, atingindo após 1 hora no reator, 1,67% da concentração inicial do fármaco para a solução contendo o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2a}$  e aproximadamente 2,42% para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-P2b}$ .

**Figura 18.** Curva de degradação fotocatalítica da (a) Rodamina-B e (b) Amilorida.



(a)



(b)

**Fonte:** O autor (2024).

Essas observações permitem conferir ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a um maior potencial catalítico para a degradação da Rodamina-B e sugerem também que a lavagem auxilia na retirada de parte significativa dos resíduos do precursor. Enquanto uma provável maior quantidade de resíduos dos precursores adsorvidos na superfície do catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a, contribuem para um aumento da sua capacidade catalítica em comparação com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b, que difere somente no processo de lavagem pós síntese, mas apresenta, para a Rodamina-B, uma capacidade catalítica significativamente inferior.

Para avaliar melhor a fotodegradação das espécies químicas degradadas, foi realizada a avaliação da cinética das reações. E como descreve Lopes, (2013) em seu trabalho, tendo em vista que a luz utilizada não sofre alterações em suas variáveis, se mantendo constante durante o processo, e que o número de sítios ativos no semicondutor, dependem somente da área superficial do mesmo, não havendo envenenamento da espécie durante o processo, é esperado que a reação apresente uma cinética de pseudo primeira-ordem, condições essas que são atendidas no presente trabalho e seguem a Equação 1.<sup>27</sup>

$$v = -\frac{d[Anl]}{dt} = k[Anl] \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$v$  : velocidade da reação

[Anl]: Concentração do analito submetido à degradação

t: Tempo

k: constante cinética da reação

Integrando a equação acima, referente à lei de velocidade da reação para mecanismos de pseudo primeira-ordem, obtém-se a Equação 2.

$$\ln \frac{[Anl]}{[Anl]_0} = -kt \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

[Anl]: Concentração do analito no momento (t)

[Anl]<sub>0</sub>: Concentração inicial do analito

k: Constante cinética da reação

t: Tempo

Utilizando as equações 1 e 2, obteve-se os valores de k para cada reação avaliada no presente estudo. Os valores calculados encontram-se na Tabela 7, juntamente com o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) que, para a Rodamina-B, apresentou para todos os materiais avaliados, um valor superior a 0,980, indicando o mecanismo proposto de pseudo-primeira ordem para a cinética dessa reação.

**Tabela 7.** Constantes cinéticas da reação de fotodegradação do corante Rodamina-B isolado e na presença de catalisador, com os coeficientes de correlação linear de cada amostra.

Amostra	$k_{Anl} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
Branco	0,00165	0,981
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P1	0,00172	0,985
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2a	0,0257	0,998
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -P2b	0,0142	0,996

**Fonte:** O Autor (2024).

Os resultados de  $k$  expressos na Tabela 7, permitem confirmar a antes sugerida “inatividade” do material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P1 no processo de fotodegradação, tendo em vista que a constante da cinética da reação para a espécie em questão não apresenta diferenças significativas do branco, material que apresenta somente o corante isolado. Os resultados permitem verificar também que a simples troca do precursor e o processo de pré secagem ao qual foram submetidos os materiais do grupo P2, altera significativamente sua atividade fotocatalítica. Ambos apresentaram valores de  $k$  muito superiores para o processo analisado, sendo o material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a, a melhor, com um  $k$  aproximadamente 1,81 vezes maior que a constante apresentada pelo material denominado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b.<sup>27</sup>

Esse resultado sugere que o material residual do precursor, contribuiu para o processo de fotocatalise, possivelmente, contribuindo para a formação de radicais livres, fundamentais para a fotocatalise indireta, processo esse, anteriormente proposto para o mecanismo de reação do semiconductor avaliado ou, possivelmente, na criação de subníveis eletrônicos que reduzem o *band gap*, atuando como dopantes.

A rápida degradação da Amilorida com o emprego dos materiais Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b, impossibilita, para o processo proposto de análise do seu potencial catalítico, a obtenção de constantes de velocidade do processo, entretanto, mostra que o óxido obtido

a partir do oxalato amoniacal de nióbio possui eficiência elevada na degradação do fármaco.

