



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

**O EFEITO DO pH NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE
Nb₂O₅ NA FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES
ORGÂNICOS E NA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H₂**

CAROLINA XAVIER DE JESUS SILVA

UBERLÂNDIA

2024

CAROLINA XAVIER DE JESUS SILVA

**O efeito do pH na síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ na
fotodegradação de poluentes orgânicos e na produção
fotocatalítica de H₂**

Dissertação de Mestrado apresentado à Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes

Co-orientadora: Prof.(a). Dr.(a). Sheila Cristina Canobre

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

S586 Silva, Carolina Xavier de Jesus, 1995-

2024 O efeito do pH na síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ na fotodegradação de poluentes orgânicos e na produção fotocatalítica de H₂. [recurso eletrônico] / Carolina Xavier de Jesus Silva. - 2024.

Orientador: Osmando Ferreira Lopes.
Coorientadora: Sheila Cristina Canobre. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em:

<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.297>

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/307



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 393, PPGQUI				
Data:	Dezenove de abril de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	14h	Hora de encerramento:	17h00
Matrícula do Discente:	12212QMI001				
Nome do Discente:	Carolina Xavier de Jesus Silva				
Título do Trabalho:	O efeito do pH na síntese de nanopartículas de Nb ₂ O ₅ na fotodegradação de poluentes orgânicos e na produção fotocatalítica de H ₂				
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 CO ₂				
<u>ODS</u>	ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos"				

Reuniu-se, por webconferência e presencialmente, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones e pelo link <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3aerswbrfmvZR--BpjT38VaQt7EBBCD-R4P4NfB7LmSU1%40thread.tacv2/1710164705486?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22932d734d-3fe0-4aa0-9528-b8fe7e498c8c%22%7d>, a

Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Edson Nossol**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Vagner Romito de Mendonça**, do Instituto Federal de São Paulo, 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 à 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):

Aprovada.

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 19/04/2024, às 16:55, 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 **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/04/2024, às 16:55, 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 **Vagner Romito De Mendonça, Usuário Externo**, em 19/04/2024, às 17:14, 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, informando o código verificador **5260082** e o código CRC **93B59925**.

*Dedico este trabalho à minha mãe,
Cleunice e ao meu pai Adoniro por todo
amor, carinho, dedicação e cuidado.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que Ele tem realizado em minha vida, fornecendo sabedoria para enfrentar minhas dificuldades. Aos meus pais, Adoniro e Cleunice pelo incentivo, amor, carinho e, por sempre acreditarem nos meus sonhos. À minha irmã Fernanda, por me apoiar em todas as coisas e, principalmente pelo apoio moral.

À minha namorada Maria Christina, pelo apoio diário, por estar comigo em todos os momentos, pelo amor e carinho e, principalmente por dividir e realizar sonhos.

Ao meu estimado orientador Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes, pela paciência sobretudo, pela oportunidade de realizar esse trabalho, pela excelente orientação, pelos grandes ensinamentos que contribuíram muito para o meu crescimento profissional. À minha coorientadora Profa.Dra.Sheila Cristina Canobre, minha imensa gratidão e Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio por todas as contribuições.

Aos meus colegas do LAFOT: Cleiton, Gonçalves, Igor, Marcos e Rafael por compartilharem as experiências, e pela companhia no laboratório.

Ao Instituto de Química, ao Programa da Pós-graduação e à Universidade Federal de Uberlândia. Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, processos: APQ-00282-21 e RED-00175-22) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processos: 406026/2023-8 e 405819/2022-6). A Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia por fornecer o(s) equipamento(s) e suporte técnico para a realização dos experimentos.

Aos Professores Vagner Romito de Mendonça e Edson Nossol pelo aceite ao convite de participação como membros titulares da Banca de Defesa de Dissertação e contribuírem com o trabalho.

Resumo

Como consequência do avanço tecnológico e do crescimento industrial tem sido observado graves impactos ambientais provenientes do descarte de efluentes aquosos e emissões de gases estufa devido a queima de combustíveis fósseis. Neste sentido, nas últimas décadas houve um aumento das pesquisas voltadas à aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de poluentes orgânicos e produção de combustíveis renováveis. O principal desafio desta tecnologia é desenvolver fotocatalisadores com alta atividade fotocatalítica e estabilidade. Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito do pH (pH = 2,0 a 6,0) e tratamento hidrotérmico na síntese do Nb_2O_5 . As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas e o desempenho fotocatalítico foi avaliado tanto para a fotodegradação da AML e Rod.B como para a produção de H_2 . As amostras obtidas em pH 4 (Nb_2O_5 -4) e pH 6 (Nb_2O_5 -6) pela rota 1 apresentaram uma fase de transição que pode ser relacionado ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A amostra obtida em pH 2,0 (Nb_2O_5 -2,) pela rota 1 e em pH 4 (Nb_2O_5 -AP4) e pH 6 (Nb_2O_5 -AP6) pela rota 2, apresentaram a fase cristalina pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5). Análises de adsorção e dessorção de N_2 revelaram um aumento considerável das áreas superficiais, após o tratamento, principalmente para as amostras de pH = 6,0. As amostras também apresentaram morfologia e valores de *band gap* diferentes a depender da fase cristalina obtida. Todas as amostras apresentaram atividade na degradação do corante Rod. B e do fármaco AML. Na produção de H_2 , as amostras que apresentaram a fase TT- Nb_2O_5 foram ativas na evolução de H_2 . A amostra Nb_2O_5 -AP2 apresentou a maior atividade na produção de H_2 , com $4104,5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ após 8 horas, enquanto as amostras Nb_2O_5 -4 e Nb_2O_5 -6, características da fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ não apresentaram atividade fotocatalítica na produção de H_2 , que pode estar associado ao baixo valor de *band gap* (2,8-2,9 eV, respectivamente) que pode resultar em um menor potencial de oxirredução do par elétron-buraco. Os resultados demonstram que o Nb_2O_5 é um material versátil para diferentes aplicações fotocatalíticas e que suas propriedades podem ser controladas pelo pH de síntese.

Palavras-Chaves: Óxido de Níbio, síntese hidrotérmica, tratamento de água, poluentes orgânicos, hidrogênio verde.

Abstract

Because of technological advances and industrial growth, serious environmental impacts have been caused by the disposal of aqueous effluents and greenhouse gas emissions due to the burning of fossil fuels. In this sense, in recent decades there has been an increase in research focused on the application of heterogeneous photocatalysis in the organic pollutant degradation and production of renewable fuels. The main challenge of this technology is to develop photocatalysts with high photocatalytic activity and stability. Within this context, the present work aims to study the effect of pH and (pH = 2.0 to 6.0) hydrothermal treatment on the synthesis of Nb₂O₅. The samples were characterized by different techniques and the photocatalytic performance was evaluated both for the photodegradation of AML and Rod.B and to produce H₂. The samples obtained at pH 4 (Nb₂O₅-4) and pH 6 (Nb₂O₅-6) by route 1 presented a transition that can Nb₂O₅.nH₂O phase. The sample obtained at pH 2.0 (Nb₂O₅-2,) by routev 1 at pH 4 (Nb₂O₅-AP4) and pH 6 (Nb₂O₅-AP6) by route 2, presented a pseudo-hexagonal crystalline phase (TT-Nb₂O₅). N₂ adsorption and desorption analyzes revealed an increasement of specific surface areas after treatment, mainly for samples obtained in pH = 6.0. The samples also presented different morphology and band gap values depending on the crystalline phase obtained. All samples were photoactivity for the degradation of Rod. B dye and the AML drug. The samples that presented the TT-Nb₂O₅ phase were active in the evolution of H₂. The Nb₂O₅-AP2 sample showed greater activity in the production of H₂, with 4104.5 μmol.g⁻¹ after 8 hours, while the Nb₂O₅-4 and Nb₂O₅-6 samples, characteristic of the transition Nb₂O₅.nH₂O phase, do not show photocatalytic activity in the production of H₂, which may be associated with the low bandgap value (2.8-2.9 eV, respectively) that can result in a lower potential for oxyreduction of charge carriers. The results demonstrate that Nb₂O₅ is a versatile material for different photocatalytic applications and tht its properties can be controlled by synthesis pH.

Keywords: Niobium oxide, hydrothermal synthesis, water treatment, organic pollutante, green hydroge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea, ativação do semicondutor e migração das cargas para promoção das reações de oxiredução na banda de valência (BV) e banda de condução (BC) em um determinado semicondutor.....	22
Figura 2. Distribuição de consumo de energia em 2031 (total: 328 milhões de toneladas de petróleo).	26
Figura 3. Matriz Energética Mundial no ano de 2021.	27
Figura 4. (a, b) Esquema ilustrando o processo de oxidação da água usando fotocatalisadores.	29
Figura 5. Ilustração esquemática das estruturas de bandas e potenciais para vários fotocatalisadores semicondutores (óxidos, calcogenetos e nitretos) empregados nas reações de redução e oxidação da água.....	30
Figura 6. Alteração da fase cristalina do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura.	32
Figura 7. Disposição espacial das diferentes estruturas cristalinas de Nb ₂ O ₅ ; (a) TT-Nb ₂ O ₅ , (b) T-Nb ₂ O ₅ , (c) H-Nb ₂ O ₅	34
Figura 8. (a) Esquema da formação do DLWS/Nb ₂ O ₅ . (b, c) imagens MET e (d) HRTEM de DLWS/Nb ₂ O ₅ (e) imagens HAADF-STEM e (f, g) imagens HAADF-STEM resolvidas por átomo de DLWS/Nb ₂ O ₅ . (h) HAADF-STEM e imagens de mapeamento correspondentes de Nb, O, W e S.	37
Figura 9. Esquema do processo de fotodegradação do azul de metileno usando o ZnO e Nb ₂ O ₅ modificado com OGr como catalisadores e resultados da constante cinética (pseudo-primeira ordem) dos materiais com e sem modificações.	38
Figura 10. Fluxograma descritivo do método de síntese das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ pelo método da rota 1.....	42
Figura 11. Fluxograma descritivo do método de síntese das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ pelo método da rota 2.....	43
Figura 12. Fluxograma descritivo do método de sensibilização das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ -AP2.....	45
Figura 13. Difractogramas de raios X das amostras obtidas em função da variação do pH através da a) rota de síntese 1 e b) rota de síntese 2. Os planos cristalográficos indexados são referentes	

a ficha JCPDS, nº 27-1003 para o Nb ₂ O ₅ , o (*) é um plano referente ao Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O presente na amostra.	50
Figura 14. Espectros Raman das amostras obtidas em função da variação do pH através da a) rota de síntese 1 e b) rota de síntese 2.	52
Figura 15. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de Nb ₂ O ₅ sintetizadas através da a) rota 1 e b) rota 2.	53
Figura 16. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X das amostras Nb ₂ O ₅ -6, Nb ₂ O ₅ -4, Nb ₂ O ₅ -AP6 e Nb ₂ O ₅ -AP2.	55
Figura 17. Gráfico de $(ahv)^2$ por $h\nu$ dos dados de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis para todas as amostras sintetizadas a) Nb ₂ O ₅ -2; b) Nb ₂ O ₅ -AP2; c) Nb ₂ O ₅ -4; d) Nb ₂ O ₅ -AP4; e) Nb ₂ O ₅ -6; f) Nb ₂ O ₅ -AP6.	57
Figura 18. Imagens obtidas por MEV a) Nb ₂ O ₅ -2; b) Nb ₂ O ₅ -4 e c) Nb ₂ O ₅ -6.	58
Figura 19. Imagens obtidas por MEV a) Nb ₂ O ₅ -AP2; b) Nb ₂ O ₅ -AP4 e c) Nb ₂ O ₅ -AP6.	60
Figura 20. Imagens obtidas por MET das amostras a) Nb ₂ O ₅ -6 e b) Nb ₂ O ₅ -AP6.	62
Figura 21. Imagens de HRTEM das amostras a) Nb ₂ O ₅ -6; b) Nb ₂ O ₅ -AP6.	63
Figura 22. a) Curva de degradação do corante Rod.B em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb ₂ O ₅ obtidas pela rota 1 b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 1.	67
Figura 23. a) Curva de degradação fotocatalítica da Rod.B, em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb ₂ O ₅ obtidas pela rota 2 b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 2.	68
Figura 24. a) Curva de degradação fotocatalítica da AML em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb ₂ O ₅ obtidas pela rota 1, b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 1.	71
Figura 25. a) Curva de degradação fotocatalítica da AML, em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb ₂ O ₅ obtidas pela rota 2, b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 2.	72
Figura 26. - Produção de H ₂ em função do tempo de irradiação obtida pelas amostras de Nb ₂ O ₅	74
Figura 27. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de Nb ₂ O ₅ -AP2 e Nb ₂ O ₅ -AP2 AM após a sensitização.	77

Figura 28. Espectro UV-Vis do Azul de Metileno e Nb₂O₅-AP2 AM em função do tempo de repouso. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poluentes orgânicos e suas respectivas propriedades e estruturas químicas.	25
Tabela 2. pH das respectivas soluções que foram empregadas na síntese hidrotérmica do Nb ₂ O ₅	41
Tabela 3. Disposição das soluções de acordo com seu respectivo pH.	44
Tabela 4. Frequência de absorção na região do infravermelho dos grupos presentes nas amostras.	54
Tabela 5. Parâmetros texturais para as amostras Nb ₂ O ₅ -2, Nb ₂ O ₅ -4, Nb ₂ O ₅ -AP2 e Nb ₂ O ₅ -AP6.	64
Tabela 6. Parâmetros cinéticos da reação de pseudo-primeira ordem da degradação do corante Rod.B para as amostras sintetizadas pela rota 1.	69
Tabela 7. Parâmetros cinéticos da reação de pseudo-primeira ordem da degradação do corante Rod.B para as amostras sintetizadas pela rota 2.	69
Tabela 8. Parâmetros cinéticos para as amostras sintetizadas pela rota 1 para AML.	73
Tabela 9. Parâmetros cinéticos para as amostras sintetizadas pela rota 2 para AML.	73
Tabela 10. Concentração de H ₂ produzido por grama de fotocatalisador após 8h de reação. .	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE – Agência Internacional de Energia

AML- Amilorida

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CORs – Compostos Orgânicos Recalcitrantes

DRS - Espectroscopia de reflectância difusa

DRX - Difractometria de raios-X

e⁻ - Elétron

E_g – Energia de band gap

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

FAO - Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação

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

h⁺ - Buraco

H-Nb₂O₅ – Fase Monoclínica do Pentóxido de Nióbio

IEA - International Energy Agency

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

M-Nb₂O₅ – Fase tetragonal do Pentóxido de Nióbio

Nb₂O₅-2 - Pentóxido de Nióbio pH=2 (rota 1)

Nb₂O₅-4 - Pentóxido de Nióbio pH=4 (rota 1)

Nb₂O₅-6 - Pentóxido de Nióbio pH=6 (rota 1)

Nb₂O₅-AP2 - Pentóxido de Nióbio pH=2 (rota 2)

Nb₂O₅-AP2 - Pentóxido de Nióbio pH=2 (rota sensibilização)

Nb₂O₅-AP4 - Pentóxido de Nióbio pH=4 (rota 2)

Nb₂O₅-AP6 - Pentóxido de Nióbio pH=6 (rota 2)

NHE - Eletrodo Normal de Hidrogênio, do inglês

pH_{PCZ} – pH ponto de carga zero

PAO - Processos Avançados de Oxidação

Rod. B – Rodamina B

T-Nb₂O₅ – Fase Ortorrômbica do Pentóxido de Nióbio

TT-Nb₂O₅ – Fase Pseudo-hexagonal do Pentóxido de Nióbio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	<i>Motivação</i>	15
1.2.	<i>Fotocatálise Heterogênea</i>	17
1.3.	<i>Fotodegradação de Poluentes Orgânicos</i>	22
1.4.	<i>Produção de H₂ verde como alternativa energética</i>	26
1.5.	<i>Propriedades do Nióbio e seus Óxidos</i>	31
2.	OBJETIVOS	40
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Síntese dos Materiais	41
3.1.1	<i>Síntese das nanopartículas de Nb₂O₅ (Rota 1)</i>	41
3.1.2	<i>Síntese das nanopartículas de Nb₂O₅-AP's (rota 2)</i>	43
3.2	Sensitização do Nb₂O₅ com Azul de Metileno (AM)	44
3.3.	Caracterização dos materiais	45
3.3.1.	<i>Caracterizações espectroscópicas e morfológicas</i>	45
3.4.	Ensaio Fotocatalítico	47
3.4.1	<i>Ensaio Fotocatalítico de Degradação dos Poluentes</i>	47
3.4.2	<i>Ensaio Fotocatalítico de Produção de H₂</i>	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Caracterização Estrutural e Morfológica dos Materiais	49
4.2.	Avaliação das Propriedades Fotocatalíticas	65
4.2.1	<i>Ensaio de Fotodegradação da Rodamina B e Amilorida (AML)</i>	65
4.2.2	<i>Ensaio de Produção de Hidrogênio</i>	74
4.2.3	<i>Sensitização com Azul de Metileno (AM)</i>	77
5	CONCLUSÕES	79
6	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Motivação*

A demanda por água está cada vez mais intensa devido ao acelerado crescimento populacional e urbanístico, que por sua vez, está diretamente relacionado ao aumento da utilização de recursos hídricos na agricultura, indústria e urbano (ONU 2023). De toda a água existente no planeta, aproximadamente 97% estão nos oceanos em forma de água salgada, imprópria para consumo, 2% encontram-se nas geleiras do Ártico e da Antártida, e 1% encontra-se em água doce, disposta em rios, lagos, represas, lençóis freáticos, umidade do ar, entre outros. Dessa pequena parte adequada para o consumo humano, aproximadamente 12% estão localizadas no Brasil, com 70% dessa reserva de água doce concentrada na Bacia Amazônica (DNOCS 2023).

Segundo a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), a atividade que mais consome água é a agropecuária. Sozinho, esse setor é responsável por 70% da água utilizada pelo ser humano, seguido pela indústria, com 22%, e, por último, o uso doméstico, com 8%. O setor industrial é o segundo que mais consome água, as atividades têxteis contribuem com aproximadamente 15% do consumo e no Brasil, esta indústria se destaca entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento (PENA 2023). Cerca de 90% do consumo de água de toda indústria têxtil se dá no processo de tinturaria e acabamento, por isso, tanto fabricantes de insumos quanto universidades e centros de pesquisa no Brasil e no mundo vêm intensificando pesquisas para desenvolvimento de produtos e processos que não gerem resíduos ambientais, que não envolvam muitas etapas e que sejam econômicos (DE PAULA, 2021).

Os corantes utilizados na indústria têxtil são a principal causa de contaminação dos recursos hídricos deste setor industrial, visto que cerca de 15% deles são liberados nos efluentes durante o procedimento de tingimento. Esses compostos contaminantes têm efeitos prejudiciais sobre os ecossistemas aquáticos, causando graves problemas ambientais (CARVALHO et al 2009, INAGAKI et al 2015).

Surgem também como consequência do avanço tecnológico e do crescimento industrial os impactos ambientais provenientes das emissões humanas de contaminantes em concentrações traços (ng/L ou µg/L), conhecidos como microcontaminantes. Essas

substâncias afetam tanto o ecossistema quanto a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos. A preocupação com a exposição a esses microcontaminantes tem sido objeto de estudo por parte de pesquisadores e, em menor medida, também por fornecedores de serviços de abastecimento de água em todo o mundo (LIMA et al 2017). Dentro da ampla variedade de microcontaminantes frequentemente em corpos d'água, merecem destaque os desreguladores endócrinos e os fármacos, que, apesar de suas concentrações baixas ambientais, apresentam o potencial de causar efeitos adversos. Devido à sua moderada biodegradabilidade no meio, esses contaminantes tendem a se tornar mais prevalentes no ambiente aquático, causando impacto sobre os organismos, ecossistemas e quando presentes em água tratadas, tornam-se prejudiciais à saúde humana especialmente em crianças (LIMA et al 2017).

Adicionalmente, a emissão de gases poluentes relacionados a queima de combustíveis fósseis e outras atividades antropogênicas têm causado mudanças climáticas que podem ser irreversíveis. De acordo com a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency - IEA*), no ano de 2021, houve um aumento em mais de 6% da demanda por eletricidade, o que representa o maior aumento desde a recuperação da crise de 2010 (IEA, 2022). Portanto, a preocupação ambiental é agravada pelo fato de que a maioria das fontes de energia em uso atualmente são provenientes de recursos não-renováveis (ALVES, 2022). Nesse contexto, é essencial incorporar fontes de energias renováveis na matriz energética global em busca de uma economia de baixo carbono, a fim de prevenir mudanças climáticas irreversíveis e assegurar a disponibilidade generalizada de energia.

Neste sentido, o hidrogênio molecular surge como alternativa para substituir combustíveis fósseis, pois este apresenta um alto teor energético por unidade de peso e sua combustão é limpa, produzindo água como único subproduto. Além disso, o H₂ é essencial para a indústria química, seja como matéria-prima ou agente redutor, particularmente para produção de fertilizantes e refino de petróleo (NUNES et al 2020, ZHOU et al 2020). No entanto, sua produção atual se dá a partir de fontes fósseis, principalmente por meio da reforma de metano e derivados de petróleo, como a nafta (MARQUES et al 2017), esse processo é chamado hidrogênio cinza (*grey hydrogen*), responsável pela emissão de cerca de 830 milhões de toneladas de dióxido de carbono por ano (IEA, 2021), além de que é necessária uma grande quantidade de energia para a obtenção do gás. Para a produção de H₂ verde (*green hydrogen*) e sustentável, é necessário que a fonte geradora seja renovável, que

a energia utilizada no processo seja baixa, não ocorra à geração de subprodutos poluentes e que seja um processo tecnicamente e economicamente viável (ALVES 2022). Considerando essas características, a fotocatalise heterogênea se destaca por unir a utilização de energia solar como principal fonte de energia para geração de hidrogênio combustível a partir da redução da água.

A fotocatalise heterogênea é considerada uma tecnologia altamente promissora entre as várias opções de enfrentamento para resolver os problemas atuais relacionados a produção de combustíveis renováveis e mitigação de poluentes devido ao seu potencial de aproveitar a luz solar para a produção de combustíveis úteis como H₂, CO, CH₄ e etc., ao mesmo tempo que exhibe remoção eficiente de poluentes nocivos (HE, ZANG et al 2019).

1.2. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve a aceleração de reações químicas sob ação de radiação eletromagnética (UV ou visível) na presença de um fotocatalisador (geralmente um semicondutor), que absorve luz e é envolvido na transformação química. Este processo tem atraído ampla atenção no domínio das aplicações energéticas e ambientais, incluindo produção de combustíveis renováveis e degradação de poluentes (LOW et al 2023).

Em termos gerais, um material é considerado um semicondutor quando, à temperatura ambiente, sua resistividade elétrica se encontra entre 10^{-2} e $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, sendo classificados entre bons condutores e bons isolantes (BUENO et al 2019). As características elétricas particulares desses materiais os tornam aplicáveis na fabricação de dispositivos eletrônicos como diodos, transistores, células fotovoltaicas, termistores, entre outros, além de serem aplicáveis em processos fotocatalíticos (BUENO et al 2019; YANG e WANG et al 2018).

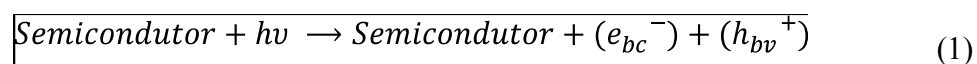
Um semicondutor com alto grau de pureza, a condução eletrônica pode acontecer de maneira intrínseca, ou seja, pela promoção do elétron (e^-) da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), gerando portadores de carga negativos no nível superior e essa ocupação gera portadores de carga positivos no nível inferior, que também contribuem para o processo de condução. (YANG e WANG et al 2018; SHRIVER E ATKINS 2003). O comportamento elétrico de um semicondutor também pode ser influenciado pela presença de impurezas. Quando isso ocorre, o material apresenta semicondução extrínseca (WANG et al 2018). Neste tipo de semicondutor, o número de transportadores de elétrons pode ser

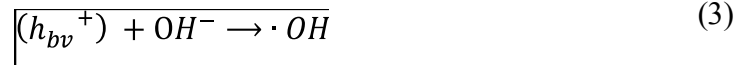
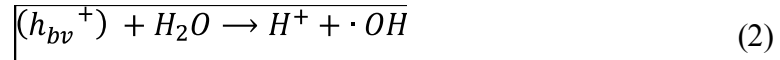
aumentado se átomos com mais elétrons do que o elemento original puderem ser introduzidos por dopagem (CALLISTER, 2012; SHRIVER E ATKINS 2003).