## 5. CONCLUSÕES

### 5.1. Conclusões Gerais

Como descrito por meio dos resultados observados, no presente trabalho são apresentados resultados promissores para a obtenção de um semicondutor baseado em óxido de nióbio (V) eficiente no processo de fotodegradação de poluentes de interesse industrial como Amilorida e Rodamina-B.

Por meio das caracterizações foi possível investigar a morfologia dos materiais obtidos e identificar a fase pseudo-hexagonal formada para o óxido de nióbio para todas as amostras, bem como estudar as distorções geradas a curto e longo alcances na rede do óxido.

Sendo o processo de síntese reproduzível e, tendo em vista o custo reduzido em função do tratamento hidrotérmico de micro-ondas, os materiais obtidos no presente trabalho apresentam potencial valor industrial para o tratamento de poluentes, dado o alto grau de controle que o processo fornece.

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras mostraram estruturas com maior grau de cristalinidade para os óxidos obtidos a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio, corroborando com os resultados de fotodegradação avaliados. Pelos resultados de espectroscopia no Infravermelho observou-se a presença de água adsorvida na superfície do material e presente na rede cristalina dos óxidos sintetizados na forma de  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pela presença de bandas referentes às vibrações O-H de água e pelo alargamento dos picos dos difratogramas de raios X.

Outro resultado que corrobora para isso, são os espectros Raman dos materiais. Os resultados por Raman demonstram que o material obtido a partir do  $\text{NbCl}_5$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -P1) apresenta maior desordem estrutural a curto alcance, além da desordem estrutural a longo alcance, conforme observado no DRX, favorecendo a formação de um material com menor cristalinidade e menos ativo para fotodegradação. A espectroscopia Raman, dos materiais obtidos a partir do oxalato amoniacal de nióbio, entretanto, demonstram

que o material denominado Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a, o qual não foi lavado, apresenta mais água em sua estrutura, que possivelmente em sua maioria, adsorvida sobre a superfície do material, como é possível identificar pela semelhança entre os picos na região de  $2\theta = 26^\circ$ , referentes a água presente nos interstícios da rede cristalina do material.

Os resultados de Raman das amostras obtidas a partir do oxalato amoniacal de nióbio, junto aos resultados de fotodegradação, sugerem que a fotólise da Rodamina-B ocorre de forma indireta, sendo influenciada pela presença da água adsorvida e compondo a rede cristalina do material tendo em vista que a banda de água ( $650\text{ cm}^{-1}$ ) no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2a é relativamente mais intensa que a mesma banda no material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P2b quando comparada com a banda Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fase ortorrômbica ( $708\text{ cm}^{-1}$ ), mostrando que a purificação ao qual o material é submetida no final da síntese, promove o arraste significativa dos resíduos do precursor.

O método hidrotérmico de micro-ondas, se mostrou eficiente na obtenção de amostras do semicondutor de óxido de nióbio com curtos tempos de síntese e baixas temperaturas de reação, quando comparado a métodos como a síntese hidrotérmica convencional, descritos na literatura com rotas que apresentam tempos na faixa de 12 horas a temperaturas de 300 °C. A velocidade e reprodutibilidade do processo associadas ao satisfatório resultado no processo de fotodegradação e seu baixo custo energético e consequentemente financeiro, conferem ao material potencial econômico e ecológico no tratamento de efluentes de forma sustentável.