O princípio da fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação de um material semiconductor (e.g. óxidos metálicos) por radiação eletromagnética (UV ou visível) (Figura 1). Um semiconductor é caracterizado por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, de modo que a diferença energética entre elas (estados energéticos) é conhecida por banda proibida (*band gap*). O processo da fotocatalise heterogênea se inicia quando um fóton com energia igual ou superior a energia de *band gap* incide sobre a superfície de um semiconductor, ocorre a promoção de um elétron (e^-) da sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e a geração concomitante de um buraco (h^+) na BV (Eq.1). A geração do buraco da banda de valência tem a capacidade de oxidar as moléculas de H_2O ou/e íons de hidroxila para formar o radical hidroxila ($\cdot OH$) (Eq. 2-3), que é considerado a principal espécie radicalar responsável pela oxidação dos poluentes orgânicos (AMBIGADEVI et al., 2021).

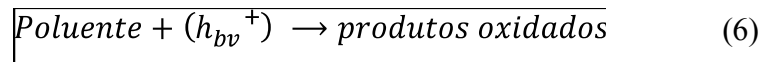
Os buracos da BV são poderosos oxidantes, com potencial de redução entre +1,0 e 3,5 V vs ENH (Eletrodo Normal de Hidrogênio), já os elétrons da BC são bons redutores (entre 0,5 a -1,5 V vs EPH), capazes de interagir com o O_2 dissolvido, formando o ânion radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), que quando reage com o H^+ pode formar o radical hidroperoxila (HO_2^{\cdot}) (Eqs. 4 e 5), que tem menor potencial de redução em relação ao radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007). As cargas fotoexcitadas participam direta ou indiretamente de reações redox para realizar a decomposição e mineralização de poluentes orgânicos em moléculas inorgânicas não tóxicas (SAGIR et al 2020), a redução de íons de metais pesados, a eliminação de bactérias, redução de CO_2 em combustíveis de hidrocarbonetos (CESTELLOS et al 2020) e decomposição da molécula de água (*water splitting*) em H_2 e O_2 (WANG et al 2019, WANG et al 2021).

No mecanismo de fotocatalise indireta a oxidação dos poluentes orgânicos ocorre pela ação das espécies radicalares formadas, esta apresenta uma complexa série de reações que ilustram a disponibilidade destes radicais de forma indireta, desse modo, a degradação da maioria das moléculas orgânicas é realizada por meio deste mecanismo (Equações 1-6) (RODRIGUES 2021).

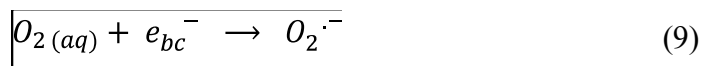
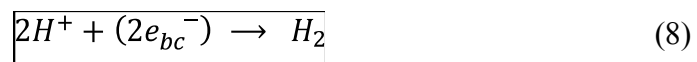
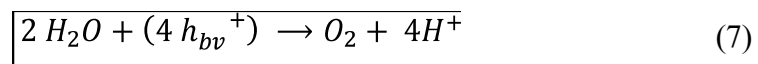




Por outro lado, no mecanismo direto, na primeira etapa do processo o composto orgânico/poluinte é adsorvido na superfície do fotocatalisador e então este é oxidado através do ataque direto do buraco (h_{BV}^+), antes que ela seja captada na superfície do semiconductor (Eq. 6) (SILVA, 2012)



O interesse na produção de hidrogênio verde vem crescendo nas últimas décadas devido a possibilidade de descarbonização da matriz energética mundial. O hidrogênio é gerado através de um mecanismo fotocatalítico amplamente conhecido, envolvendo a decomposição da água pela ação dos buracos e elétrons fotogerados na banda de valência e condução, respectivamente. O mecanismo é apresentado de forma parcial pelas Eqs. 7-12 (SCHNEIDER, et al 2014).





Na decomposição da água “water splitting”, entretanto, o oxigênio evoluído (Eq.7) pode comprometer a eficiência do processo de produção de H₂ por meio de reações paralelas (Eqs. 9-12). Em vista disso, para impedir a ocorrência das reações paralelas, pode ser usado espécies químicas que possam ser oxidadas (reagentes de sacrifício), (MACHADO et al 2013; OLIVEIRA, 2015) e adição de cocatalisadores para “aprisionar” os elétrons na banda de condução, minimizando o efeito de recombinação dos portadores de cargas e potencializando a produção de H₂ (Yang et al., 2013b; Xing et al., 2014).

No entanto, a aplicação prática da tecnologia de fotocatalise está limitada devido à muitos fatores. Por exemplo, para a maioria dos semicondutores, ou seja, sem sofrer quaisquer modificações, os elétrons fotoexcitados recombina-se com os buracos do BV, resultando em baixa taxa de utilização de portadores fotoexcitados para a fotocatalise. Geralmente, a recombinação ocorre em cerca de poucos nanossegundos, impossibilitando a migração das cargas para a superfície do semicondutor e posterior formação dos radicais.

Dentre os semicondutores mais estudados para aplicação em fotocatalise heterogênea, o TiO₂ na fase anatase apresenta os melhores resultados, devido a sua alta área superficial, durabilidade química e fotoeletroquímica e baixo custo. No entanto, a fotoatividade do TiO₂ é limitada à luz UV, que representa apenas cerca de 5% do espectro da luz solar, devido ao seu valor *band gap* (3,20 eV) (BIBI et al 2023, SU et al 2011). Além disso, a maior parte dos fotocatalisadores (inclusive o TiO₂) apresenta uma alta taxa de recombinação dos pares elétron/buraco fotoativados (e_{BC}^-/h_{BV}^+), o que prejudica severamente sua eficiência

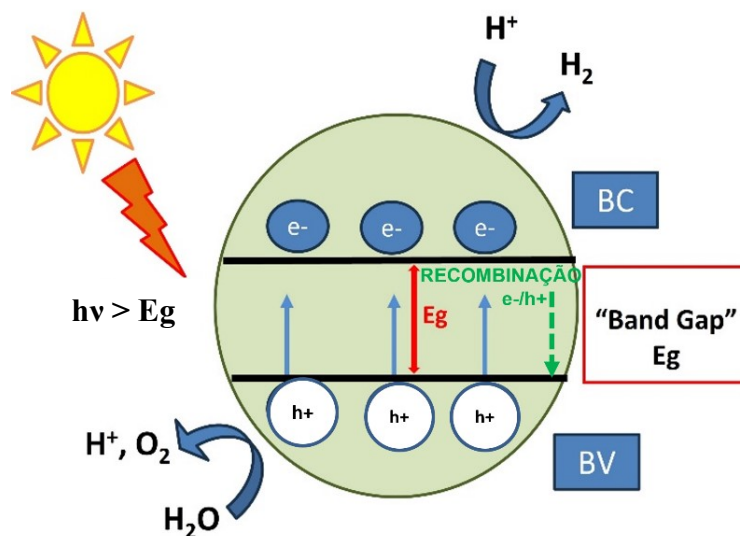
fotocatalítica (SULTANA et al 2023). Desta forma, a busca por semicondutores alternativos com propriedades ópticas que podem atender aos critérios de fotocatalise são requeridos.

Além desses fatores citados acima, outros parâmetros afetam à atividade fotocatalítica de vários fotocatalisadores, esses fatores incluem parâmetros operacionais (pH, temperatura, fonte e potência da radiação), e as propriedades dos materiais, tais como estruturas cristalina, cristalinidade do material, interações interfaciais, mecanismos de transporte dos portadores (TIAN et al 2019).

SEAL e CHAUDHURI (2022), avaliaram o efeito do pH na síntese do TiO_2 em relação às propriedades morfológicas e cristalinas do TiO_2 sintetizado em fase mista. Os resultados revelam que o pH de síntese afeta a nucleação, o mecanismo de crescimento e as características de superfície das amostras preparadas. A anisotropia estrutural, a ligação orientada dos nanocristais e a hidroxilação da superfície foram melhoradas com o aumento do pH. Esses parâmetros parecem ter um impacto positivo nas reações fotocatalíticas. O TiO_2 sintetizado (em pH 5,5) foi reconhecido como um fotocatalisador eficiente (eficiência > 99,5 % em 80 min), ainda melhor que o anatase monofásico e, P25 para decomposição de fenol.

Outros semicondutores também apresentam propriedades semelhantes ao TiO_2 , como o caso do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que possui uma ampla variedade de aplicações e são ainda necessários mais estudos na esfera da fotocatalise para que o mesmo se torne um catalisador mais eficiente. No entanto, existem poucos trabalhos relatados na literatura que estudam o Nb_2O_5 como um candidato a fotocatalisador em comparação com o TiO_2 . Por exemplo, uma busca no *Web of Science*, utilizando os termos: *Nb₂O₅ AND Photocatalysis*, ou *TiO₂ AND Photocatalysis*, mostra que foram publicados 366 artigos científicos relacionado a aplicação do Nb_2O_5 na fotocatalise heterogêna, enquanto a mesma pesquisa para o TiO_2 mostra que foram publicado 37.491 artigos para aplicações fotocatalíticas. Ou seja, as publicações relacionadas ao Nb_2O_5 somam o equivalente a 1% dos estudos realizados para aplicação do TiO_2 em diferentes processos fotocatalíticos. Neste sentido, é importante investigar novos materiais que foram poucos estudados até o momento.

Figura 1. Representação esquemática dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea, ativação do semiconductor e migração das cargas para promoção das reações de oxiredução na banda de valência (BV) e banda de condução (BC) em um determinado semiconductor.



Fonte: a autora, 2023

1.3. Fotodegradação de Poluentes Orgânicos

A poluição resultante do descarte inadequado dos diversos tipos de resíduos industriais tem sido a principal via de contaminação dos ecossistemas ambientais (KOSTICH et al. 2014; PINHEIRO et al. 2016; LEE et al. 2017). Com o avanço da tecnologia, novas moléculas foram sintetizadas para atender às demandas da sociedade nas áreas de alimentação (KUENEMANN et al. 2017), saúde (FAROOQUI et al. 2018), agricultura (SANAULLAH et al. 2020) e bem-estar social. Conseqüentemente, estas novas moléculas têm sido cada vez mais introduzidas nos ecossistemas como contaminantes, afetando a qualidade ambiental e aumentando os riscos para a saúde humana (GOUVÊA et al. 2018). Dentre estas, destacam-se novas moléculas com alto potencial poluente na classe de corantes, pesticidas e produtos farmacêuticos (MALAFATTI et al. 2020). No entanto, considerando que a legislação ambiental não acompanha a velocidade com que estas novas moléculas são sintetizadas e comercializadas, este tipo de regulação de poluentes é limitado ou inexistente em muitos países (GORITO et al. 2017). Atenta a esta nova realidade, a comunidade

científica encontrou na nanotecnologia as ferramentas adequadas para minimizar este tipo de poluição (KHAN e TAHIR 2019; PARIS et al. 2020). Neste sentido, processos avançados de oxidação, especialmente a fotocatalise heterogênea, tem sido uma das ferramentas mais eficientes para remover estes contaminantes emergentes dos ecossistemas ambientais (VÉDRINE 2019).

Em vários setores industriais, como têxteis, couro e alimentícios, a rodamina B (Rod B) é um corante comumente utilizado (TOPARE et al 2022). Além disso, trata-se de um corante altamente tóxico que, para qualquer organismo vivo, apresenta comportamento cancerígeno e mutagênico (DANESHVAR et al 2008). Além disso, a Rod B também é um problema sério e duradouro para a vida aquática, principalmente para as plantas, pois impede a penetração da luz e, assim, diminui a fotossíntese e interfere nos processos de purificação natural (LAN et al 2013). Portanto, para prevenir os efeitos nocivos causados pela sua existência no meio ambiente, a Rod B obviamente precisa ser completamente eliminada das águas residuais industriais antes do descarte. Como os avanços nos processos de tratamento de resíduos industriais e agrícolas têm se concentrado na remoção de compostos recalcitrantes, os processos de oxidação avançados (POAs) são a abordagem mais eficiente para reduzir compostos recalcitrantes.

Os poluentes corantes são geralmente resistentes à degradação biológica e a uma série de processos químicos e físicos, como precipitação química, coagulação, eletrocoagulação, apenas transferem a contaminação das águas residuais para outros meios e produzem resíduos secundários (NIRAJ et al 2013; TOPARE et al 2022).

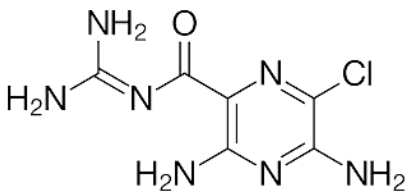
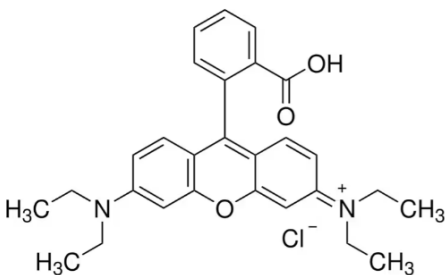
Os contaminantes ou poluentes emergentes são classificados como substâncias potencialmente tóxicas. Apresentam potencial para provocar distúrbios neurológicos, doenças cardiovasculares, câncer entre outros males nos seres humanos via consumo direto da água contaminada e/ou consumo de alimentos irrigados com águas contaminadas (RICO et al., 2021). O descarte inadequado de medicamentos também é um dos responsáveis pela água contaminada, pesquisas recentes têm revelado traços de medicamentos em água potável, apontando então para a necessidade do desenvolvimento de processos de tratamentos de efluentes que elimine esses compostos (BARBOSA, 2022). A amilorida (AML) é um fármaco da classe dos anti-hipertensivo e/ ou diurético utilizados no tratamento de hipertensão ou insuficiência cardíaca congestiva (NASCIMENTO, 2020). A ingestão de baixas doses deste fármaco, que variam entre 5-50 mg, proporciona um aumento do volume

de urina excretada e por isso é facilmente encontrado em efluentes residuais, promovendo a contaminação ambiental, que conseqüentemente, aumenta a concentração de poluentes orgânicos persistentes no ecossistema. (MARTINS, et al., 2022),

Nesse contexto, a fotocatalise utilizando semicondutores tem recebido considerável atenção nos últimos anos por sua capacidade de degradação de uma ampla classe de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo também os fármacos. Na Tabela 1 é apresentado os poluentes estudados no presente trabalho, bem como suas fórmulas estruturais e propriedades físicas.

A fotocatalise heterogênea é um processo de tratamento oxidativo avançado para remover completamente diversos contaminantes e agentes infecciosos presentes na água (ANTONOPOULOU et al 2021; DÍEZ et al 2018). Possui alta eficiência de degradação e é considerado ecologicamente correto porque pode minimizar a geração de subprodutos em comparação aos tratamentos convencionais (WANG et al 2020). A fotodegradação de compostos orgânicos recalcitrantes (CORs) utilizando semicondutores como o TiO_2 e Nb_2O_5 é abertamente relatada na literatura, por ser uma operação de baixo custo, causar baixa absorção de luz UV e ser uma alternativa atóxica capaz de mineralizar tais poluentes presentes na água (GILCA et al 2020; HOUAS 2001). Portanto, é desejável que os materiais submetidos aos processos fotocatalíticos apresentem características como alta área superficial específica, valor de *bandgap* (E_g) ajustado, lenta recombinação do par elétron-buraco, além de serem capazes de absorver luz na região UV ou visível para gerar espécies oxidativas como $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2$ – (KUMAR et al 2023).

Tabela 1. Poluentes orgânicos e suas respectivas propriedades e estruturas químicas.

Poluente Orgânico	Estrutura Química	Propriedades	Abs. Máxima (λ)/nm
Amilorida		Fármaco: diurético, indicado para tratamento de cirrose hepática, hipertensão e insuficiência cardíaca).	286 nm
Rodamina B		Corante: têxtil/ indústria de tintas/ alimentícia; Solubilidade em água: 15 g/L(20 °C);	550 nm

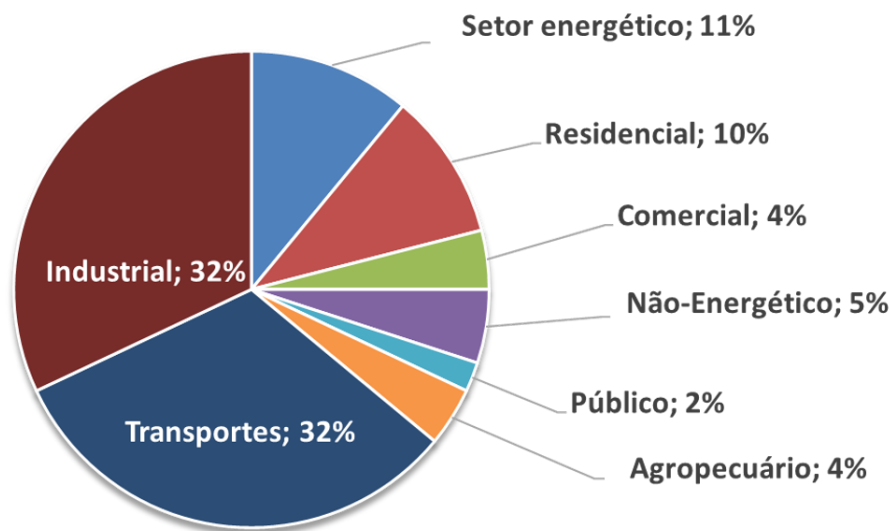
Fonte: (SECCO 2015; ZHAO et al., 2022).

1.4. Produção de H₂ verde como alternativa energética

Os combustíveis fósseis (carvão mineral e petróleo) são as principais fontes de energia utilizadas no mundo desde revolução industrial, no entanto, a sua utilização resulta na emissão de CO₂ que é um dos gases estufa responsável pelas mudanças climáticas observadas (BORGES 2022).

Neste contexto, a grande quantidade de emissão de gases estufa como CO₂, CO e CH₄ provenientes da queima de combustíveis impulsionou a criação de vários acordos internacionais para reduzir os danos ambientais, como o Acordo de Paris, firmado por 197 nações em 2015, com o propósito de conter o aumento da temperatura global a 1,5 °C até o final deste século (BOLSON; ARAÚJO, 2022). A EPE (Empresa de Pesquisa Energética) estuda a demanda energética de cada setor econômico, conforme ilustra o gráfico abaixo (Fig 2). A distribuição de consumo por setores mostra que o setor de indústrias e de transportes têm as maiores fatias. Isso significa que, de acordo com os estudos de planejamento, eles serão os maiores consumidores de energia em 2031.

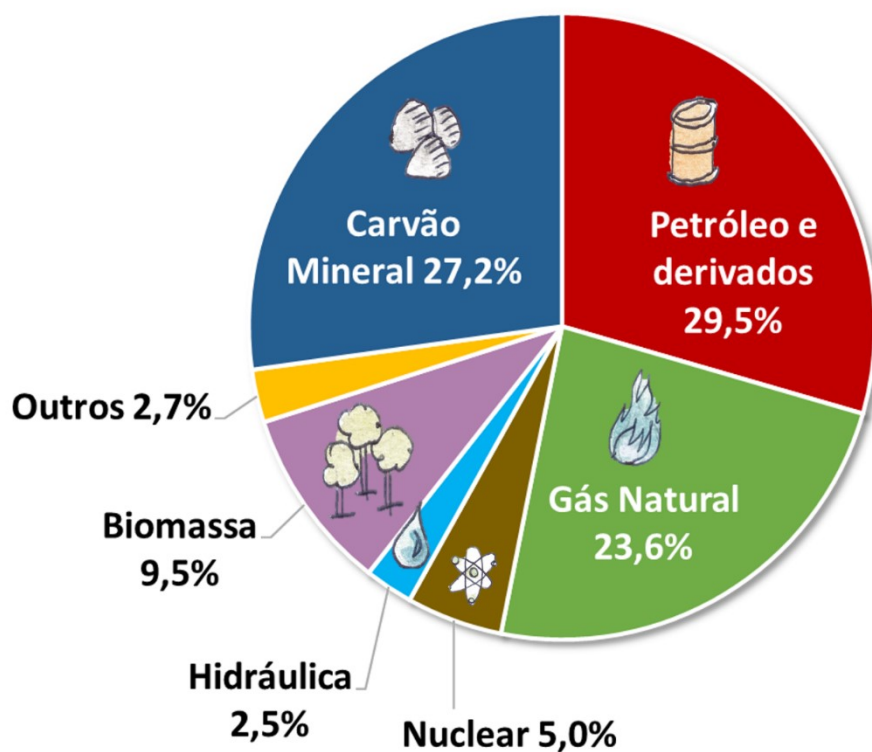
Figura 2. Distribuição de consumo de energia em 2031 (total: 328 milhões de toneladas de petróleo).



Fonte: IEA, 2023.

A matriz energética mundial é constituída principalmente por fontes não renováveis, como o petróleo e derivados, carvão mineral e gás natural, representando mais de 80% da matriz energética (EPE, 2023). Na Figura 3, é possível analisar a participação dos recursos na matriz mundial no ano de 2021 (IEA, 2023b).

Figura 3. Matriz Energética Mundial no ano de 2021.



Fonte: IEA, 2023b.

A produção de energia através de fontes renováveis representa atualmente um assunto de grande interesse para a comunidade científica. A energia solar e a água têm um potencial único e enorme como recursos limpos, abundantes e renováveis. Na verdade, a captação e conversão de energia solar em energia química (armazenada em H₂) pela fotólise da água tornou-se um dos temas mais estudados na última década. A produção de H₂ por oxidação da

água foi relatada pela primeira vez em 1972 por Fujishima e Honda usando TiO_2 em uma célula fotoeletroquímica. Curiosamente, a divisão fotocatalítica da água por tecnologias baseadas em semicondutores tem se destacado como uma das abordagens mais promissoras para resolver a crise energética mundial., (PARK et al 2013).

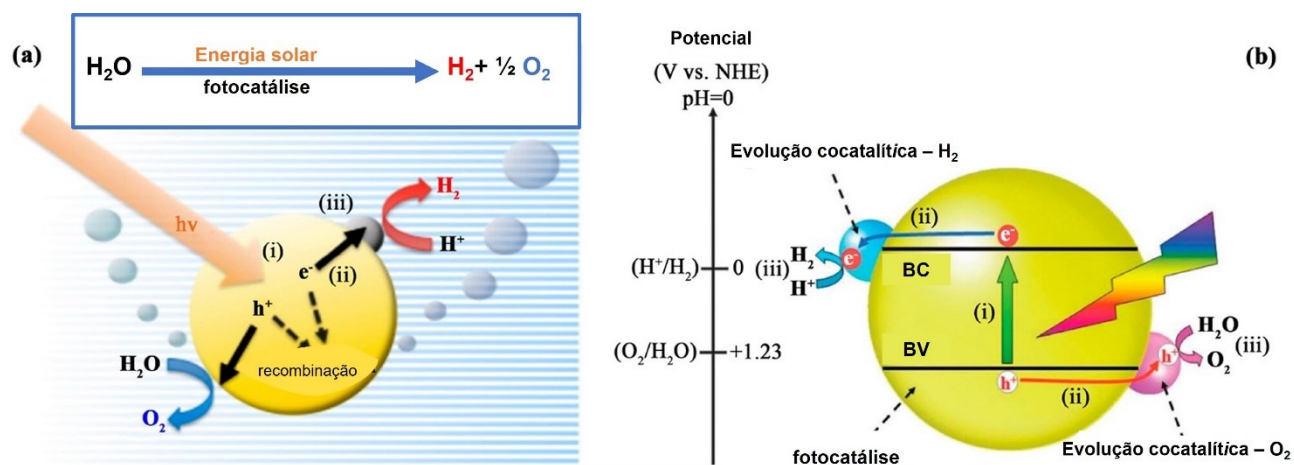
Do ponto de vista energético, o hidrogênio apresenta-se como uma alternativa altamente promissora devido à sua elevada densidade energética por unidade de massa, sendo o elemento mais leve na tabela periódica. Ele tem o potencial de fornecer de duas a três vezes mais energia do que os combustíveis convencionais. (TEIXEIRA 2020; BARBOSA, 2020).

O termo "Hidrogênio Verde" refere-se ao hidrogênio produzido a partir de fontes de energia limpas e renováveis, como hidrelétrica, eólica, solar, biomassa e biogás. Nesse processo, não há emissão de CO_2 durante o ciclo de geração de eletricidade utilizada. (PORTAL HIDROGÊNIO VERDE, 2023). A energia solar representa uma fonte alternativa, renovável, abundante e sustentável de energia derivada da radiação eletromagnética. Estas alternativas produzem energia significativa em determinados períodos, sendo dependentes das condições climáticas. A relação entre a energia solar e a intensidade da irradiação solar ao longo do dia demanda a necessidade de armazenar energia para garantir a eficiência e estabilidade da fonte elétrica. Isso tem impulsionado a pesquisa desenvolver baterias convencionais e baterias de fluxo redox como solução para essa problemática. O mesmo desafio é enfrentado na energia eólica, onde o armazenamento se torna crucial quando a produção excede a demanda. Dado que as baterias convencionais têm vida útil limitada e requerem substituição periódica, uma estratégia promissora é o armazenamento por meio da produção de hidrogênio, capaz de reter grandes quantidades de energia por períodos prolongados (SONG et al 2022).

Idealmente, existem três etapas críticas para ter sucesso na geração de hidrogênio a partir da água (Figura 4a): (i) absorção de fótons com energia igual ou superior ao *bandgap* do semicondutor para geração dos pares e^-/h^+ ; (ii) separação de fotocargas através de migração do *bulk* para a superfície do semicondutor; (iii) reação com espécies adsorvidas na superfície, onde o e^- e o h^+ são consumidos na redução e oxidação da água, respectivamente. De acordo com os requisitos termodinâmicos, o potencial da banda de condução do fotocatalisador deve ser mais negativo que o potencial de redução de H^+/H_2 (0 V vs. EPH) para a geração de H_2 , e o potencial da banda de valência deve ser mais positivo que o potencial de oxidação da H_2O (1,23 V vs. EPH) para geração de O_2 . Portanto, a energia do

bandgap (E_g) do fotocatalisador deve ser superior a 1,23 eV (inferior a 1000 nm) para permitir a divisão da água. No entanto, para utilizar luz visível, esta deve ser inferior a 3,0 eV (superior a 400 nm). No entanto, essas bandas devem estar corretamente posicionadas para permitir a produção de H_2 e O_2 , como ilustrado na Figura 4b. Apesar dos requisitos energéticos, outros fatores também são decisivos para o sucesso da reação da oxidação da água em fotocatalisadores semicondutores. Isso inclui eficiência de separação de carga (evitando a recombinação de elétron negativo/buraco positivo (e^-/h^+)), mobilidade dos portadores de carga (transferência de carga) (SUARÉZ et al., 2015; RAVISHANKAR et al., 2018).

Figura 4. (a, b) Esquema ilustrando o processo de oxidação da água usando fotocatalisadores.

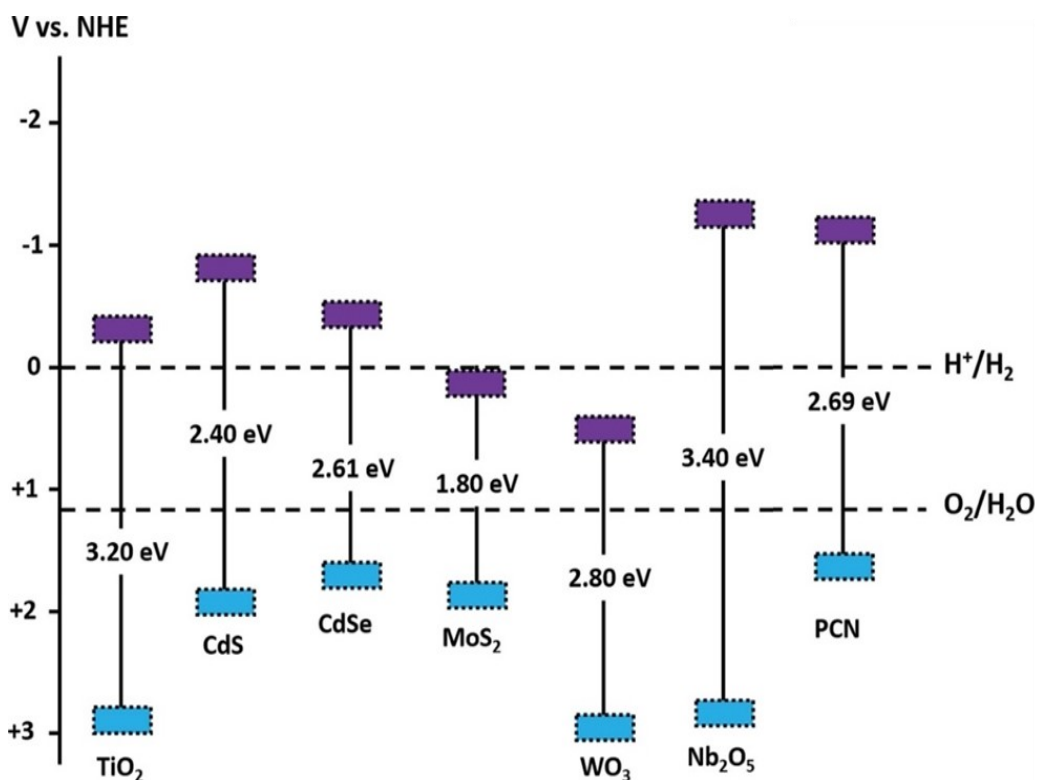


Fonte: Adaptado SUARÉZ et al., 2015; RAVISHANKAR et al., 2018.

Uma ampla gama de materiais semicondutores (TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , CdS , MoS_2 , ZnS , $\beta\text{-}Ge_3N_4$) foi desenvolvida e empregada como fotocatalisadores para a evolução do H_2 a partir da água. Dentre estes, destaca-se o Nb_2O_5 , que é considerado uma alternativa ao semicondutor clássico TiO_2 , apresentando muitas semelhanças com ele, pois os valores de *band gap* de ambos os materiais estão na faixa de 3,0 a 3,4 eV. Além disso, o Nb_2O_5 possui valores adequados de potenciais redox tanto das bandas de valência quanto de condução para

ser utilizado como fotocatalisador, como ilustrado na Figura 5. Adicionalmente, o Nb_2O_5 tem sido cada vez mais utilizado como fotocatalisador nos últimos dez anos, devido ao seu baixo custo, não toxicidade, disponibilidade, capacidade de absorver radiação UV-visível, variedade estrutural, excelente estabilidade térmica, forte resistência à corrosão e acidez superficial ajustável devido à presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. No entanto, apesar das suas excelentes propriedades, até o momento este foi pouco explorado para esta aplicação quando comparado aos demais materiais citados (KUMAR et al., 2023; GARCÍA-LOPEZ et al., 2023; GARCÍA-LOPEZ et al., 2024).

Figura 5. Ilustração esquemática das estruturas de bandas e potenciais para vários fotocatalisadores semicondutores (óxidos, calcogenetos e nitretos) empregados nas reações de redução e oxidação da água.



Fonte: TEIXEIRA et al., 2020.

Portanto, a capacidade de produzir hidrogênio de forma limpa e renovável por meio da fotocatalise possibilitaria o uso do H₂ como uma fonte primária de energia verde. No entanto, esta tecnologia ainda enfrenta diversos desafios, por exemplo, vários fotocatalisadores normalmente empregados são ativos apenas na região UV (*bandgap* na faixa de 3,2 eV), a luz solar é composta de componentes ultravioleta, visível e infravermelho (representando 5, 43 e 52%, respectivamente). Isso significa que a maioria dos fotocatalisadores que são ativos apenas na região UV, obtém pouco aproveitamento da energia solar (MUSCETTA, et al., 2023). O Nb₂O₅ é um dos semicondutores que apresenta as posições das bandas de valência e condução adequadas para promover a decomposição da água, no entanto, pode ser ativado apenas com radiação UV devido ao seu *band gap*. Uma alternativa que vem sendo empregada é a sensibilização de óxidos semicondutores de *bandgap* largo com moléculas que possuem uma absorção na região do visível (WEI et al., 2023; GUAN et al., 2022.). Na próxima seção será discutido as propriedades do Nb₂O₅ e as principais estratégias empregadas para torná-lo ativo sob radiação visível.

1.5. Propriedades do Nióbio e seus Óxidos

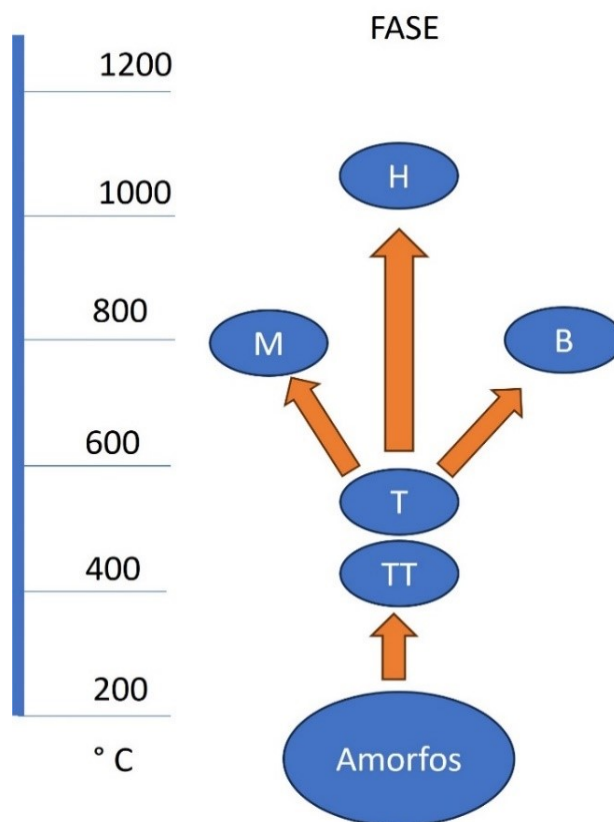
O Brasil se destaca por possuir mais de 90 % das reservas mundiais de nióbio e é o maior produtor e exportador desse elemento, com capacidade de produção de 150.000 toneladas anuais de produtos de nióbio para atender a demanda em mais de 50 países (CBMM 2023). Embora já haja uma tendência de nióbio processado, como a liga de ferro-nióbio e óxido de nióbio, o Ministério de Minas e Energia do Brasil incentiva a expansão e disseminação do uso do nióbio nas forças siderúrgicas e metalúrgicas do país. Além disso, há um impulso para pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e compostos, abrangendo setores como equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e tecnologias avançadas (ALVES 2022).

Dentre os compostos de nióbio, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) se destaca devido as suas propriedades físico-químicas que são desejáveis para diversas aplicações catalíticas (RODRIGUES 2021). Trata-se de um sólido branco, estável e insolúvel em água. Possui características anfotéricas, podendo ser dissolvido em ácidos fortes e em bases fortes (LOPES et al 2015, RODRIGUES 2021). É um semicondutor do tipo n, possui um *band gap* na faixa de 3,2 a 4,0 eV, dependendo da sua estequiometria e estrutura cristalina (JIA et al 2020). Este

material tem recebido muita atenção para potenciais aplicações em fotocromismo (PAN et al 2014), fotocatalise (TARIQ et al 2023), baterias de íons de lítio, (NAKAZAWA et al 2007) e células solares sensibilizadas por corante (LE VIE et al 2010).

A presença de múltiplos polimorfos metaestáveis de Nb_2O_5 em condições ambientais oferece um alto nível de complexidade para a compreensão de sua estabilidade estrutural. Vários parâmetros, incluindo temperatura de aquecimento, métodos sintéticos e composição precursora, afetam o desenvolvimento de polimorfos do Nb_2O_5 . Embora sejam conhecidos atualmente cerca de quinze polimorfos cristalinos diferentes de Nb_2O_5 , os mais frequentemente encontrados são a fase ortorrômbica (T- Nb_2O_5), a fase pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5), a fase monoclinica (H- Nb_2O_5) e a fase tetragonal (M- Nb_2O_5) (JIA et al 2020) (Figura 6).

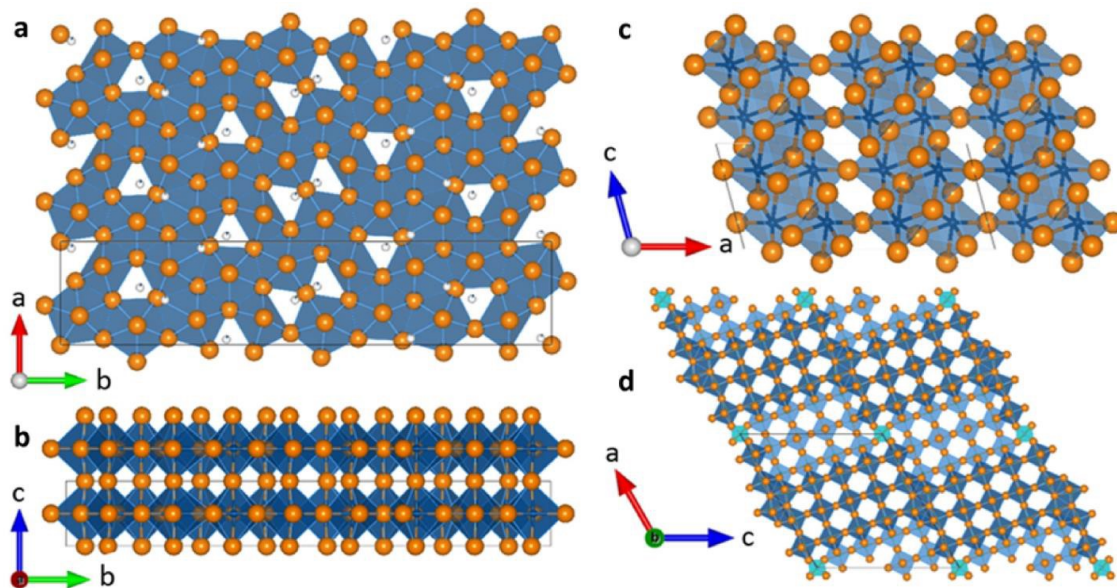
Figura 6. Alteração da fase cristalina do Nb_2O_5 em função da temperatura.



Fonte: Adaptado RANI et al 2014.

Além disso, o Nb_2O_5 apresenta vários tipos de polimorfos monoclinicos, nomeadamente M- Nb_2O_5 e P- Nb_2O_5 , bem como polimorfos tetragonais incluindo B- Nb_2O_5 , N Nb_2O_5 e R- Nb_2O_5 , dentro da faixa de temperatura moderada de 650-950 °C após o processo de aquecimento. A fase M monoclinica do Nb_2O_5 é definida pela presença de seis elementos métricos por célula unitária. Dentro da célula unitária, existem blocos de octaedros quatro por quatro com cantos comuns, e esses blocos são interconectados a blocos vizinhos por meio do compartilhamento de arestas. Então, o polimorfo B monoclinico de Nb_2O_5 é identificado pela existência de quatro elementos métricos dentro de cada célula unitária. Neste arranjo específico, blocos de octaedros de NbO_6 distorcidos são unidos através do compartilhamento de arestas. A fase T ortorrômbica é extensivamente pesquisada como um polimorfo do Nb_2O_5 , normalmente desenvolvido durante o aquecimento na faixa de temperatura de 550-750 °C. Esta fase é identificada por uma célula unitária contendo 8,4 elementos métricos. Dentro do plano a b, as bipirâmides octaédricas e pentagonais deformadas são conectadas através do compartilhamento de cantos, enquanto ao longo do eixo c, elas são conectadas através do compartilhamento de bordas (OKI et al 2016), (AHAMAD et al 2024). As fases cristalinas dos polimorfos T-, B- e H- Nb_2O_5 de Nb_2O_5 são mostradas na Figura 7. Em geral, as formas polimórficas de Nb_2O_5 baseiam-se em octaedros de NbO_6 que sofreram um certo grau de distorção.

Figura 7. Disposição espacial das diferentes estruturas cristalinas de Nb_2O_5 ; (a) TT- Nb_2O_5 , (b) T- Nb_2O_5 , (c) H- Nb_2O_5 .



Fonte: (AHAMAD et al 2024)

A fase H é a estrutura termodinamicamente mais estável, enquanto a fase TT é a menos estável. É relativamente fácil transformar a fase TT na fase H por tratamento térmico apropriado. Da mesma forma, o ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) pode ser convertido em TT- Nb_2O_5 a uma temperatura mais baixa. TT- Nb_2O_5 muda quase continuamente para T- Nb_2O_5 ao ser aquecido a 600 a 800 °C. (ZHAO et al 2012).

Apesar deste efeito geral da temperatura, o método de preparação, a natureza do material de partida e a presença de impurezas, bem como as interações com outros componentes também desempenham papéis decisivos na formação do cristal Nb_2O_5 resultante (RANI et al 2014). Além disso, a síntese de fotocatalisadores Nb_2O_5 precisa ser alcançada usando métodos sintéticos simples, energeticamente eficientes e baratos, como o método hidrotérmico fácil e de baixa temperatura (Wang et al 2023; Ahmad et al 2024).

Vários estudos vêm sendo conduzidos na aplicação do Nb₂O₅ puro e modificado na fotodegradação de poluentes orgânicos e na produção fotocatalítica de H₂. Abaixo são descritos e avaliados de forma crítica os principais trabalhos realizados nos últimos 5 anos.

ZHOU et al 2018, estudaram as superestruturas monoclinicas de nanobastões de Nb₂O₅ que foram sintetizadas pela primeira vez por uma rota hidrotérmica, com nanopartículas de Sn₂Nb₂O₇ como precursor. Essas superestruturas únicas de nanobastões de Nb₂O₅ formadas por pequenos nanobastões facilitaram a separação espacial de portadores de carga fotogerados, levando assim a uma melhor atividade de produção fotocatalítica de H₂ em solução aquosa de metanol sob irradiação de luz ultravioleta, que é cerca de 151 vezes maior que a do Nb₂O₅ comercial.

OLIVEIRA et al., 2019, sintetizaram Nb₂O₅ não dopado e dopado com Zn (0,1 e 0,2% mol de Zn) pelo método de oxidação por peróxido com cristalização sob condições hidrotérmicas. Os autores mostraram que todos os materiais sintetizados apresentaram o padrão de difração da fase do tipo ortorrômbica Nb₂O₅ e parte da estrutura era amorfa. As amostras dopadas apresentaram maior cristalinidade, alta área superficial específica e baixos valores de *band gap*, ou seja, baixo teor de zinco foram capazes de melhorar consideravelmente a atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ sob irradiação visível. Além disso, as amostras sintetizadas foram fotocatalisadores versáteis, pois apresentaram grande fotoatividade na degradação da rodamina B e do ácido cafeico. Os materiais com 0,1% e 0,2% mol de Zn permaneceram degradando cerca de 80% e 87%, respectivamente, do ácido cafeico após três ciclos consecutivos de uso, comprovando que os compostos orgânicos foram realmente degradados e não apenas adsorvidos. Além disso, os cálculos computacionais mostraram que a presença de Zn leva a uma diminuição significativa do *band gap*, diminuindo a energia necessária para ativar o fotocatalisador.

Bi et al 2021, relataram que o acoplamento de Nb₂O₅ com TiO₂ para desenvolver uma heterojunção tipo II pode aumentar a área superficial e o tamanho dos poros para fornecer uma alta densidade de sítios ativos e promover a adsorção de moléculas poluentes. Os autores apresentaram ainda que o catalisador compósito exibiu uma melhoria significativa na absorção de luz como resultado de uma redução no bandgap para 1,79 eV. Além disso, melhorou a vida útil dos portadores fotoativados, facilitando a rápida transferência de fototransportadores entre os dois semicondutores, diminuindo a perda de recombinação devido à formação da heterojunção tipo II.

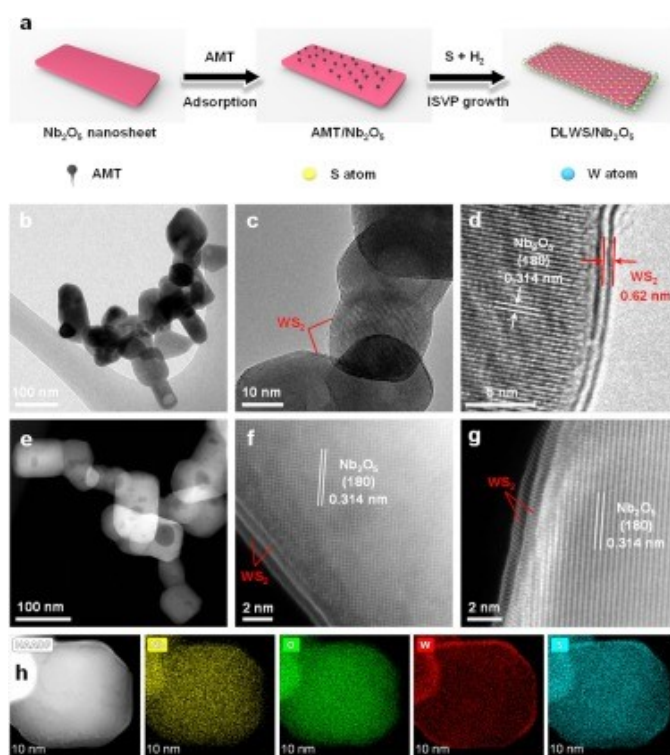
De JESUS et al 2021 obtiveram pela técnica de eletrofiação, nanofibras de Nb₂O₅ com cristalinidade controlada e alta área superficial específica para melhorar a resposta de fotoatividade. A caracterização estrutural indicou nanofibras de Nb₂O₅ com formação de fase ortorrômbica. As medidas de fotoluminescência mostraram diferentes níveis de energia contribuindo para os eventos de transição eletrônica. As nanofibras com bandgap de até 3,6 eV foram aplicadas à fotocatalise de poluentes orgânicos, Rod.B, AM e fluoxetinas. Na condição otimizada (pH = 9), a fotocatalise de RhB e AM foi 59% e 93% mais eficiente que a fotólise devido a interação com AM (catiônico) em comparação com RhB não protonado (pKa = 3,7). Portanto, FLX (pKa = 10,7) foi selecionado devido à forma protonada em pH = 9 e apresentou adsorção de 68% ± 1 em 30 min para EtOH_550. A degradação fotocatalítica do FLX sob irradiação de luz UV foi até 17% maior que a degradação fotolítica. A formação de radicais hidroxila no sistema fotocatalítico (EtOH_550) foi comprovada pelo ensaio sonda cumarina, corroborando com a maior quantidade de álcool α-[2-(metilamino) etil]benzílico, subproduto obtido após a oxidação do FLX. Além disso, o material alcançou atividade catalítica específica para os diferentes compostos orgânicos (RhB, MB ou FLX). Portanto, as nanofibras de Nb₂O₅ foram eficientes para degradar três diferentes poluentes sob luz UV, mostrando-se uma alternativa viável para remediação ambiental.

MA et al 2021, estudaram uma técnica de sensibilização, onde um fotocatalisador de luz visível (vermelho de alizarina S) foi construído *in situ* por ancoragem nas nanopartículas de Nb₂O₅, denominado ARS-Nb₂O₅ que tem a finalidade de promover reações de transferências de elétrons conduzidas por luz visível na proposta de alternativas ecologicamente e energeticamente sustentáveis. Desta forma, os nanobastões ARS-Nb₂O₅ podem facilitar a oxidação aeróbica seletiva de amins em iminas, proporcionando cerca do dobro do resultado em relação ao Nb₂O₅ 3D.

Lin et al 2021 documentaram que a integração de um co-catalisador WS₂ ultrafino 2D na superfície de nanofolhas 2D/Nb₂O₅ resultou na formação de uma nanoestrutura 2D / 2D WS₂ / Nb₂O₅ core-shell (vide esquema apresentado na Figura 8a). As nanoestruturas dos materiais modificados foram confirmadas pelas análises de (b-c) MET e HRTEM; (d) HRTEM de DLWS/Nb₂O₅ (e) imagens HAADF-STEM e (f, g) imagens HAADF-STEM resolvidas por átomo de DLWS/ Nb₂O₅. (h) HAADF-STEM e imagens de mapeamento elementar correspondentes de Nb, O, W e S. Esta nanoestrutura (core-shell 2D/2D em DLWS/Nb₂O₅) exibiu melhor separação e transferência de portadores de carga fotoativados

e melhor absorção de luz. Como resultado, o rendimento total da produção de H₂ atingiu 237,6 μmol/h, 10,8 vezes maior que o obtido usando apenas Nb₂O₅ puro como fotocatalisador. Os autores relataram que este estudo abrirá uma nova janela para o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos de alta eficiência através do design de interfaces.