## 5.2. Perspectivas

- Submeter os materiais sintetizados a calcinação, com a finalidade de obter um material com uma quantidade menor ou mesmo sem água em sua rede cristalina, e avaliar nos processos de fotodegradação, seu potencial como catalisador.
- Avaliar o material no processo de produção de Hidrogênio.
- Repetir o processo de síntese do material avaliado, dopando o mesmo com materiais de transição com a finalidade de melhorar as propriedades já avaliadas no presente trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABIT. Perfil do Setor. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>, Acesso em 06 abr. 2024
- ALVES, Adilson Rangel; COUTINHO, Aparecido dos Reis. The evolution of the niobium production in Brazil. *Materials Research*, v. 18, p. 106-112, 2015.
- ARORA, Smriti et al. A comprehensive overview of nanotechnology in sustainable agriculture. *Journal of Biotechnology*, v. 355, p. 21-41, 2022.
- BAI, Hongye et al. CuPc decorating NiO for efficient photoelectrochemical ammonia production. *Separation and Purification Technology*, v.340, p. 126745, 2024.
- BRAYNER, Roberta; BOZON-VERDURAZ, François. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.
- BRUZIQUESI, Carlos GO et al. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. *Química nova*, v. 42, p. 1184-1188, 2020.
- CALZA, Paola et al. Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 48, n. 2, p. 315-320, 2008.
- CBMM. Desempenho do Negócio. Disponível em: <https://cbmm.com/sustainability-report/pages/performance-business.html>. Acesso em: 07 mar. 2024.
- CHAVES, Nayane Oliveira; DE CARVALHO, Luana Caliandra Freitas; OLIVEIRA, Rosane Maria Pessoa Betânio. As principais técnicas utilizadas para remoção de corantes das águas residuais da indústria têxtil: uma revisão. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693*, v. 14, 2022.
- DA SSI D; FRIKHA F; ZOUARI-MECHICHI H; BELBAHRI L; WOODWARD S; MECHICHIT. Application of response surface methodology to optimize decolourization of dyes by the laccase-mediator system. *Journal of Environmental Management* 108, 84-91, 2012.

DE MAGALHÃES GOMES, Gustavo Henrique et al. Unraveling the anomalous nature of the niobium pentoxide. Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2021.

DE SOUSA, Kalil ZR et al. Incorporação de Rodamina-B em membrana de poliamida pelo método da adsorção. Química Nova, v. 44, p. 154-160, 2021.

DESCHAMPS, Eleonora et al. Management of effluents and waste from pharmaceutical industry in Minas Gerais, Brazil. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 48, p. 727-736, 2012.

EL SHARKAWY, Heba M. et al. Efficient photocatalytic degradation of organic pollutants over TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with nitrogen and MoS<sub>2</sub> under visible light irradiation. Scientific Reports, v. 13, n. 1, p. 8845, 2023.

FIGUEIREDO, V. M. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of activated charcoal from microalgae for photocatalytic degradation of Rhodamine B dye. Cerâmica, v. 66, p. 367-372, 2020.

GONG, Xianyun et al. An overview of bi-layered niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-based photoanodes for dye-sensitized solar cells. Advanced Composites and Hybrid Materials, v. 6, n. 6, p. 213, 2023.

GUPTA, Vinod K. et al. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous suspensions. Materials science and engineering: C, v. 32, n. 1, p. 12-17, 2012.

HASHEMI, Yeganeh Kosar et al. Photodegradation of organic water pollutants under visible light using anatase F, N co-doped TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite: Semi-pilot plant experiment and density functional theory calculations. Chemosphere, v. 275, p. 129903, 2021.

HOU, Yujing et al. Recent advance in nanomaterials for cancer immunotherapy. Chemical Engineering Journal, v. 435, p. 134145, 2022.

KHORAMSHAHI, Vahid et al. Metal oxide/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites chemiresistive gas sensors: a review on enhanced performance. Talanta Open, p. 100290, 2024.

KHURSHEED, Sanya et al. Visible-Light Driven Photodegradation of Industrial Pollutants Using Nitrogen-Tungsten Co-Doped Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Spectroscopic Analysis of Degradation Reaction Path. *Nanomaterials*, v. 12, n. 13, p. 2246, 2022.

KORDOULI, Eleana et al. The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. *Catalysis Today*, v. 252, p. 128-135, 2015.

KURNIAWAN A; SUTIONO H; INDRASWATI N; ISMADJIS. Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: revisited of extended Langmuir model. *Chemical Engineering Journal* 189-190, 264-274, 2012.

LI, Mingyang et al. Solar-microbial hybrid device based on oxygen-deficient niobium pentoxide anodes for sustainable hydrogen production. *Chemical science*, v. 6, n. 12, p. 6799-6805, 2015.

LIU, H.-Y. et al. Roles of microalloying elements in hydrogen induced cracking resistant property of HSLA steels. *Corrosion*, v. 49, n. 05, 1993.

LOPES, Osmando 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. *Química Nova*, v. 38, p. 106-117, 2015.