Figura 8. (a) Esquema da formação do DLWS/Nb₂O₅. (b, c) imagens MET e (d) HRTEM de DLWS/Nb₂O₅ (e) imagens HAADF-STEM e (f, g) imagens HAADF-STEM resolvidas por átomo de DLWS/Nb₂O₅. (h) HAADF-STEM e imagens de mapeamento correspondentes de Nb, O, W e S.

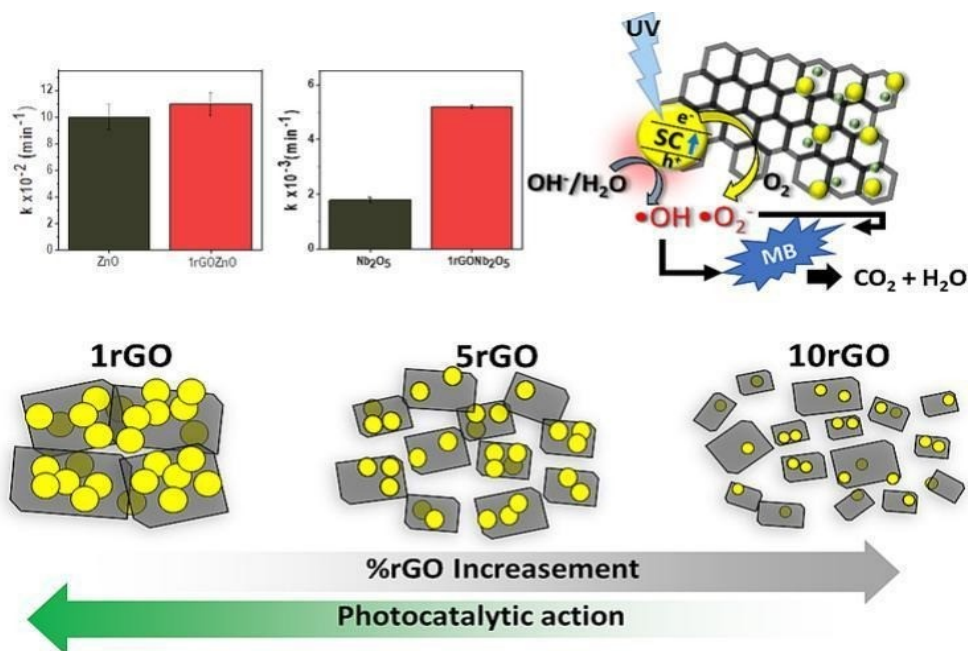


Fonte: Lin et al 2021.

FOGAÇA et al 2023, estudaram o potencial dos semicondutores de ZnO e Nb₂O₅ com a variação de três porcentagens de óxido de grafeno reduzido (OGr) como fotocatalisadores eficientes para a degradação de soluções aquosas de corante azul de metileno, utilizando um minireator UV. As heteroestruturas foram sintetizadas pelo método hidrotérmico e caracterizadas por técnicas DRX, XPS, FTIR, Raman, MET, fisssorção de N₂, fotoacústica, fotoluminescência e pH_{PCZ}. Obtiveram uma melhora considerável na constante de velocidade

de fotodegradação do corante com 1% de OGr, cujos fotocatalisadores apresentam grande homogeneidade e dispersibilidade das partículas em folhas de OGr. O 1OGr/Nb₂O₅ apresentou cinética três vezes mais rápida que o Nb₂O₅ puro, proporcionando importante melhoria na ação fotocatalítica deste semiconductor (Figura 9). A ação do 1OGrZnO foi muito semelhante à do ZnO, resultando em um fotocatalisador mais rápido para fotodegradação do azul de metileno.

Figura 9. Esquema do processo de fotodegradação do azul de metileno usando o ZnO e Nb₂O₅ modificado com OGr como catalisadores e resultados da constante cinética (pseudo-primeira ordem) dos materiais com e sem modificações.



Fonte: FOGAÇA et al 2023.

Contudo, ainda é necessário realizar melhorias nas propriedades do Nb₂O₅ quanto à absorção de luz no espectro visível, taxa de recombinação e eficiência que são os principais desafios enfrentados atualmente pela tecnologia da fotocatalise. Como discutido acima, as propriedades do TiO₂ podem ser significativamente alteradas pela mudança do pH de síntese que resulta no desempenho fotocatalítico também diferente (MENDONÇA et al., 2011). Portanto, apesar da importância do estudo do pH na síntese de materiais, foi observado que

até o momento o efeito do pH da síntese hidrotérmica nas propriedades físico-químicas e fotocatalíticas do Nb₂O₅ ainda não foram estudadas em detalhes.

Adicionalmente, tornar o Nb₂O₅ ativo sob radiação visível é altamente requerido para o melhor aproveitamento da radiação solar na reação de produção de H₂. Alguns autores demonstraram que a sensibilização de semicondutores com moléculas que absorvem radiação na região do visível pode ser uma boa alternativa. No entanto, essa estratégia ainda não foi amplamente explorada com Nb₂O₅. Portanto, investigar o efeito do pH de síntese hidrotérmica na obtenção do Nb₂O₅ e estudar a sua sensibilização com um corante que é comumente descartado como resíduo (como o caso do azul de metileno), são estratégias promissoras no sentido de agregar valor aos materiais baseados em Nb e superar os desafios na área de fotocatalise heterogênea.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a influência do pH na síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ para aplicação como fotocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos e na produção de H₂.

Objetivos específicos:

- Avaliação do efeito do pH da síntese nas propriedades estruturais, morfológicas e superficiais do Nb₂O₅;
- Aplicação dos materiais sintetizados em diferentes pHs na fotodegradação de poluentes orgânicos;
- Aplicação dos materiais sintetizados na produção fotocatalítica de H₂.
- Sensitização do Nb₂O₅ com azul de metileno para ativação sob radiação visível e aplicação na produção de H₂;
- Investigação da estabilidade dos fotocatalisadores na produção de H₂.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos Materiais

3.1.1 Síntese das nanopartículas de Nb_2O_5 (Rota 1)

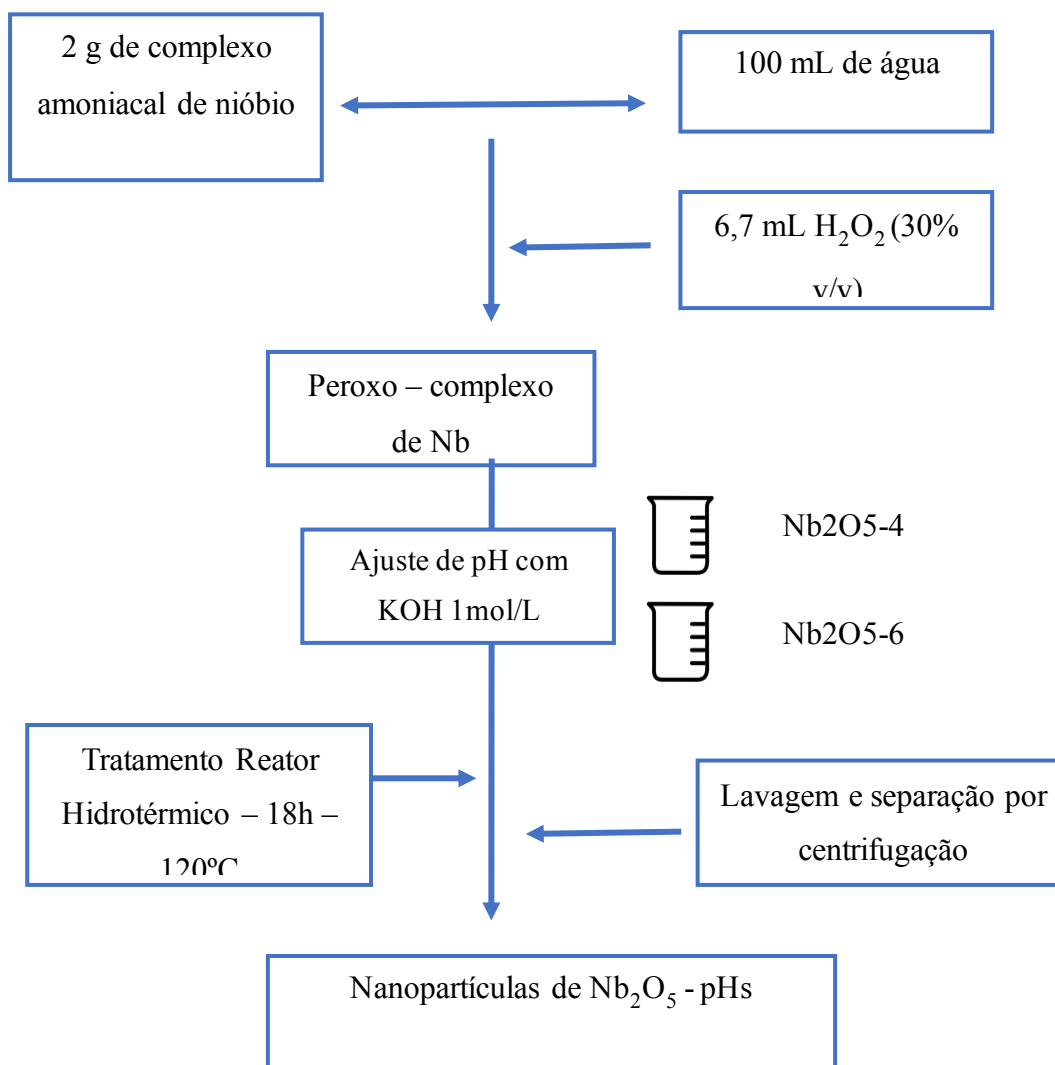
Para esta síntese, foram solubilizados 2,0 g do complexo amoniacal de nióbio (fórmula geral – $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].nH_2O$ CBMM Brasil] em 100 mL de água, formando uma solução incolor. A esta solução foi adicionado peróxido de hidrogênio (Synth, 30 % v/v) em uma relação 10 mol/mol de Nb, resultando em uma solução amarela transparente, o que indica a formação da solução nióbio peroxo-complexo (NPC), com pH de aproximadamente $1,0 \pm 0,5$ (MA et al 2021). Em seguida, as suspensões tiveram seu pH ajustado com soluções $1,0 \text{ mol.L}^{-1}\text{M}$ de KOH conforme o necessário, de acordo com a Tabela 2. O tratamento hidrotérmico para cristalização da fase de interesse foi realizado utilizando um reator hermeticamente selado e inserido no sistema de aquecimento a temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 18 h, o tratamento utilizado foi com base nos trabalhos anteriores do grupo (LOPES et al 2015), que resultou na formação de um precipitado que foi lavado com água destilada e centrifugado por 4 vezes para se retirar impurezas, e seco em uma estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Um fluxograma descritivo das etapas dessa síntese é apresentado na Figura 10.

Tabela 2. pH das respectivas soluções que foram empregadas na síntese hidrotérmica do Nb_2O_5 .

Nome da amostra	pH ($\pm 0,5$)
Nb_2O_5-2	2,0
Nb_2O_5-4	4,0
Nb_2O_5-6	6,0

Fonte: a autora 2023.

Figura 10. Fluxograma descritivo do método de síntese das nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método da rota 1.

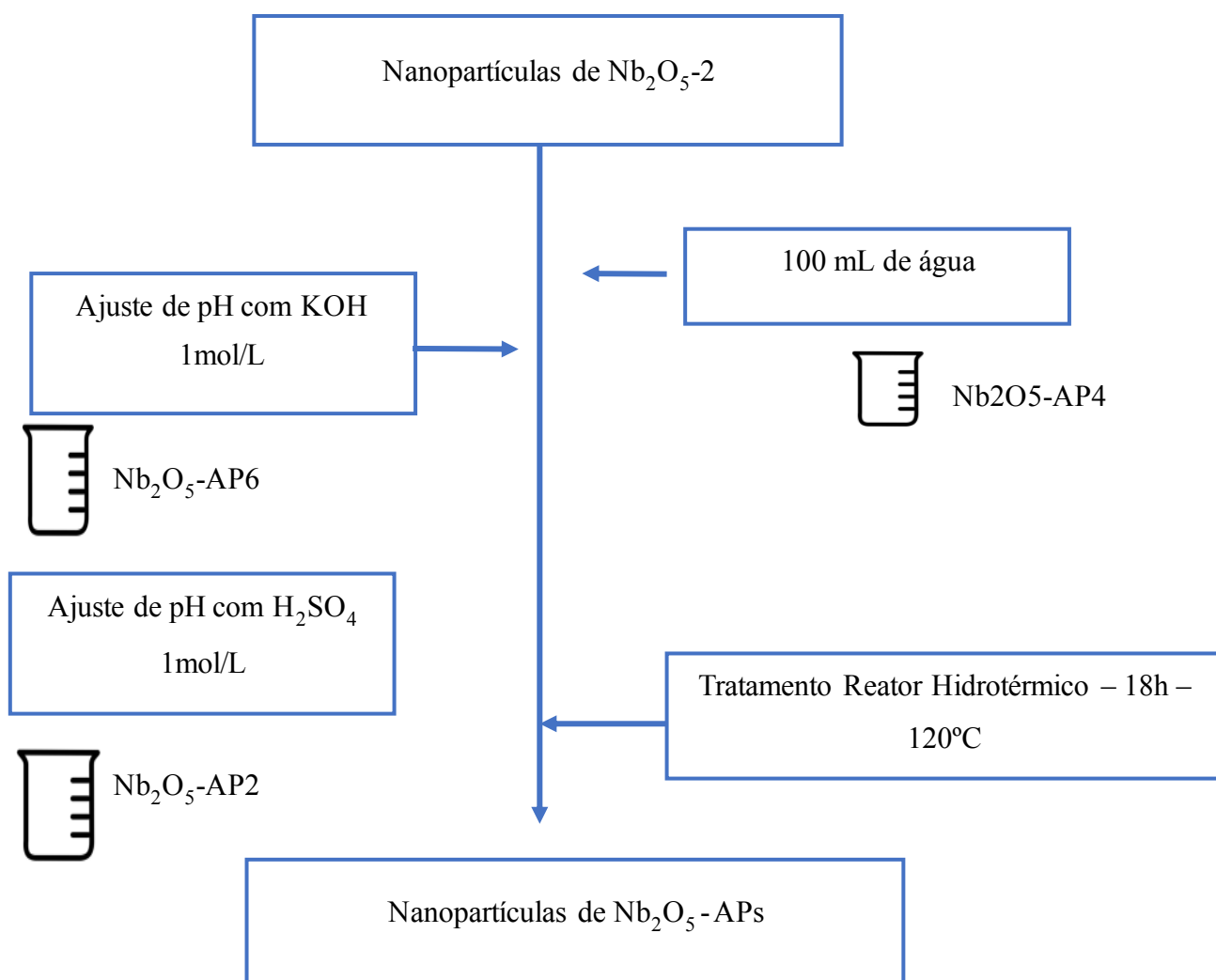


Fonte: a autora 2023.

3.1.2 Síntese das nanopartículas de Nb₂O₅-AP's (rota 2)

Após a obtenção das nanopartículas de Nb₂O₅ em pH= 1,5 (± 0,5) (sem ajuste de pH), esta amostra formada pela rota 1 foi dispersa em 100 mL de água e então o pH foi ajustado conforme a disposição apresentada na Tabela 3 e em seguida submetidos ao tratamento hidrotérmico a 120 °C, durante 18 h. E um fluxograma descritivo das etapas dessa síntese é apresentado na Figura 11.

Figura 11. Fluxograma descritivo do método de síntese das nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método da rota 2.



Fonte: a autora 2023.

Tabela 3. Disposição das soluções de acordo com seu respectivo pH.

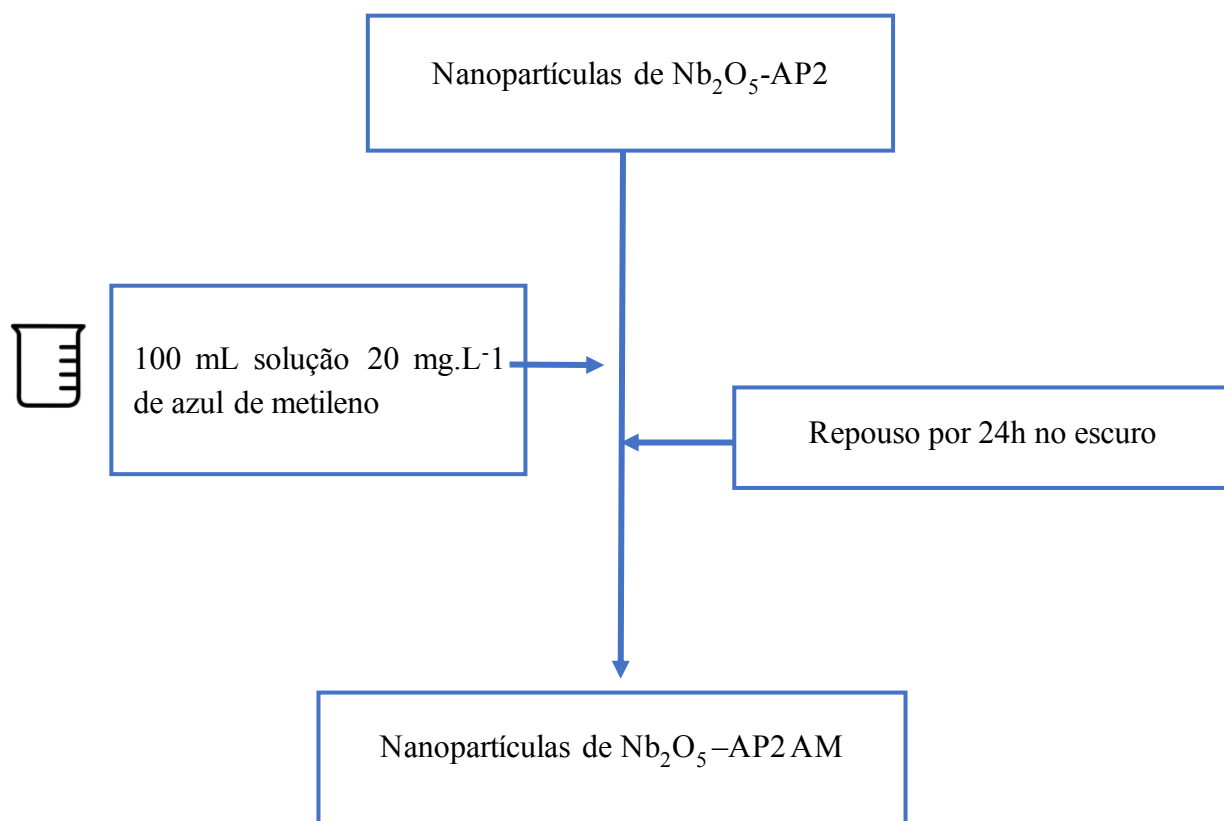
<i>Nome da amostra</i>	<i>pH (+/- 0,5)</i>
<i>Nb₂O₅-AP2</i>	<i>2,0</i>
<i>Nb₂O₅-AP4</i>	<i>4,0</i>
<i>Nb₂O₅-AP6</i>	<i>6,0</i>

Fonte: a autora 2023.

3.2 Sensitização do Nb₂O₅ com Azul de Metileno (AM)

Os ensaios de sensitização das amostras de Nb₂O₅ foram realizados utilizando o corante de azul de metileno com o objetivo de tornar as amostras de Nb₂O₅ ativas sob radiação visível, visando a produção fotocatalítica de H₂. Desta forma, foi utilizado 50 mg da amostra Nb₂O₅-AP2 e adicionados em 100,0 mL de uma solução contendo 20 mg.L⁻¹ de azul de metileno. A solução foi mantida em repouso, no escuro por 24h. Um fluxograma para melhor representar o processo é apresentado na Figura 12. Após o tempo de repouso, a eficiência no processo de adsorção do corante na superfície do Nb₂O₅ foi verificada por espectrofotometria UV-Vis (Evolution 201/220, Thermo Fisher Scientific), utilizando a absorbância máxima em 660 nm. Em seguida o precipitado foi lavado com água destilada e centrifugado por 4 vezes para retirar impurezas, e seco em uma estufa a 50 °C.

Figura 12. Fluxograma descritivo do método de sensibilização das nanopartículas de Nb₂O₅-AP2.



Fonte: a autora 2023.

3.3. Caracterização dos materiais

3.3.1. Caracterizações espectroscópicas e morfológicas

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento da Shimadzu XRD 6000 com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) disponível na Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia. As condições de rotina utilizados na análise foram: varredura de 2θ entre 10 e 70° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

Os espectros vibracionais no infravermelho foram registrados no equipamento de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) Frontier da marca

PerkinElmer, modo ATR (*Attenuated Total Reflection*) com detector de CsI, utilizando pequena quantidade de amostra, suficiente para cobrir a superfície de análise. Foram obtidas 16 acumulações de varreduras para cada espectro, na região de 4000 a 400 cm^{-1} com uma velocidade de varredura de 0,2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os espectros vibracionais Raman foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU no espectrômetro LabRAM HR Evolution marca HORIBA com laser de excitação de 532 nm com potência de 2,5 mW. Foi utilizada uma grade de 600 linhas/mm e uma acumulação de 6 scans na faixa de 75 a 4000 cm^{-1} .

As medidas de área superficial específica foram realizadas a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso pelo método BET, empregando um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVAtouchLX1, do RELAM-UFU. O método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (BJH) foi utilizado para estimar o volume de poro

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da Thermo Scientific, modelo Evolution 201, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm. As análises foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais – LAFOT-CM (UFU).

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi realizada em equipamento Thermo Scientific K-Alpha. Disponível no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Colônia, Alemanha. Todos os espectros foram obtidos usando uma pistola de fonte Al $K\alpha$, um tamanho de ponto de 400 μm e modo de lente padrão. Todos os espectros *survey* utilizaram o modo de energia constante do analisador (CAE), com energia de passagem de 200,00 eV e tamanho de passo de energia de 1,0 eV. Os espectros de Nb 3d e O 1s foram registrados usando o modo analisador CAE, energia de passagem de 50,00 eV e tamanho de passo de energia de 0,100 eV. A análise de desconvolução de todos os espectros foi empregada utilizando os softwares OriginLab e PeakFit.

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis foi utilizada como ferramenta para estimar os valores de *band gap* dos materiais sintetizados. Ao se incidir luz sobre uma amostra sólida podem ocorrer dois tipos de reflexão: reflexão especular, quando a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, quando é refletida em vários ângulos diferentes. Este segundo caso torna-se interessante ao se trabalhar com materiais na forma de pó com superfície irregular. Este sinal de intensidade da luz espalhada no material pode ser comparado a uma referência que não absorve e a razão entre a luz espalhada pela

amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda (CAO et al, 2012). Estas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 5G no modo reflexão total.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LAFOT) da Universidade Federal de Uberlândia utilizando o microscópio Zeiss do tipo FEG, modelo SUPRA 40, acoplado com detectores EDS X Flash 630M da marca Bruker.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 F20 (FEI Tecnav) operando com fonte de elétrons *Field Emission Gun* (FEG) com voltagem de aceleração 200 kV.

3.4. Ensaios Fotocatalíticos

3.4.1 Ensaios Fotocatalíticos de Degradação dos Poluentes

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada por meio da fotodegradação de dois poluentes orgânicos, o corante Rodamina B e o fármaco Amilorida. Para isto foi adicionado 25,0 mg de cada catalisador em um béquer com 50 mL de Rodamina B (5,0 mg/L) e Amilorida (10,0 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 mW.m⁻²) em um fotorreator mantido a 20°C. A fotodegradação da Rodamina B e da Amilorida foi monitorada em intervalos regulares de tempo (0, 30, 60, 120 e 180 min) para verificar a eficiência no processo de adsorção destas na superfície do Nb₂O₅ por espectrofotometria UV-Vis (Evolution 201/220, ThermoFisherScientific), utilizando a absorvância máxima em 550 nm e 286 nm, respectivamente.

Devido ao efeito da dispersão das partículas de Nb₂O₅ da Rod.B e AML 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 Nb₂O₅ para analisar a absorvância dos poluentes.

3.4.2 Ensaios Fotocatalíticos de Produção de H₂

Os ensaios fotocatalíticos em escala de bancada foram realizados para avaliar a eficiência dos materiais sintetizados na produção fotocatalítica de H₂. Nos ensaios, uma suspensão de 5 mg do fotocatalisador (0,5 g.L⁻¹) em 10 mL de solução de água deionizada e metanol 20 % v/v e 0,133 mL de solução de H₂PtCl₆ de concentração 0,376 mg. mL⁻¹, de modo a obter uma concentração de Platina igual a 1 % da massa do catalisador. A suspensão foi homogeneizada 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 a 22 °C por um banho termostatizado e exposto à irradiação de uma lâmpada de xenônio de 300 W ($\lambda > 320$ nm), com irradiância de 120 mW.cm⁻², durante 30 min. A irradiância foi medida utilizando um Powermeter Newport 1916-R. No início do experimento e a cada 1 h de reação, alíquotas de 0,5 mL foram coletadas da parte superior do reator (*headspace*) e injetadas em um cromatógrafo gasoso marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com duas colunas empacotadas (porapak N 2 mm e peneira molecular) e um detector de condutividade térmica (TCD), com a finalidade de monitorar a produção de H₂. Para análise, foi utilizada 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⁻¹. O tempo de cada análise foi de 15 min, com o tempo de retenção dos gases detectados sendo: 0,87 min para o H₂; 1,19 min para O₂; 1,37 min para N₂ e 11,20 min para H₂O. Para quantificação do número de mols de H₂ 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.

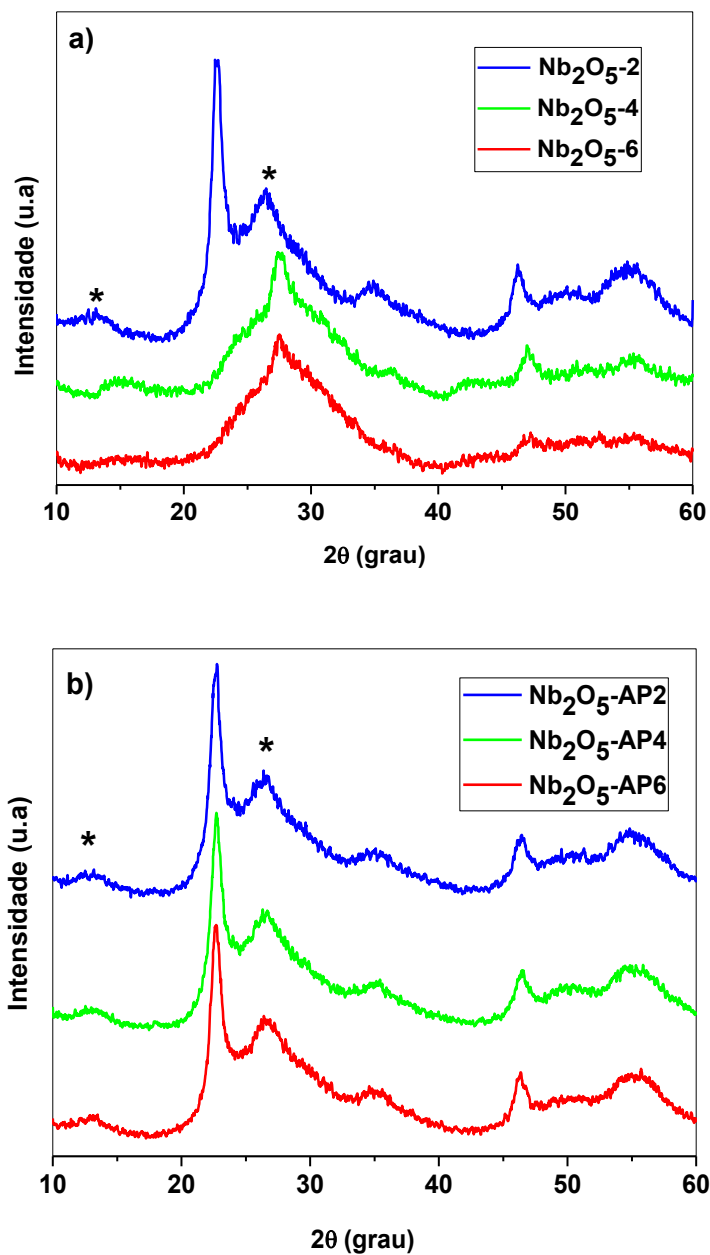
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Materiais

A estrutura a longo alcance das amostras de Nb_2O_5 foram avaliadas por difratometria de raios X. Os DRX das amostras obtidas em função da variação do pH e tratamento (rotas 1 e 2) são apresentados na Figura 13(a, b). O padrão de difração obtido para as amostras (Nb_2O_5 -2, Nb_2O_5 -AP2, Nb_2O_5 -AP4 e Nb_2O_5 -AP6) se assemelham a fase pseudo-hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$), (PDF: 28-317) (YONGFANG JIA et al., 2020) os difratogramas apresentam picos em $2\theta \approx 22,6$ (001), $27,8$ (100), $46,3$ (002) e $55,2$ (102°) (MA et al 2021). Estas amostras também apresentam picos mais alargados em aproximadamente $2\theta \approx 12^\circ$ e $2\theta \approx 26^\circ$ que são descritos na literatura como uma fase de transição entre o precursor amorfo e o Nb_2O_5 na fase pseudo-hexagonal (GOMES et al 2023). Essa fase de transição está relacionada ao óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) como demonstrado pela obtenção da fórmula estequiométrica dessa fase por análise termogravimétrica (WANG et al 2012) (JIA et al, 2020). No entanto, até o momento não foi reportado nenhuma ficha cristalográfica referente a esses picos de modo que possa ser feita a atribuição correta. Desta forma, a fase de transição será tratada neste trabalho como $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de acordo com o observado pela literatura.

As amostras sintetizadas pela rota 2 (Nb_2O_5 -AP2, Nb_2O_5 -AP4 e Nb_2O_5 -AP6) possuem um padrão de difração semelhante ao precursor (Nb_2O_5 -2) indicando que a variação do pH após a obtenção do Nb_2O_5 -2 pela rota 1, não foi significativa para alterar a sua fase cristalina. Este comportamento pode estar relacionado a alta estabilidade e baixa solubilidade do Nb_2O_5 em soluções ácidas e próxima a neutralidade, que após a formação pela rota de síntese 1 não teve a estrutura significativamente alterada por um segundo tratamento hidrotérmico. Contudo as amostras obtidas em pH 4,0 (Nb_2O_5 -4) e pH 6,0 (Nb_2O_5 -6) sintetizadas pela rota 1, apresentam picos de base alargada em $2\theta \approx 26$ - 31° , que podem ser relacionados à formação do óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (YONGFANG JIA et al., 2020).

Figura 13. Difratoformas de raios X das amostras obtidas em função da variação do pH através da a) rota de síntese 1 e b) rota de síntese 2. Os planos cristalográficos indexados são referentes a ficha JCPDS, nº 27-1003 para o Nb_2O_5 , o (*) é um plano referente ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ presente na amostra.

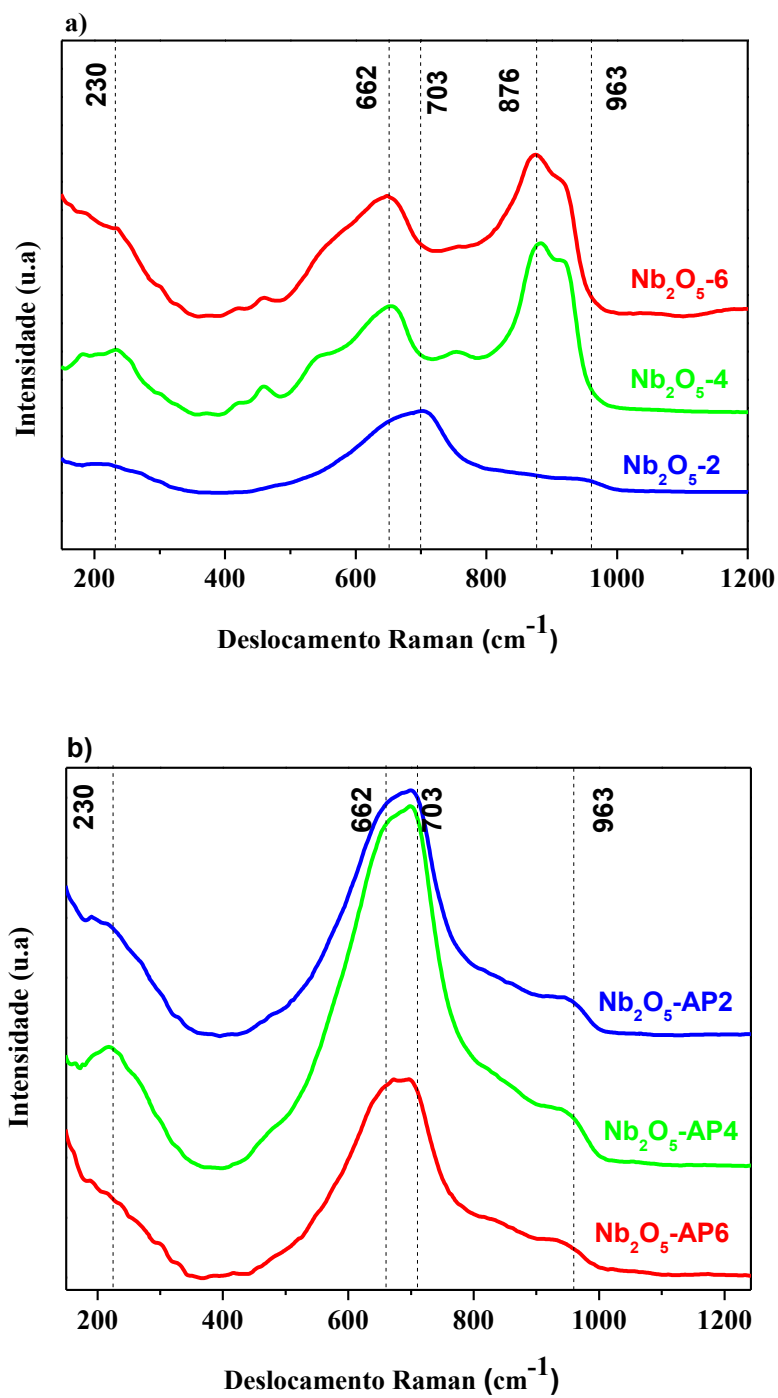


Fonte: a autora, 2023.

Na Figura 14 (a, b) é apresentado os espectros Raman das amostras sintetizadas em função da variação do pH e tratamento (rotas 1 e 2). A partir dos espectros obtidos e com base na literatura (FALK et al., 2017), os picos entre 650 e 675 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos simétricos dos poliedros Nb-O (NbO_6^{-7} , NbO_7^{-9} e NbO_8^{-11}) (BRAYNER, R. e BOZON-VERDURAZ, 2003) sendo que o pico em aproximadamente 652 cm^{-1} é atribuído à fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (NICO et al, 2016), e o ombro fraco em 890 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico de grupos superficiais Nb=O. O modo de vibração em 215 cm^{-1} é atribuído ao estiramento da ligação Nb-O-Nb (BRAYNER, R. e BOZON-VERDURAZ 2003), (NICO et al, 2016). Pode ser observado uma mudança significativa nos espectros das amostras obtidas em diferentes pH's pela rota 1. As amostras obtidas em pH 4 e 6 apresentam picos que podem ser atribuídos à fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, enquanto a amostra obtida em pH 2 apresenta picos referentes à fase TT- Nb_2O_5 , corroborando os resultados de DRX dos materiais. Por outro lado, as amostras Nb_2O_5 -2, Nb_2O_5 -AP2, Nb_2O_5 -AP4 e Nb_2O_5 -AP6 apresentaram um perfil semelhante, o que indica que a variação do pH quando empregado a rota 2, não causou mudanças significativa na estrutura dos materiais. Isto pode ser explicado devido à baixa solubilidade do Nb_2O_5 (formado pela rota 1 em pH 2) na faixa de pH estudado (2 a 6).

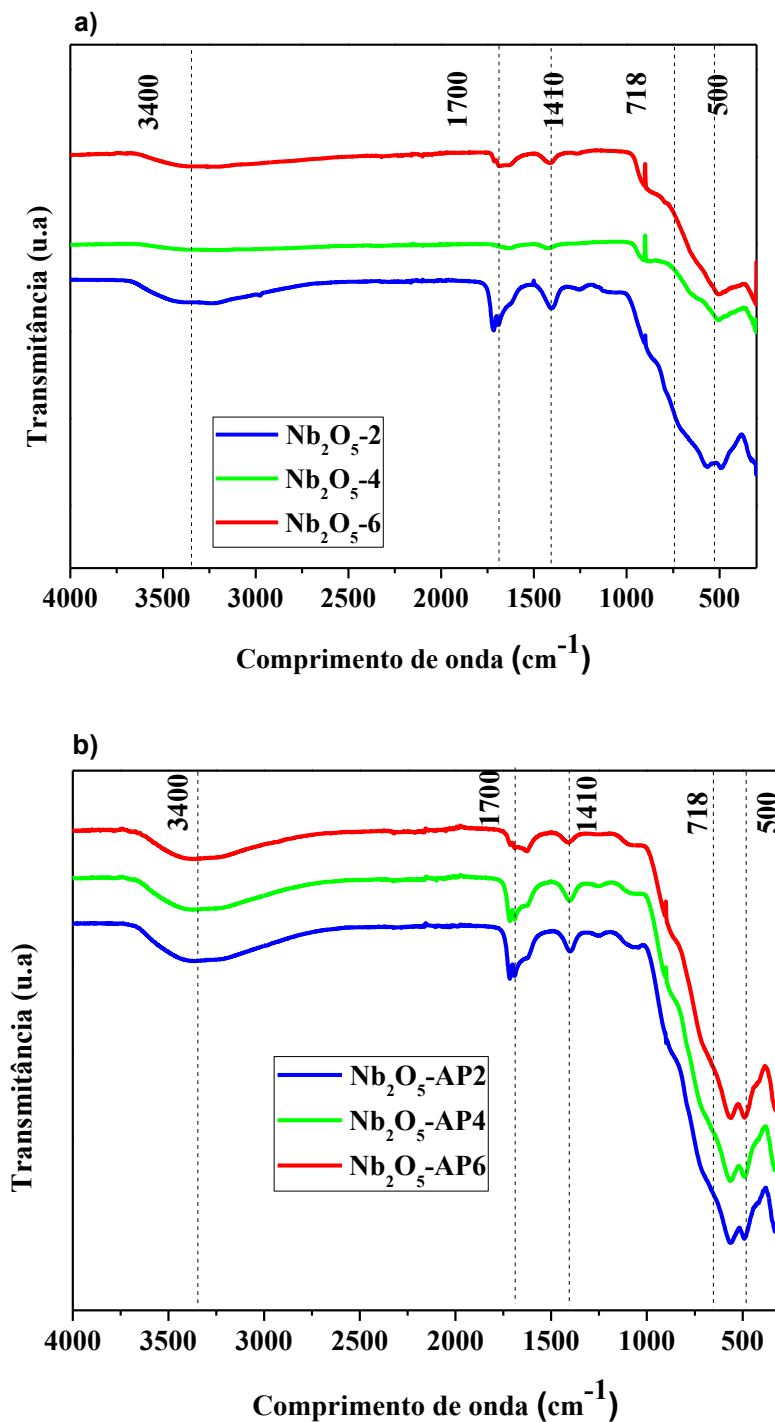
Na Figura 15 (a,b) é apresentado os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras obtidas através das rotas de sínteses 1 e 2 para confirmar a presença de espécies adsorvidas na superfície de interesse. As bandas na região de baixa frequência, em 718 cm^{-1} e 500 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento da ligação Nb=O e deformação angulares do O-Nb-O, respectivamente (MACZKA et al 2011). Bandas associadas às moléculas de água adsorvidas podem ser identificadas em 1600 cm^{-1} e em 3400 cm^{-1} , sendo associados à deformação simétrica H-O-H e ao estiramento O-H, respectivamente. Em aproximadamente 1720 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} é possível observar bandas características de resíduos das sínteses, típico da presença da carbonila (C=O) que pode ser referente ao oxalato ($\text{C}(=\text{O})_2$), e do estiramento referente a ligação (N-O), que pode ser referente a oxidação da amônia aos grupos (NO_x), que são oriundos do complexo amoniacal de nióbio, que é o reagente precursor das sínteses. (RISTIC et al 2004, LEITE et al 2006).

Figura 14. Espectros Raman das amostras obtidas em função da variação do pH através da a) rota de síntese 1 e b) rota de síntese 2.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 15. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas através da a) rota 1 e b) rota 2.



Fonte: a autora, 2023.

Na Tabela 4 as bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos presentes na superfície da amostra são identificados. Todas as amostras apresentaram espectros similares, no entanto, pode ser verificado que o aumento de pH por ambas as rotas de síntese resultaram na redução da intensidade das bandas no espectro FTIR. Isto indica que o aumento do pH pode ter ocasionado a remoção de grupos superficiais das amostras de Nb₂O₅.

Tabela 4. Frequência de absorção na região do infravermelho dos grupos presentes nas amostras.

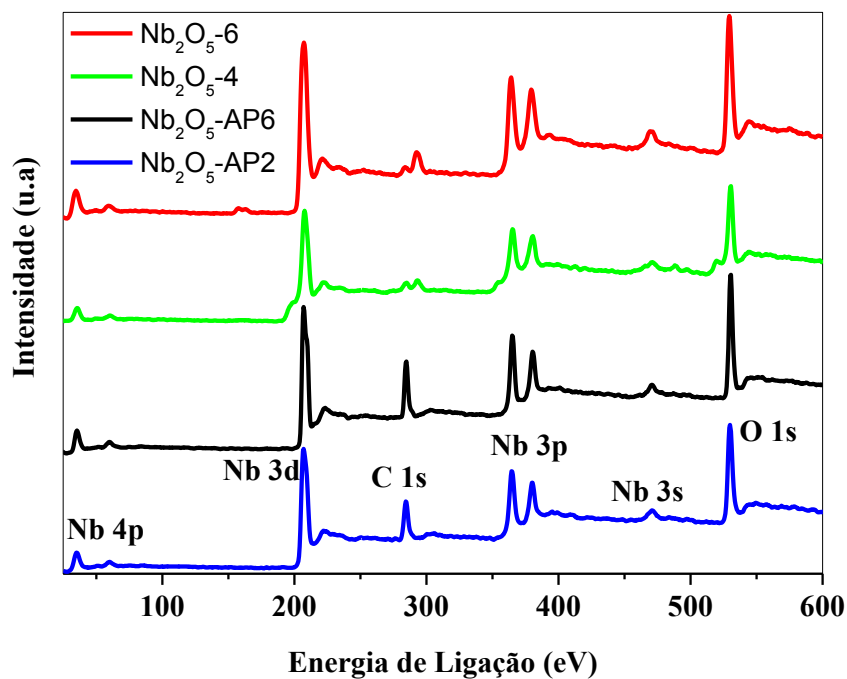
Frequencia/cm ⁻¹	Ligação
3310	-OH
1720	C-O
1410	C(=O) ₂
718	Nb=O
500	O-Nb-O

Fonte: RISTIC et al, 2004 e LEITE et al, 2006.

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) investigou a composição e o estado de oxidação das amostras. Nb₂O₅-6, Nb₂O₅-4, Nb₂O₅-AP6 e Nb₂O₅-AP2 e os espectros são apresentados na Figura 16. Os espectros mostram a presença de Nb 3d, O 1s e C 1s para todas as amostras. A presença de C 1s na superfície da amostra entre 284,43 e 284,99 eV é devido ao carbono utilizado para calibrar os espectros (KUMARI et al 2020). Portanto, pode ser confirmado que as amostras foram obtidas sem a presença de impurezas.

A Figura 16 mostra os espectros XPS do Nb 3d para as amostras Nb₂O₅-6, Nb₂O₅-4, Nb₂O₅-AP6 e Nb₂O₅-AP2, respectivamente. Todas as amostras apresentaram duas bandas proeminentes com maior intensidade, centradas em torno de 206,5 e 209,3 eV, que correspondem à divisão do orbital Nb⁵⁺ 3d em Nb⁵⁺ 3d_{5/2} (GOMES et al 2023). As amostras Nb₂O₅-6, Nb₂O₅-4 e Nb₂O₅-AP2 mostram uma banda de alta intensidade centrada em torno de 530,40 eV, correspondendo às espécies de O 1s na estrutura cristalina do óxido metálico (MERINO et al 2006).

Figura 16. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X das amostras Nb₂O₅-6, Nb₂O₅-4, Nb₂O₅-AP6 e Nb₂O₅-AP2.



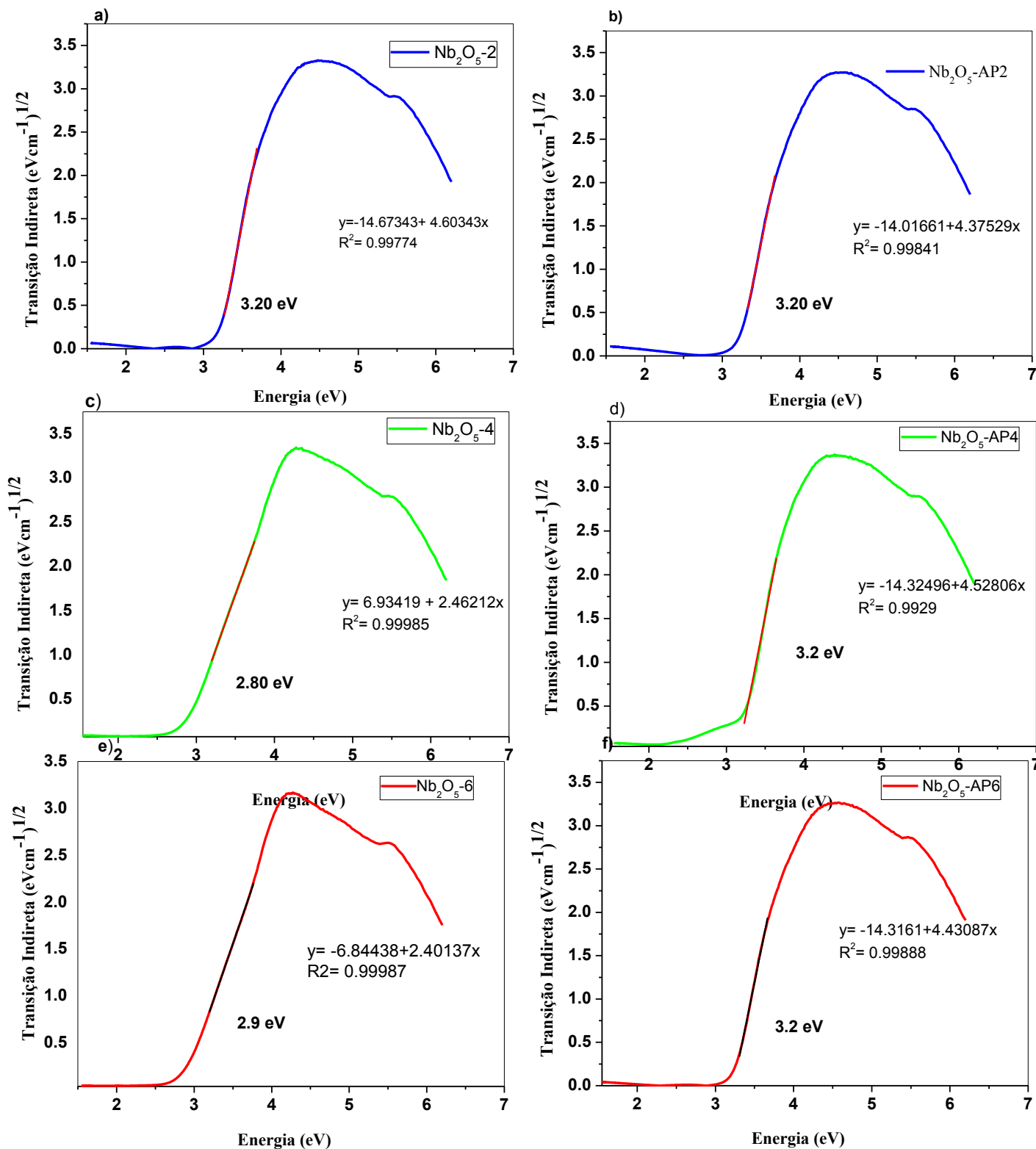
Fonte: a autora, 2024.