LOPES, Osmando Ferreira. Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e estudo de suas propriedades fotocatalíticas. Tese de Mestrado em Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2013.

MACKAY, Duncan AR; SIMANDL, George J. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum - a review. *Mineralium Deposita*, v. 49, p. 1025-1047, 2014.

MARINHO, Juliane Zacour et al. Influência dos íons Ce<sup>4+</sup>, Sm<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco. Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2017.

MARINS, Natália H. et al. Fabrication of electrospun poly (lactic acid) nanoporous membrane loaded with niobium pentoxide nanoparticles as a potential scaffold for biomaterial applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 108, n. 4, p. 1559-1567, 2020.

MASULA, Keshavulu et al. Ag-Li-ZnO Nanostructures for Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Dyes and Textile Wastewater under Visible Light Treatment. *Journal of Molecular Structure*, p. 137750, 2024.

MENDONÇA, Vagner Romito de. Nanocristais de TiO<sub>2</sub>: relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise. 2010.

MENEZES, Andrea Maciel; LONGUINI, Mariana Dallazem. Degradação de bisfenol A por fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio imobilizado em alginato. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MINDAT. Tatarskii Massif, Tatarka Range, Enisei Range (Yenisei Ridge; Enisei Ridge), Krasnoyarsk Krai, Russia. Disponível em: <https://www.mindat.org/loc-20373.html>. Acessado em: 07 fev. 2024.

NARENDAR, Y. & MESSING G. L. Synthesis decomposition and crystallization characteristics of peroxo-citrato-niobium: an aqueous niobium precursor. *Chemistry of Materials*, 9 (2): 580, 1997.

NETTO-FERREIRA, José Carlos. Reações Catalíticas Empregando o Efeito Plasmônico de Nanopartículas Metálicas Suportadas. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 165-217, 2015.

NEVES JUNIOR, Luiz Ferreira. Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para degradação de pesticida. Tese de Mestrado em Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo 2014.

NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.

RABA, Angela M.; BAUTISTA-RUÍZ, Jorge; JOYA, Miryam R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. *Materials Research*, v. 19, p. 1381-1387, 2016.

RAYNER-CANHAM, Geoff; OVERTON, Tina. *Descriptive inorganic chemistry*. Macmillan, 2003.

ROCHA, Antônio Carlos de Lima; KLIGERMAN, Débora Cynamon; OLIVEIRA, Jaime Lopes da Mota. Panorama da pesquisa sobre tratamento e reúso de efluentes da indústria de antibióticos. *Saúde em Debate*, v. 43, p. 165-180, 2020.

RUWER, Thais Lemes et al. Quick synthesis of homogeneous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorod arrays via a microwave-assisted hydrothermal method. *Materials Letters*, v. 265, p. 127429, 2020.

SANTOS, Lucas Gabriel Silva et al. Obtenção via método hidrotérmico de micro-ondas e caracterização de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e de seus nanocompósitos com nanotubos de carbono. 2023.

SIGMA ALDRICH. Amiloride Hydrochloride hydrate. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/a7410>. Acessado em: 05 abr. 2024

SIGMA ALDRICH. Rhodamine B. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/r6626>. Acessado em: 05 abr. 2024

SILVA, Gelson Tiago dos Santos Tavares da. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures: study of photocatalytic properties. Tese de Doutorado em Ciências - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo 2019.

STATISTA. Mine production of niobium worldwide in 2023, by country. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1026173/niobium-mine-production-worldwide-country/#:~:text=In%202023%2C%20the%20mine%20production,production%20of%2075%2C000%20metric%20tons>. Acessado em: 07 abr. 2024

SU, Kaiyi et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based photocatalysts. *Advanced Science*, v. 8, n. 8, p. 2003156, 2021.

ÜCKER, Cátia L. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> synthesized with different niobium precursors: factorial design of experiments. *Ceramics International*, v. 47, n. 14, p. 20570-20578, 2021.

VALENCIA-BALVÍN, C. et al. A first-principles study of the electronic structure, surface stability, and band alignment of niobium pentoxide. *Computational Materials Science*, v. 231, p. 112536, 2024.

ZOLLINGERH. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2.ed. rev. Weinheim, VCH, 1991.