As energias de band gap das amostras sintetizadas foram determinadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis aplicando-se a equação de Tauc (Eq.13) (CAO et al, 2012).

$$ah\nu=A(h\nu - E_g)n/2 \quad (13)$$

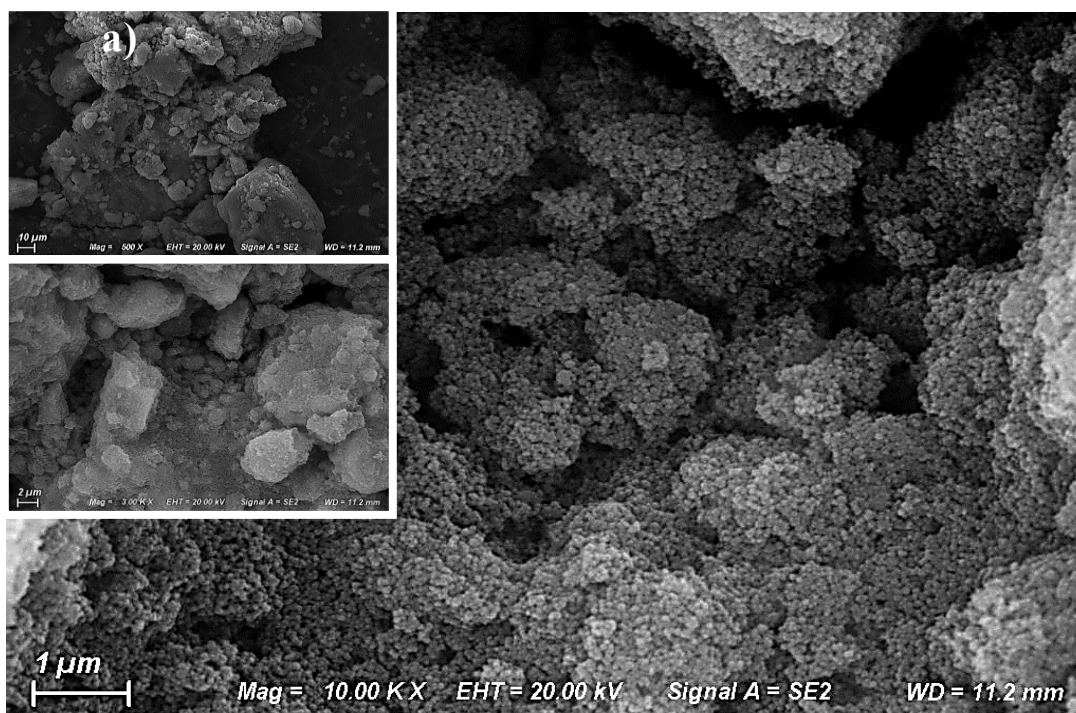
Onde, a , h , v , E_g , A são o coeficiente de absorção, constante de Planck, frequência da radiação, energia de *band gap* e uma constante, respectivamente. A constante n é dependente do tipo de transição que ocorre entre as bandas do semicondutor, onde $n = 1$ para uma transição direta, e $n = 4$ para uma transição indireta. O Nb₂O₅ apresenta um tipo de transição indireta, portanto foi usado $n = 4$ para obter os valores de *band gap* das amostras. O valor de *band gap* pode ser obtido traçando uma tangente à reta obtida pelo gráfico de $(ahv)^2$ por hv tal que o intercepto desta tangente no eixo x, deve ser igual ao valor do *band gap*, (CAO et al, 2012) como pode ser observado na Figura 17, que também pode ser obtido através da equação de reta, que foi selecionada à partir de um intervalo de 100 pontos para todos os gráficos. Os valores de *band gap* encontrados para as amostras sintetizadas apresentam uma diferença significativa, variando de 2,8 a 3,2 eV. Pode ser verificado, que as amostras que apresentaram a fase cristalina TT-Nb₂O₅ (Nb₂O₅-2, Nb₂O₅-AP2, Nb₂O₅-AP4 e Nb₂O₅-AP6) apresentaram valores de *band gap* em torno de 3,2 eV, de acordo com o esperado (LOPES et al 2014; OLIVEIRA et al., 2019). Por outro lado, as amostras que apresentaram fase cristalina Nb₂O₅.nH₂O (Nb₂O₅-4 e Nb₂O₅-6) apresentaram valores de *band gap* em 2,8 eV. Portanto, pode ser confirmado que a mudança na fase cristalina provocou mudanças nas propriedades eletrônicas dos materiais.

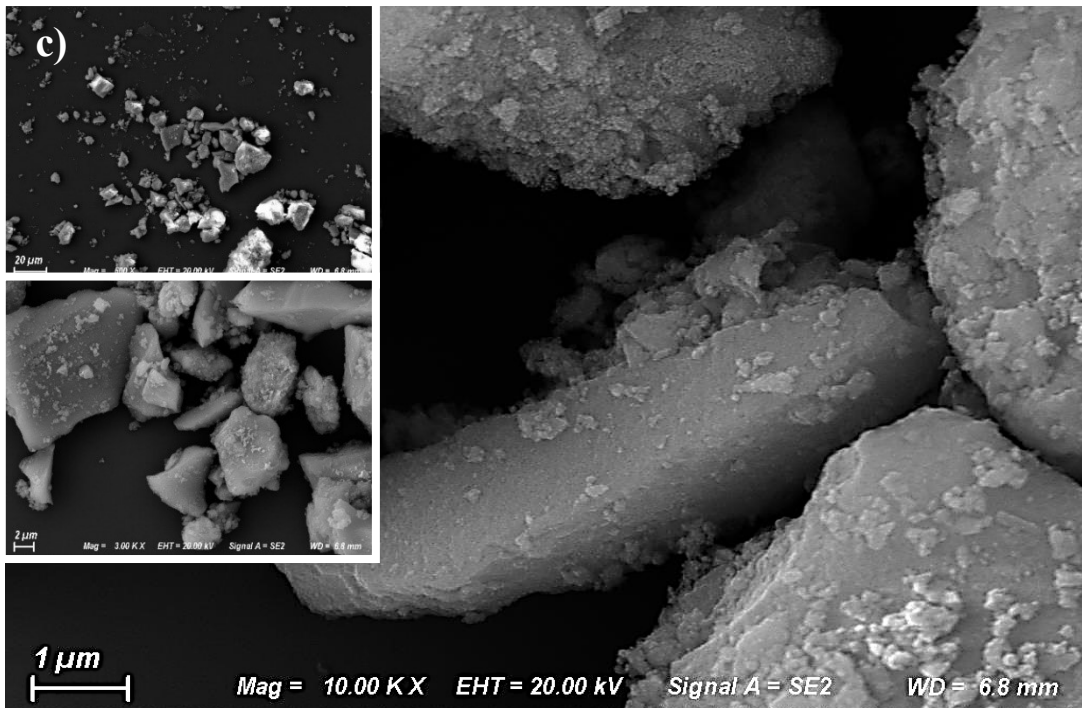
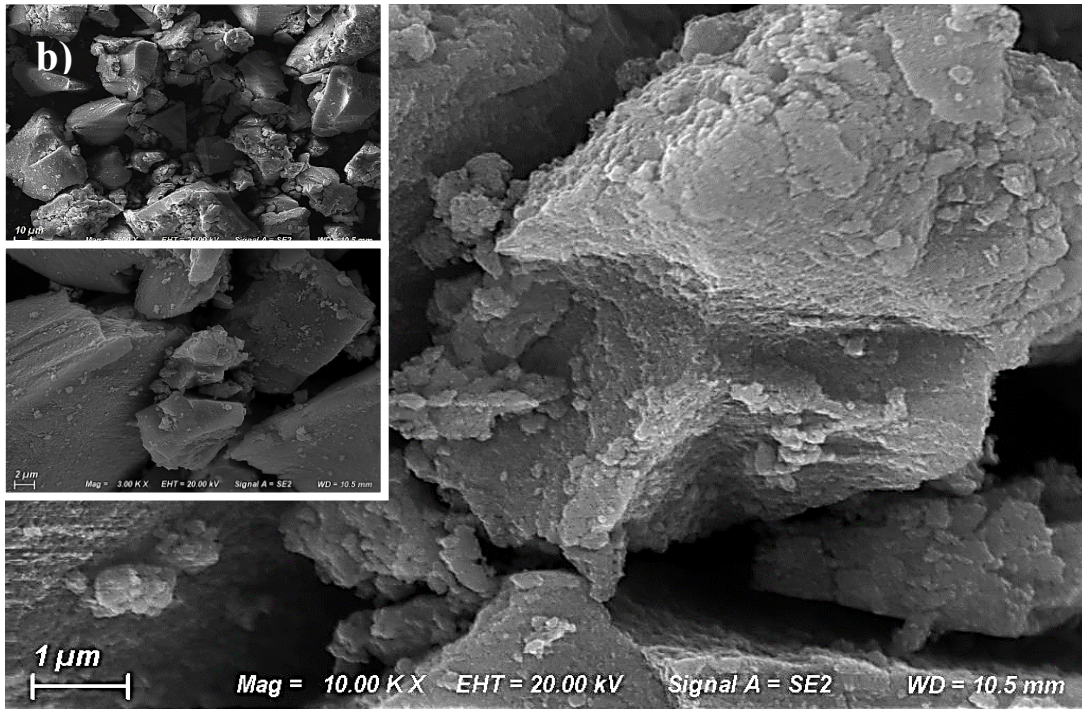
Figura 17. Gráfico de $(ahv)^2$ por hv dos dados de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis para todas as amostras sintetizadas a) Nb₂O₅-2; b) Nb₂O₅-AP2; c) Nb₂O₅-4; d) Nb₂O₅-AP4; e) Nb₂O₅-6; f) Nb₂O₅-AP6.



Nas Figura 18 e 19 são apresentadas às imagens de MEV-FEG das amostras de Nb₂O₅ sintetizadas. A Figura 18 mostra que o tratamento e pH das sínteses modificaram a morfologia das amostras obtidas. O aumento do pH de 2,0 para 4,0 e 6,0 resultou na formação de partículas com morfologia de placas, que é característico do empilhamento de lamelas da fase Nb₂O₅.nH₂O, presente na estrutura de niobatos (XU et al.,2012). As amostras obtidas pela rota 2, isto é pelo tratamento hidrotérmico do precursor Nb₂O₅-2 em diferentes pH's (Nb₂O₅-AP2 Nb₂O₅-AP4 e Nb₂O₅-AP6) apresentaram aglomerados compostos por nanopartículas esféricas com tamanhos similares. Estas amostras apresentaram morfologia isotrópica, sugerindo que o mecanismo de crescimento provavelmente seguiu por um mecanismo clássico (LOPES et al 2015). Por outro lado, as amostras obtidas pela rota 1, com o aumento de pH resultou na formação de partículas com morfologia e tamanhos diferentes.

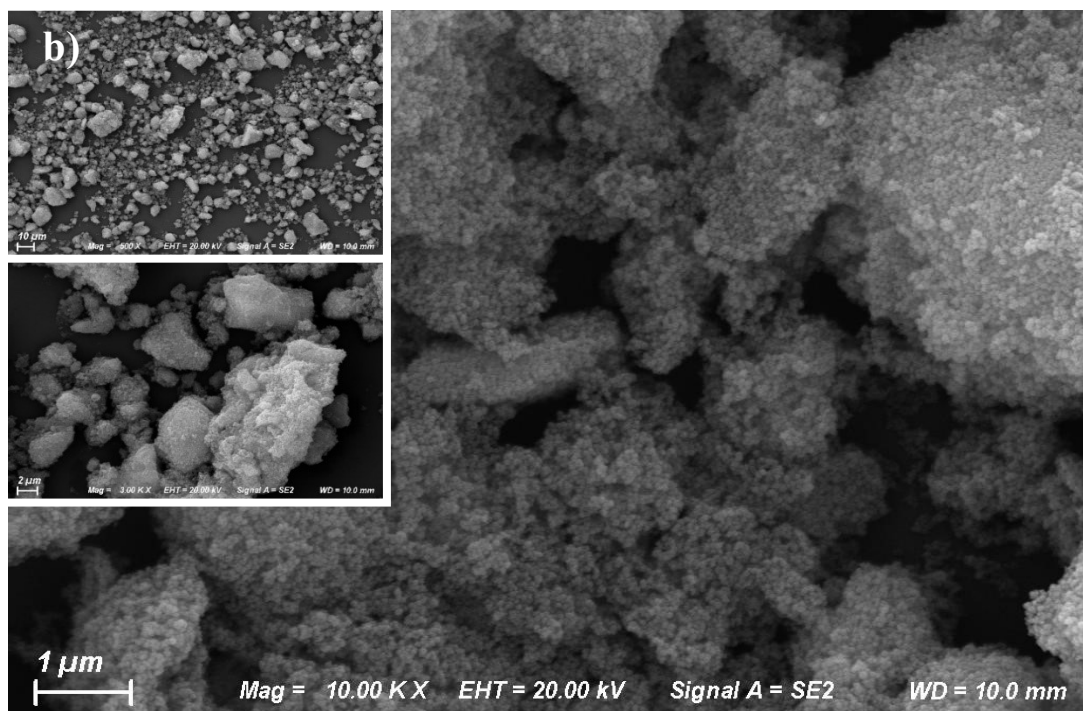
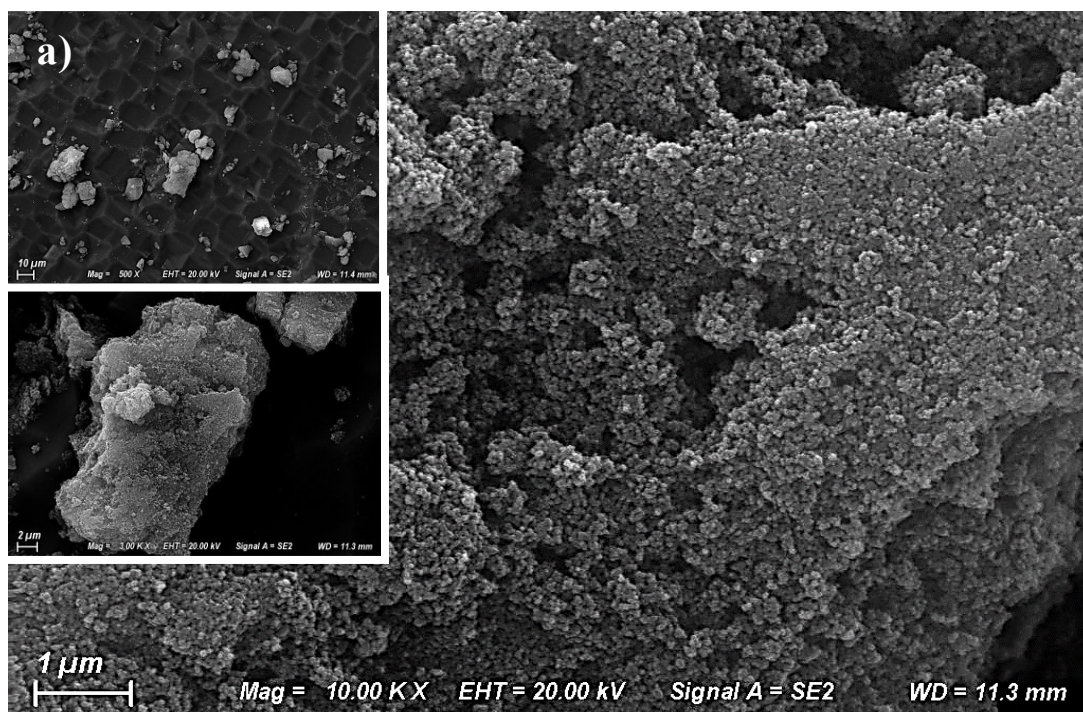
Figura 18. Imagens obtidas por MEV a) Nb₂O₅-2; b) Nb₂O₅-4 e c) Nb₂O₅-6.



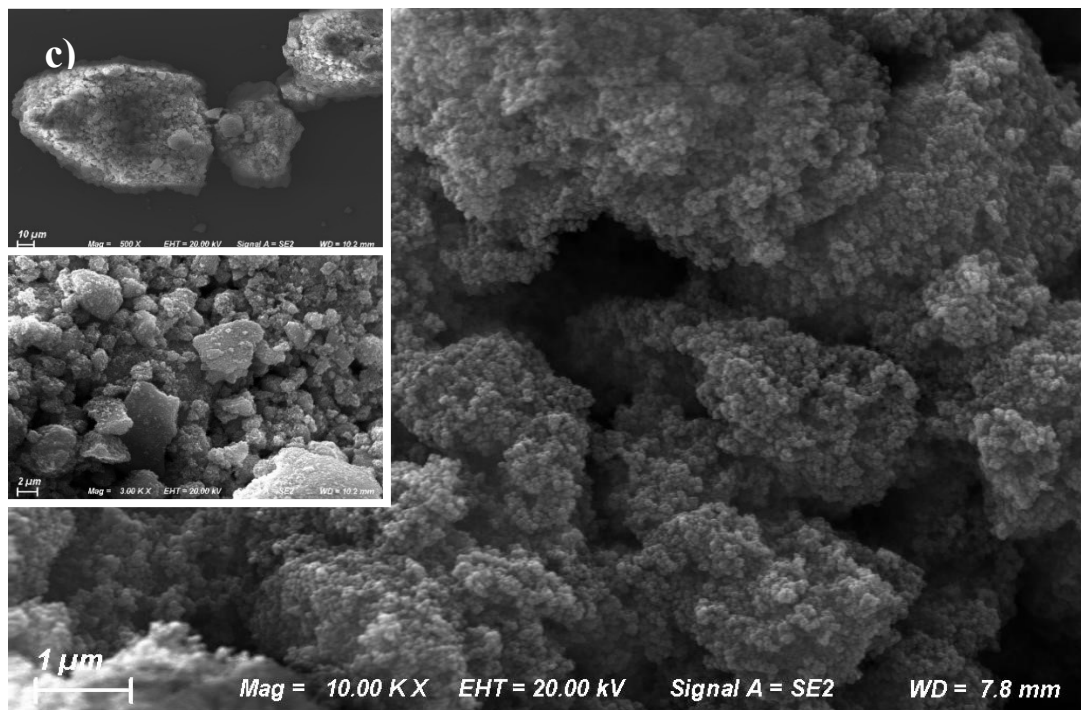


Fonte: a autora, 2023.

Figura 19. Imagens obtidas por MEV a) Nb₂O₅-AP2; b) Nb₂O₅-AP4 e c) Nb₂O₅-AP6.

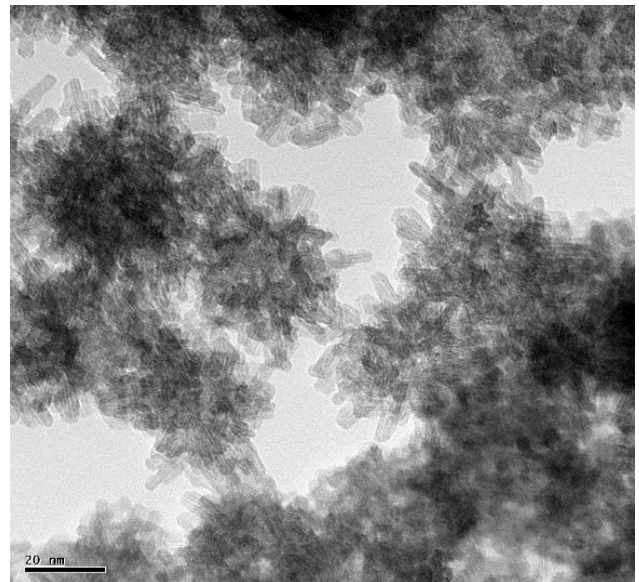
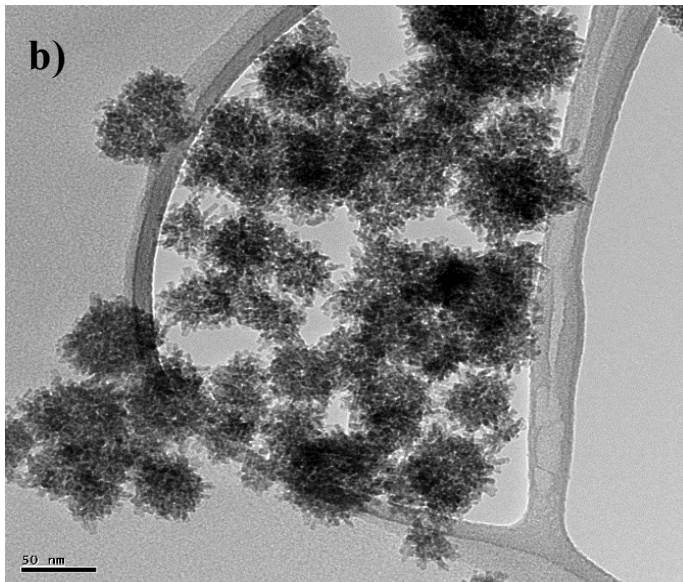
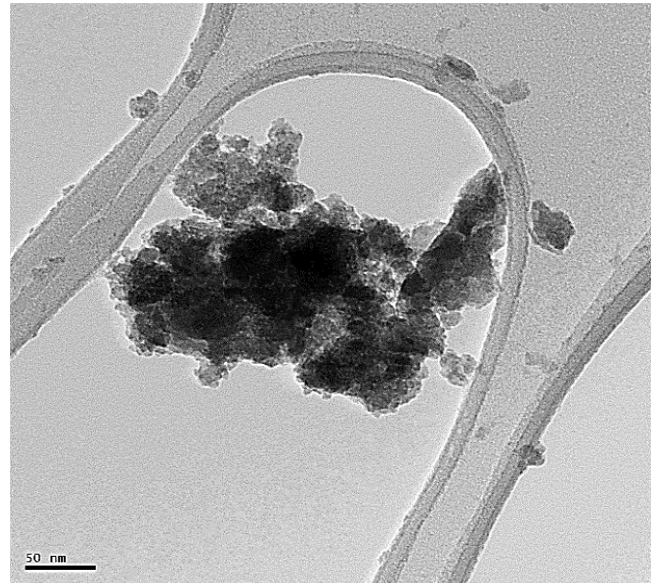
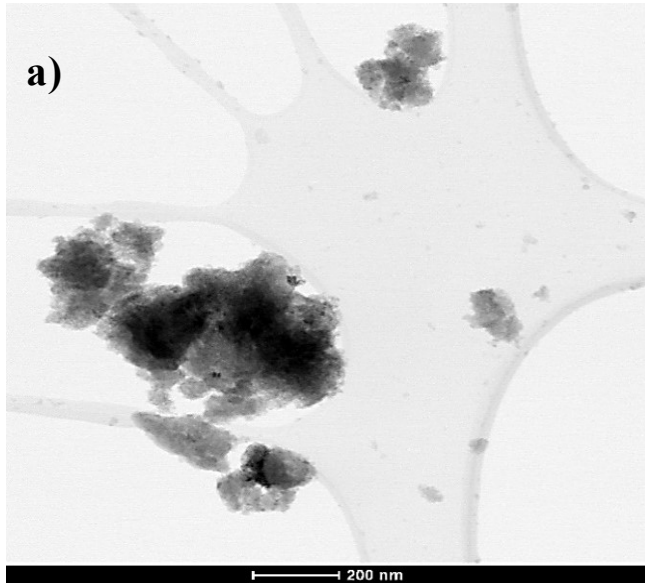


Fonte: a autora, 2023.



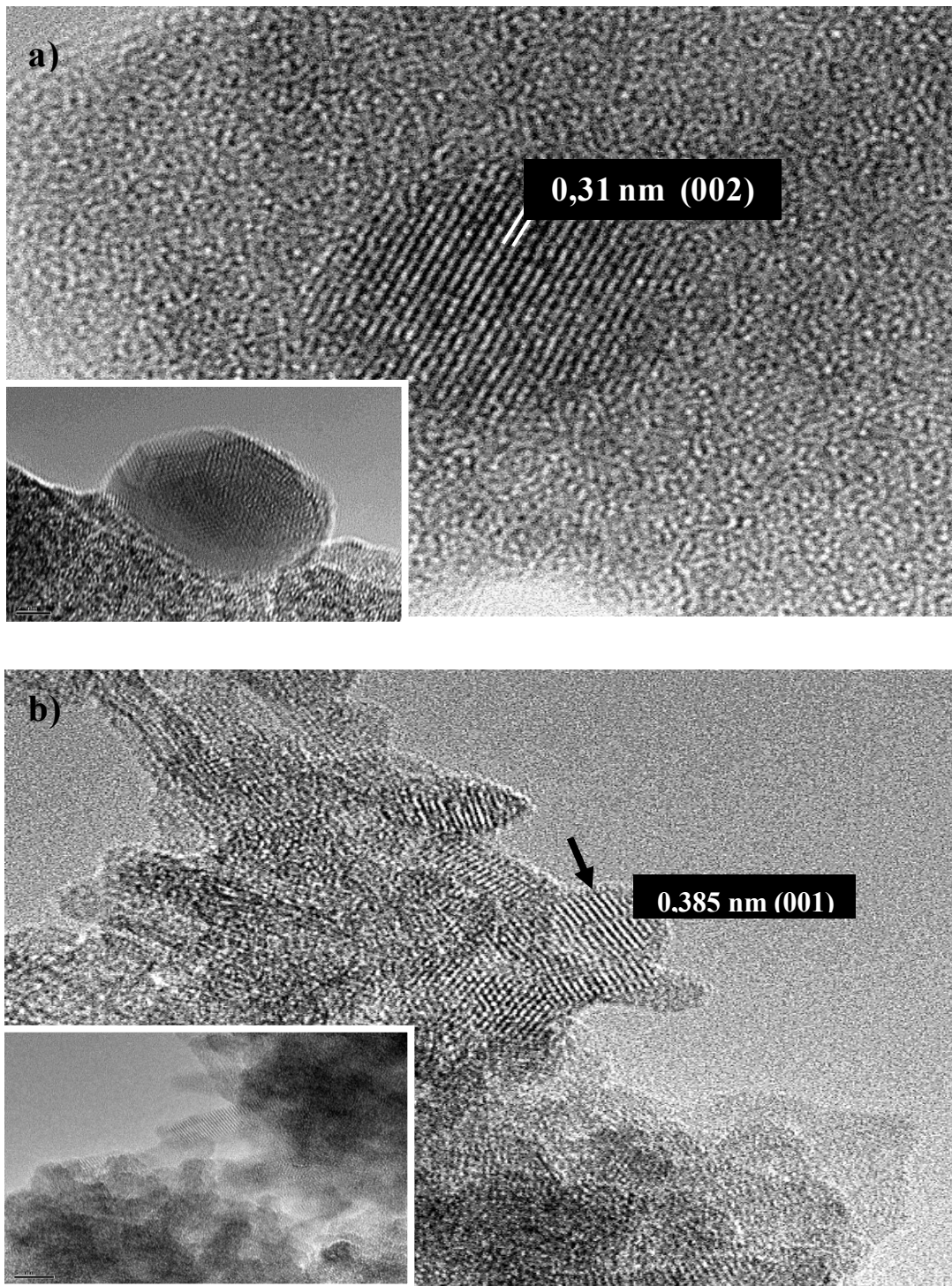
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de Nb₂O₅-6 e Nb₂O₅-AP6 são apresentadas na Figura 20 a e b, respectivamente. Pode ser observada claramente a mudança na morfologia entre as duas amostras, onde a amostra Nb₂O₅-6 apresenta morfologia de placas com tamanhos maiores, enquanto a amostra Nb₂O₅-AP6 apresenta morfologia de nanoagulhas, mas que são aglomerados na forma de nanoesferas (menor que 50 nm). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) das amostras Nb₂O₅-6 e Nb₂O₅-AP6 são apresentadas na Figura 21 a e b, respectivamente. Pode ser observado que ambas as amostras apresentam regiões cristalinas, que pode ser verificado pela repetição dos planos cristalinos. A amostra Nb₂O₅-6 apresenta uma distância intercamadas de 0,31 nm, que é relativa à formação de uma estrutura empilhada semelhante a uma estrutura lamelar. Esta distância intercamadas é característica do plano (002) da fase HNb₃O₈, que é justamente uma fase do Nb₂O₅.nH₂O cristalizado (LI et al 2012), de acordo com os resultados de DRX e Raman. A amostra Nb₂O₅-AP6 apresenta o plano cristalino (001) fornece o pico mais aparente e seu valor *d* de 0,390 nm calculado a partir do resultado do DRX é consistente com o espaçamento interplanar de 0,385 nm observado na imagem de HRTEM confirmando a fase TT-Nb₂O₅ (MA et al 2021).

Figura 20. Imagens obtidas por MET das amostras a) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-6}$ e b) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-AP6}$.



Fonte: a autora, 2023.

Figura 21. Imagens de HRTEM das amostras a) Nb₂O₅-6; b) Nb₂O₅-AP6.



Fonte: a autora, 2023.

A área superficial específica das amostras Nb₂O₅-2, Nb₂O₅-4, Nb₂O₅-AP2 e Nb₂O₅-AP6 foram analisadas por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ utilizando a metodologia B.E.T. Os parâmetros texturais obtidos estão presentes na Tabela 5. Como efeito do tratamento e aumento do pH, foi possível observar um aumento no valor da área superficial específica, que pode esta relacionado a alteração no mecanismo de nucleação e crescimento das partículas como observado pelas imagens de MEV. Como as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície dos fotocatalisadores, esse parâmetro influencia diretamente a fotoatividade do material, além de naturalmente facilitar a adsorção de outras espécies químicas (RODRIGUES 2021; SEAL, CHAUDRURI 2022). Uma área superficial maior é sempre benéfica na geração de sítios ativos em grande escala (GAYA et al., 2016; SEAL, CHAUDRURI 2022).

Tabela 5. Parâmetros texturais para as amostras Nb₂O₅-2, Nb₂O₅-4, Nb₂O₅-AP2 e Nb₂O₅-AP6.

Amostra	Área superficial específica (m² g⁻¹)	Tamanho médio dos poros (nm)	Volume total dos poros (cm³g⁻¹)
Nb ₂ O ₅ -2	185,0	6,0	0,6
Nb ₂ O ₅ -4	172,0	2,6	0,3
Nb ₂ O ₅ -6	207,0	1,6	0,2
Nb ₂ O ₅ -AP6	224,0	4,4	0,5

Fonte: a autora, 2024.

4.2. Avaliação das Propriedades Fotocatalíticas

4.2.1 Ensaio de Fotodegradação da Rodamina B e Amilorida (AML)

O desempenho fotocatalítico das amostras foi avaliado inicialmente por ensaios de fotodegradação do corante Rod.B, acompanhando-se a concentração do corante em função do tempo de exposição sob radiação UV. Na Figura 22 (a,b) são apresentados as curvas de degradação fotocatalítica e a cinética de pseudo-primeira ordem da Rod.B com as amostras sintetizadas pela rota 1. Na Figura 23 (a,b) são apresentados as curvas de degradação fotocatalítica e a cinética de pseudo-primeira ordem da Rod.B com as amostras sintetizadas pela rota 2. Pode ser observado que a Rod.B sofreu degradação de cerca de 15% pela fotólise direta, que é a degradação do poluente causado somente pela ação direta da radiação UV. Desta forma, pode ser concluído que todas as amostras sintetizadas são fotoativas na degradação da Rod.B, visto que provocaram degradação do corante superior a 15%. Os resultados demonstram que as amostras sintetizadas em pH 6, tanto pela rota 1 quanto pela rota 2 obtiveram maior fotoatividade quando comparada às outras amostras obtidas em pHs menores, independentes do tratamento, ambas superiores às amostras de Nb₂O₅ comercial. O melhor desempenho fotocatalítico provavelmente está relacionado à área superficial, que foi maior para as amostras que foram sintetizadas em maiores valores de pH e em especial pela rota 2 de síntese. Contudo, as amostras sintetizadas pela rota 2 (Nb₂O₅-AP2, Nb₂O₅-AP4 e Nb₂O₅-AP6) apresentaram propriedades estruturais e eletrônicas semelhantes, no entanto, a morfologia e área superficial devem ser a única mudança que apresentam.

Devido ao decaimento exponencial da concentração do corante com o tempo, foi aplicada a equação da cinética de pseudo-primeira ordem ao sistema, com relação ao corante. O conjunto de equações a seguir mostra a relação da concentração com o tempo na reação em questão (LEVINE, 2009), Eq.14.

$$\frac{d[\text{poluente}]}{dt} = -K[\text{poluente}] \rightarrow \int_{[\text{poluente}]_i}^{[\text{poluente}]} \frac{d[\text{poluente}]}{[\text{poluente}]} = \int_0^t -K \times dt \rightarrow \ln \frac{[\text{poluente}]}{[\text{poluente}]_i} = -K \times t \quad (14)$$

$$y = ax + b \quad (15)$$

Somando as equações 14 e 15, tem-se que $y = \ln \frac{[\text{poluente}]}{[\text{poluente}]_i}$; $b=0$ e $a=-k$, sendo a o coeficiente angular da reta. A partir disso foi construído as Tabelas 6 e 7 com os dados coletados usando o corante Rod.B na concentração $10,0 \text{ mg. L}^{-1}$, para calcular a velocidade de reação que é determinada através da constante cinética (k) de cada reação catalisada.

Figura 22. a) Curva de degradação do corante Rod.B em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb₂O₅ obtidas pela rota 1 b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 1.

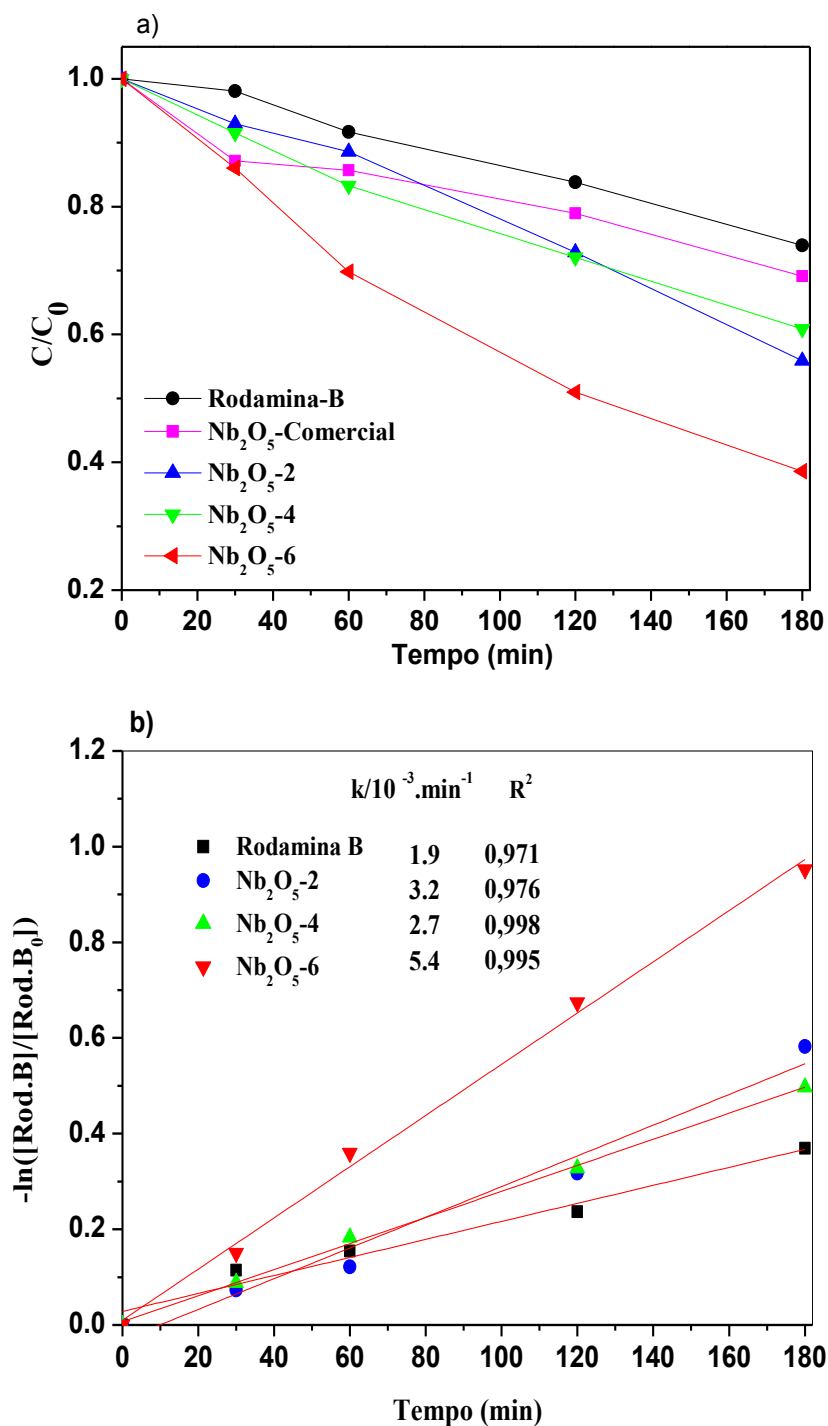
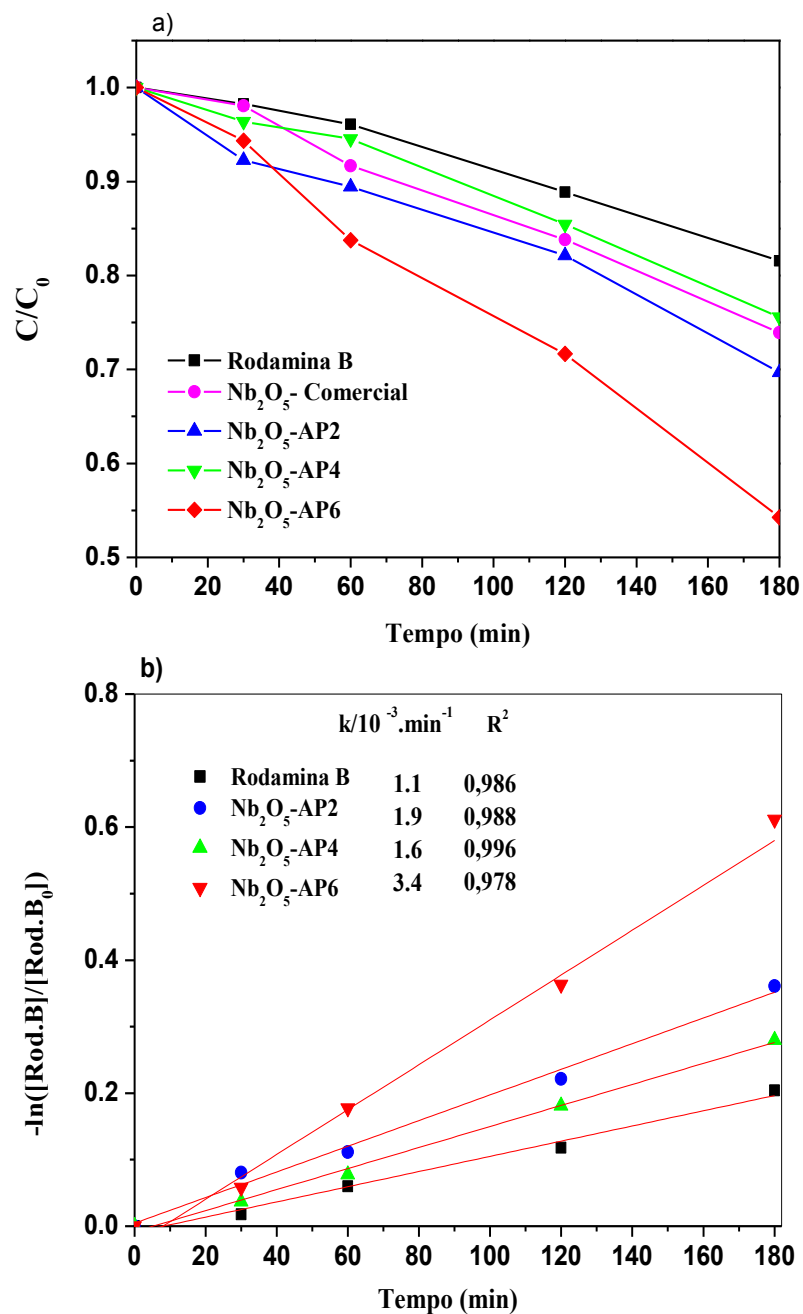


Figura 23. a) Curva de degradação fotocatalítica da Rod.B, em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb₂O₅ obtidas pela rota 2 b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 2.



Fonte: a autora, 2023

Tabela 6. Parâmetros cinéticos da reação de pseudo-primeira ordem da degradação do corante Rod.B para as amostras sintetizadas pela rota 1.

Amostra	k 10^{-3} min^{-1}	$t_{1/2}$ 10^2 min^{-1}	R^2 10^2 min^{-1}
Rodamina B	1,9	3,7	0,971
Nb₂O₅-2	3,2	2,2	0,976
Nb₂O₅-4	2,7	2,6	0,998
Nb₂O₅-6	5,4	1,3	0,995

Fonte: a autora, 2023.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos da reação de pseudo-primeira ordem da degradação do corante Rod.B para as amostras sintetizadas pela rota 2.

Amostra	k 10^{-3} min^{-1}	$t_{1/2}$ 10^2 min^{-1}	R^2 10^2 min^{-1}
Rodamina B	1,1	6,3	0,986
Nb₂O₅-AP2	1,9	3,7	0,988
Nb₂O₅-AP4	1,6	4,33	0,996
Nb₂O₅-AP6	3,4	2,04	0,987

Fonte: a autora, 2023.

A cinética de pseudo primeira ordem foi aplicada para investigar os parâmetros cinéticos, como constante de velocidade e o tempo de meia vida. As amostras sintetizadas pela rota 1 e rota 2 que apresentaram a maior foativdade foram aquelas que apresentaram um maior valor de k e um menor tempo de meia vida, que é definido como o tempo necessário

para degradar a metade da concentração do poluente. Estes parâmetros foram estudados a fim de obter dados quantitativos para comparar a eficácia do processo em relação ao outro. Os dados da constante cinética e tempo de meia-vida confirmam que as amostras sintetizadas em pH mais elevado por ambas as rotas de síntese apresentaram um maior desempenho na degradação do corante Rod.B.

Com o objetivo de verificar a versatilidade das amostras em degradar diferentes tipos de poluentes orgânicos, concomitantemente estudar a degradação de um poluente que não absorve radiação na região do visível, utilizou-se o fármaco AML para os testes de fotodegração. Nas Figuras 24 (a,b) e 25(a,b) são apresentados as curvas de degradação fotocatalítica e a cinética de pseudo-primeira ordem da AML com as amostras sintetizadas pela rota 1 e rota, respectivamente. A partir das curvas de degradação e cinética de pseudo-primeira ordem foi construído as Tabelas 8 e 9 com os dados da constante cinética (k) e o tempo de meia vida de cada reação catalisada.

As amostras sintetizadas pela rota 1 não apresentaram uma diferença significativa na fotoatividade em relação à variação do pH, podendo estar relacionado ao fato de que as amostras obtidas em pH 4 e 6 antes de iniciar o processo de fotocatalise adsorveram cerca de 49% e 75% do AML, respectivamente. Portanto, a remoção do AML observado para estas amostras está mais relacionado ao processo de adsorção do que ao processo fotocatalítico. Por outro lado, a amostra obtida em pH 2, apresentou o melhor desempenho na remoção do poluente AML, como esta amostra não apresentou uma adsorção significativa do AML, indica que a fase TT-Nb₂O₅ foi mais eficiente na degradação desse poluente do que a fase Nb₂O₅nH₂O obtida nos pH 4 e 6. Este comportamento é confirmado pela avaliação do desempenho das amostras obtidas pela rota 2, neste caso foi observado que nenhuma amostra apresentou adsorção significativa do poluente e todas foram eficientes na degradação do poluente AML, pois todas as amostras da rota 2 foram obtidas na fase TT-Nb₂O₅. Este resultado é interessante pois mostra que as amostras na fase TT- Nb₂O₅ são eficientes na degradação de poluentes orgânicos com diferentes propriedades físico-químicas.

Figura 24. a) Curva de degradação fotocatalítica da AML em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb₂O₅ obtidas pela rota 1, b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 1.

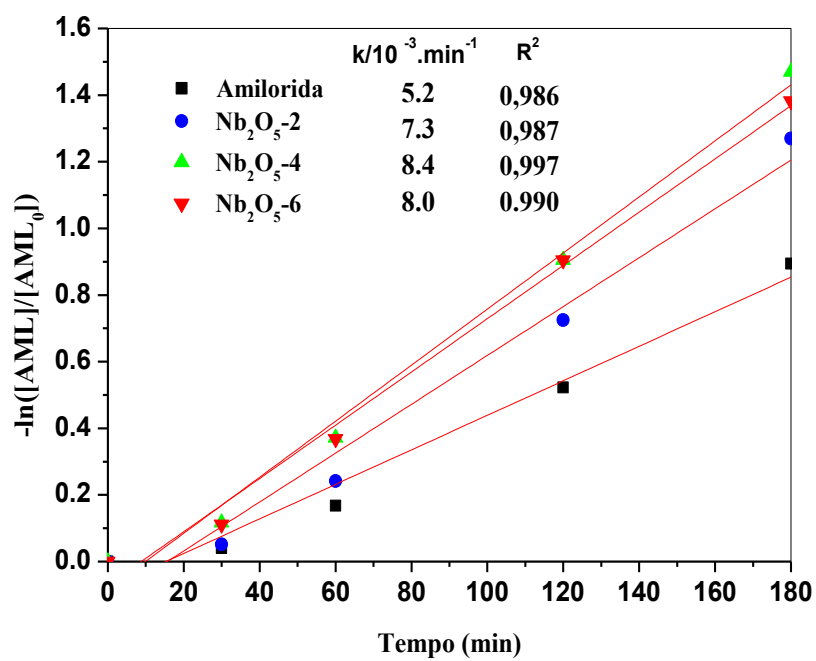
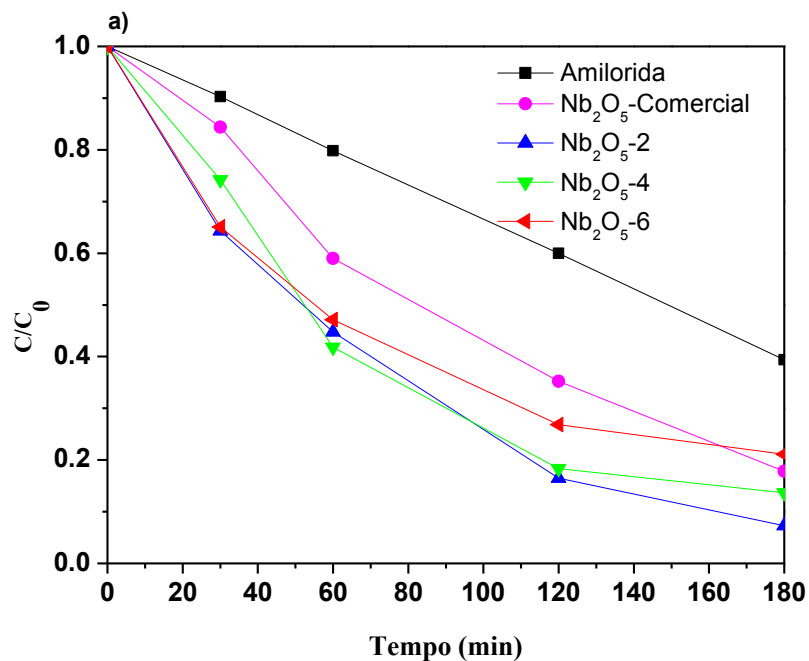


Figura 25. a) Curva de degradação fotocatalítica da AML, em função do tempo de exposição sob radiação UV catalisada pelas amostras de Nb₂O₅ obtidas pela rota 2, b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras sintetizadas pela rota 2.

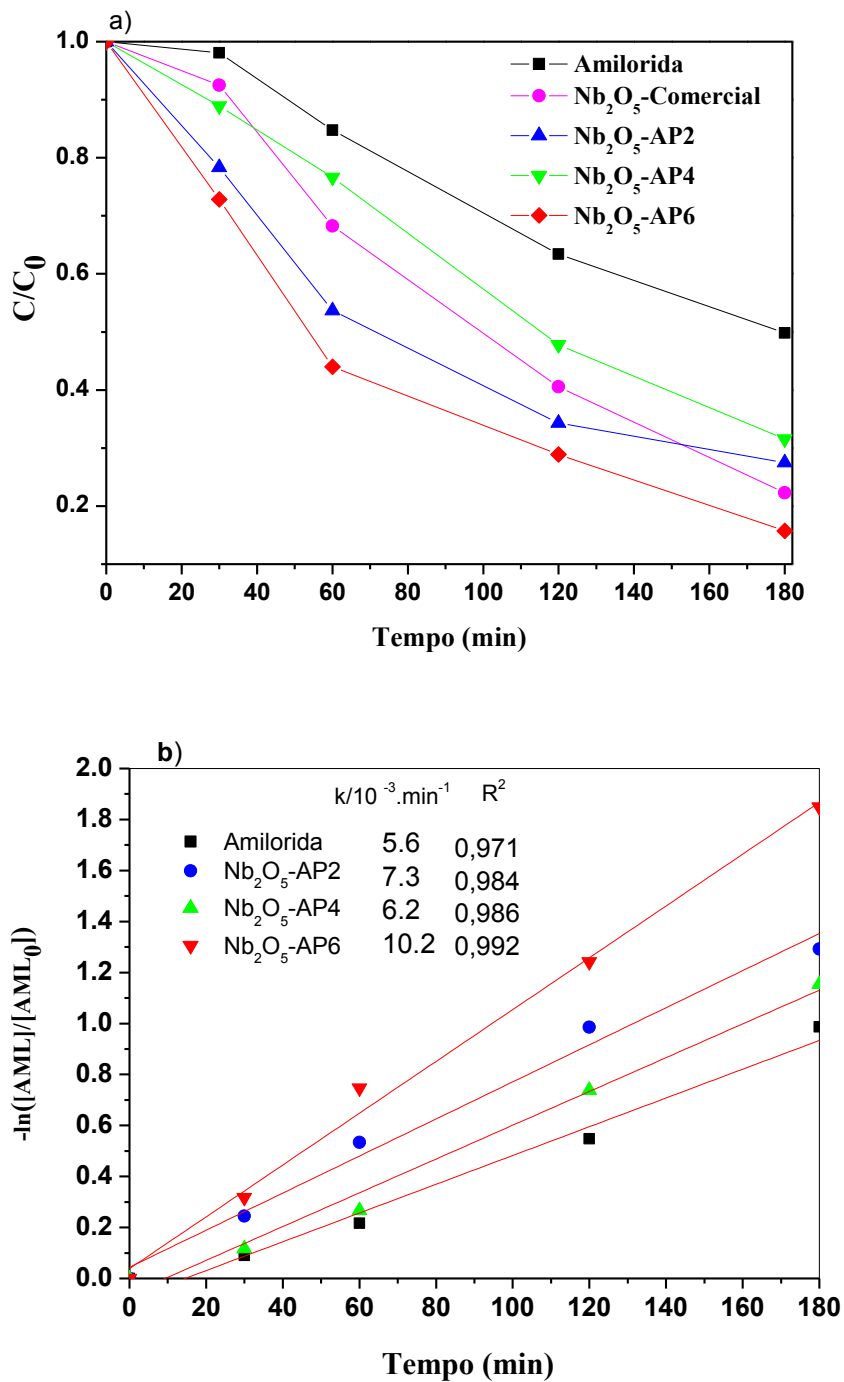


Tabela 8. Parâmetros cinéticos para as amostras sintetizadas pela rota 1 para AML.

Amostra	k 10^{-3} min^{-1}	$t_{1/2}$ 10^2 min^{-1}	R^2 10^2 min^{-1}
Amilorida	5,2	1,3	0,986
Nb ₂ O ₅ -2	7,3	0,9	0,987
Nb ₂ O ₅ -4	8,4	0,8	0,997
Nb ₂ O ₅ -6	8,0	0,9	0,990

Fonte: a autora, 2023.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos para as amostras sintetizadas pela rota 2 para AML.

Amostra	k 10^{-3} min^{-1}	$t_{1/2}$ 10^2 min^{-1}	R^2 10^2 min^{-1}
Amilorida	5,6	1,3	0,971
Nb ₂ O ₅ -AP2	7,3	0,9	0,984
Nb ₂ O ₅ -AP4	6,2	1,0	0,986
Nb ₂ O ₅ -AP6	10,2	0,7	0,992

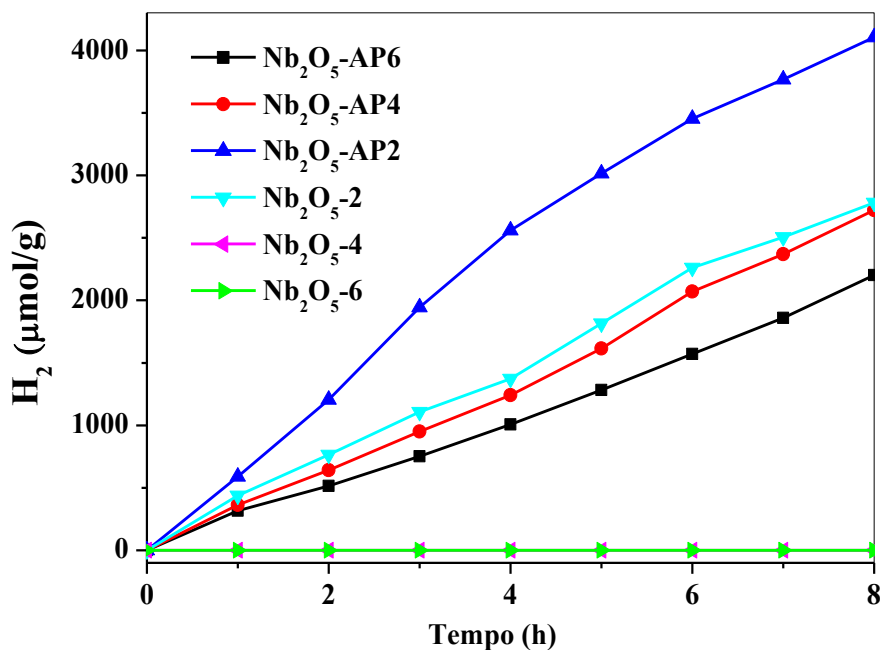
Fonte: a autora, 2023.

A cinética de pseudo primeira ordem foi aplicada para investigar os parâmetros cinéticos, como constante de velocidade e o tempo de meia vida. As amostras sintetizadas pela rota 1 não apresentaram uma variação significativa na degradação e como consequência no tempo de meia vida, enquanto as amostras da fase TT (rota 2), foram ativas na degradação deste fármaco, sendo que em pH 6 aprestou um maior valor de velocidade e um tempo de meia vida cerca de 2 vezes menor que o fármaco sem catalisador.

4.2.2 Ensaios de Produção de Hidrogênio

A atividade fotocatalítica das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas por ambas as rotas de síntese foram avaliadas frente à produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de metanol 20 % v/v sob irradiação UV-Vis ($\lambda > 350 \text{ nm}$) e deposição de 1 % de Pt na superfície das amostras. A cinética de produção de H_2 pode ser observada na Figura 26, e a concentração H_2 por grama de fotocatalisador após 8h de reação pode ser observado na Tabela 10. A utilização da platina fotodepositada na superfície do semicondutor tem um papel fundamental na fotogeração de H_2 na presença de um reagente de sacrifício, como o metanol, pois as nanopartículas de Pt provocam uma separação de cargas mais eficiente, aumentando consideravelmente o tempo de vida do par e^-/h^+ , favorecendo a evolução de H_2 a partir da água, além disso, a platina diminui a energia de ativação do processo como um todo, contribuindo para uma geração mais efetiva de H_2 (KAMIMURA *et al.*, 2018).

Figura 26. - Produção de H_2 em função do tempo de irradiação obtida pelas amostras de Nb_2O_5 .



Fonte: a autora, 2024.

Tabela 10. Concentração de H₂ produzido por grama de fotocatalisador após 8h de reação.

Amostra	Concentração de H₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) após 8h
Nb₂O₅-2	2.780
Nb₂O₅-4	0,0
Nb₂O₅-6	0,0
Nb₂O₅-AP2	4.105
Nb₂O₅-AP4	2.723
Nb₂O₅-AP6	1.678

Fonte: a autora 2024.

A amostra Nb₂O₅-AP2 apresentou uma melhor resposta fotocatalítica para a produção de H₂ (4104,5 $\mu\text{mol. g}^{-1}$), enquanto as amostras Nb₂O₅-4 e Nb₂O₅-6 não obtiveram sucesso na produção fotocatalítica de de H₂. Adicionalmente, pode ser observado que o segundo tratamento hidrotérmico na amostra Nb₂O₅-2 em pH 2, resultou em um aumento expressivo da sua atividade fotocatalítica, indicando que o segundo tratamento foi eficiente na remoção de grupos superficiais provenientes de resíduos de síntese. Por outro lado, o segundo tratamento em pH 4 e 6, não apresentaram uma diferença significativa no desempenho fotocatalítico com relação a amostra Nb₂O₅-2. Adicionalmente, os resultados observados nas reações de fotodegradação dos poluentes orgânicos apresentaram uma tendência diferente da observada pelos resultados relacionados a reação de produção de H₂. Isto indica que diferentes propriedades governam o desempenho das amostras nos diferentes processos. Ainda, o pH de síntese pode ser ajustado para obter materiais com desempenho otimizado a depender da aplicação.

Os resultados fotocatalíticos para a produção de H₂ confirmam que as amostras que apresentaram uma morfologia de nano-agulhas e a fase cristalina TT-Nb₂O₅ foram mais promissoras para todos os testes de fotocatalise estudados comparando aos materiais Nb₂O₅.nH₂O. Existem diferentes fatores que podem limitar o desempenho fotocatalítico das amostras Nb₂O₅.nH₂O, como a baixa eficiência de separação de cargas após excitação do *band gap*, a transferência de cargas para as nanopartículas de platina ou a própria reação de

redução na superfície do metal. Foi verificado pelos resultados de DRX que a amostra obtida em pH 4 e 6, apresentaram picos mais alargados que podem estar relacionado a um menor grau de cristalinidade das amostras. É sabido que a presença de defeitos na estrutura cristalina pode aumentar a taxa de recombinação dos portadores de carga e assim reduzir a eficiência do processo (PATROCÍNIO et al., 2015)

Por outro lado, é sabido que o fotocatalisador deve apresentar uma banda de condução com potencial suficiente para transferir os elétrons para H^+ espontaneamente, no entanto, como as amostras contendo a fase $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ apresentaram um menor valor de band gap isto pode ocasionar a redução do potencial de oxi-redução das suas bandas de condução e valência.

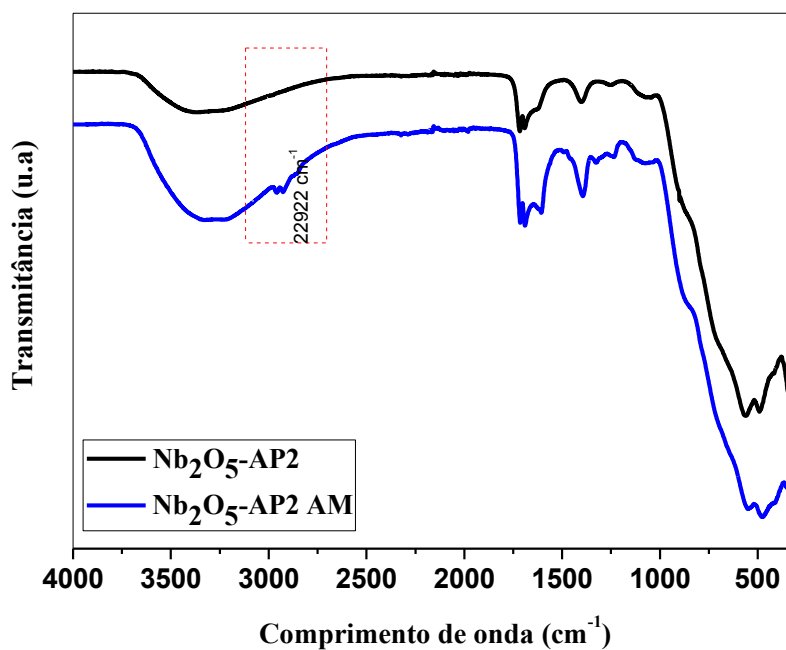
Zhou e colaboradores relataram superestruturas monoclinicas de Nb_2O_5 por uma rota semelhante usando nanopartículas de $Sn_2Nb_2O_7$ como precursor. As propriedades de absorção de luz dos nanobastões de Nb_2O_5 foram comparadas com as dos pós comerciais de Nb_2O_5 e um considerável deslocamento para o azul foi observado na borda de absorção, o que pode estar relacionado ao tamanho nanométrico do primeiro. A produção fotocatalítica de H_2 também foi avaliada com 0,5% em peso de Pt como cocatalisador em solução aquosa de metanol a 25%, empregando uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 500 W como fonte de luz. A amostra de Nb_2O_5 mostrou uma taxa de evolução de H_2 de $91 \mu mol \cdot h^{-1}$, enquanto a comercial exibiu uma taxa de $0,6 \mu mol \cdot h^{-1}$, aproximadamente 150 vezes menor do que os nanomateriais de Nb_2O_5 .

Apesar dos excelentes resultados apresentados pelas amostras de Nb_2O_5 na fase TT na produção de H_2 , esses experimentos foram conduzidos sob radiação UV-Vis. No entanto, para uma aplicação prática efetiva, o fotocatalisador deve ser ativo sob irradiação solar que apresenta menos de 5% de radiação UV. Desta forma, foi investigado a sensitização da amostra de Nb_2O_5 com corantes (e.g. azul de metileno) com o objetivo de torná-lo ativo sob radiação visível e aplicado na produção fotocatalítica de H_2 sob radiação visível.

4.2.3 Sensitização com Azul de Metileno (AM)

Com o objetivo de tornar as amostras de Nb_2O_5 ativas sob radiação visível, a amostra mais ativa na produção de H_2 (Nb_2O_5 -AP2) foi sensibilizada com um corante catiônico (azul de metileno). Na Figura 27 é apresentado os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras obtidas antes e após o teste de sensitização. É possível verificar que a amostra sensibilizada manteve o perfil da amostra Nb_2O_5 -AP2, com dois picos adicionais em 2960 e 2922 cm^{-1} que são atribuídos aos grupos alifáticos C-H e C-O do azul de metileno (ALBIS ARRIETA et al 2019). Este experimento, confirma que as moléculas do corante foram adsorvidas na superfície da amostra de Nb_2O_5 .

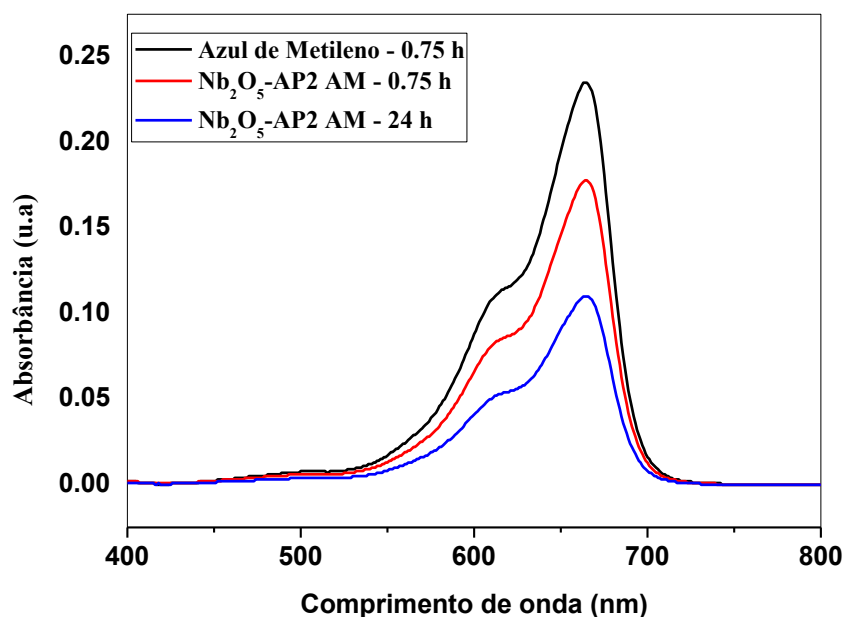
Figura 27. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de Nb_2O_5 -AP2 e Nb_2O_5 -AP2 AM após a sensitização.



Fonte: a autora 2024.

Na Figura 28, é apresentado os espectros UV-Vis de absorbância antes e após o tempo 24 h em contato com o azul de metileno para confirmar a remoção do corante pelo processo de adsorção. Após 24 h a amostra (Nb₂O₅-AP2 AM) adsorveu 50% do corante AM.

Figura 28. Espectro UV-Vis do Azul de Metileno e Nb₂O₅-AP2 AM em função do tempo de repouso.



Fonte: a autora 2024.

Após a verificação da adsorção do corante AM, a atividade fotocatalítica da amostra Nb₂O₅-AP2 sensibilizada com azul de metileno foi avaliada frente à produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de metanol 20 % v/v sob irradiação Vis ($\lambda > 380$ nm) e deposição de 1 % de Pt. Após 8h de reação, não foi possível verificar a produção de hidrogênio em níveis detectáveis pelo GC-TCD. Portanto, isto confirma que a estratégia de sensibilização empregada nesse trabalho não foi eficiente para tornar esta amostra ativa sob radiação visível na produção de H₂. Portanto, estudos com diferentes concentrações de corantes e diferentes tipos de corante são necessários, para melhor compreensão desse mecanismo.

5 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o pH da síntese modificou significativamente as propriedades físico-químicas e o desempenho fotocatalítico das amostras de Nb₂O₅. A partir da análise dos difratogramas e espectros Raman foi possível confirmar as estruturas cristalinas dos materiais pós-tratamento. A amostra obtida em pH 2,0 sintetizada pela rota 1, apresentou a fase cristalina pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅) enquanto as amostras sintetizadas por esta mesma rota em pH 4 e 6, apresentaram uma fase de base alargada característica da fase ácida do nióbio (Nb₂O₅.nH₂O). Todas as amostras sintetizadas pela rota 2 apresentaram a fase TT-Nb₂O₅, característica da mesma fase do precursor dessa rota, indicando que a mudança de pH após o tratamento não alterou a fase cristalina de partida, provavelmente devido a insolubilidade do Nb₂O₅ nas condições reacionais, predominando a estrutura do precursor Nb₂O₅-2.

As amostras também apresentaram morfologia e valores de *band gap* diferentes a depender da fase cristalina obtida. Todas as amostras apresentaram atividade na degradação do corante Rodamina B e do fármaco amilorida, sendo que a amostra Nb₂O₅-AP6 apresentou-se os resultados mais promissores, indicando que o pH de síntese afeta a nucleação e o mecanismo de crescimento, a morfologia e as características da superfície dos nanocompostos preparados. As amostras obtidas na fase Nb₂O₅.nH₂O também apresentaram uma excelente capacidade de adsorção do fármaco AML, o que pode ser interessante para estudos futuros a respeito da remoção desta classe de poluentes pela combinação entre os processos de adsorção e fotocatalise.

Em relação ao desempenho fotocatalítico das amostras na produção de H₂, verificou-se que as amostras que apresentaram a fase TT-Nb₂O₅ foram ativas na evolução de H₂. A amostra Nb₂O₅-AP2 apresentou a maior atividade na produção de H₂, com 4104,5 µmol.g⁻¹ após 8 horas, enquanto as amostras Nb₂O₅-4 e Nb₂O₅-6, características da fase Nb₂O₅.nH₂O não apresentaram atividade fotocatalítica na produção de H₂, que pode estar associado ao baixo valor de *band gap* (2,8-2,9 eV, respectivamente) que acaba por favorecer a recombinação dos portadores de cargas devido ao baixo potencial de redução da banda de condução.

Portanto, os resultados encontrados mostram uma resposta promissora da amostra de Nb_2O_5 obtida pela rota hidrotérmica como um fotocatalisador para a degradação de poluentes orgânicos e produção de H_2 a depender do pH de síntese empregado.

6 REFERÊNCIAS

AHMAD, I. et al. A systematic review on Nb₂O₅-based photocatalysts: Crystallography, synthetic methods, design strategies, and photocatalytic mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 103093, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103093>

ALVES, H. O. **Preparação de nanocompósitos de hexaniobato com nanopartículas de Au com alta estabilidade e eficiência fotocatalítica para produção de hidrogênio**. 2022. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia 2022.

ALBIS ARRIETA, A. et al. Adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca (Manihot esculenta) modificada químicamente con ácido oxálico. **Revista ION**, v. 31, n. 2, p. 99–110, 2019. <http://dx.doi.org/10.18273/revion.v31n2-2018007>

AMBIGADEVI, J. et al. Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104881, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104881>

ANTONOPOULOU, M. et al. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of the Total Environment**, v. 765, p. 144163, 15 abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>

BARBOSA, L. R. S. **Síntese hidrotérmica alcalina de materiais de ti aplicados na remoção de poluentes orgânicos**. 2022. 114 F. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina 2022.

BEHNAJADY, M. A. et al. Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 6, p. 1009–1014, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.03.004>

BI, X. et al. Constructing anatase TiO₂/Amorphous Nb₂O₅ heterostructures to enhance photocatalytic degradation of acetaminophen and nitrogen oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 601, p. 346–354, 1 nov. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.120>

BIBI, A. et al. Towards sustainable physiochemical and biological techniques for the remediation of phenol from wastewater: A review on current applications and removal mechanisms. **Journal of Cleaner Production**, v. 417, p. 137810, 10 set. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137810>

BOLSON, S. H.; ARAÚJO, S. F. de. As Metas Brasileiras ao Acordo de Paris sobre as Mudanças Climáticas e o Desmatamento Ilegal no Bioma Cerrado: a Omissão do Estado Brasileiro. **RELPE: Revista Leituras em Pedagogia e Educação**, v. 5, n. 1, p. 144 – 158, Jun 2022.

BORGES, A C. F. **Hidrogênio verde: alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e contribuir com a transição energética**. 2022. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”. Faculdade de Engenharia e Ciência de Rosana Engenharia de Energia, Rosana 2022.

CAO, J. et al. Thermodecomposition synthesis of WO₃/H₂WO₄ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 288–296, 12 jan. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.010>

CARVALHO, K. T. G. et al. Nióbia sintética modificada como catalisador na oxidação de corante orgânico: utilização de H₂O₂ e O₂ atmosférico como oxidantes. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1373–1377, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600002>

CBMM. Niobium.tech is brought to you by CBMM. **CBMM'S MATERIALS AND METALLURGICAL PROCESSES RESEARCH CENTER**. Disponível em <https://niobium.tech/en/this-is-niobium/niobium-by-cbmm>. Acessado: 23 mai.2023.

Cestellos-Blanco, S., Zhang, H., Kim, J.M. et al. Photosynthetic semiconductor biohybrids for solar-driven biocatalysis. *Nat Catal* 3, 245–255 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0428-y>

DANESHVAR, N. et al. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling. **Desalination**, v. 230, n. 1–3, p. 16–26, 30 set. 2008. <https://doi:10.1016/j.desal.2007.11.012>

de JESUS, E. T. et al. Potential of Nb₂O₅ nanofibers in photocatalytic degradation of organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 48, p. 69401–69415, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15435-8>

DE PAULA, Luiz Wagner. Corantes Têxteis: inovações oferecem redução do consumo de água. **Química e Derivados**, São Paulo, 20 de mai. de 2021. Disponível em: < <https://www.quimica.com.br/corantes-texteis-inovacoes-oferecem-reducao-do-consumo-de-agua/>>. Acesso em: 12 de nov. de 2023.

Departamento Nacional de Obras Contra as Secas. Consumo consciente da água e base para um futuro sustentável. **Ministério da Integração e do Desenvolvimento Regional**. 13 de jan. de 2023. Disponível em: < <https://www.gov.br/dnocs/pt-br/assuntos/noticias/consumo-consciente-da-agua-e-base-para-um-futuro-sustentavel> >. Acesso em 05 de nov. de 2023.

DÍEZ, A. M. et al. A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 597–606, 1 jul. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.041>

EPE. Matriz Energética e Elétrica. 2022b. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica> >. Acesso em: 20 de nov. de 2023.

EPE. MME apresenta ao CNPE proposta de diretrizes para o Programa Nacional do Hidrogênio (PNH₂). 2023a. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/pt/imprensa/noticias/mme-apresenta-ao-cnpe-proposta-de-diretrizes-para-o-programa-nacional-do-hidrogenio-pnh2-> >. Acesso em: 20 de nov. de 2023.

FAROOQUI, H. H. et al. Community level antibiotic utilization in India and its comparison vis-à-vis European countries: Evidence from pharmaceutical sales data. **PLoS ONE**, v. 13, n. 10, 1 out. 2018. <https://DOI: 10.1371/journal.pone.0204805>

FOGAÇA, L. Z. et al. Nanocomposites of Nb₂O₅ and ZnO with reduced graphene oxide for heterogeneous photocatalysis of dyes. **Catalysis Communications**, v. 185, n. November, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106799>

GARCÍA-LÓPEZ, E. I. et al. Nb₂O₅ and Nb based oxides as redox photocatalysts: Partial oxidation of 2-propanol and H₂ generation by photoreforming. **Molecular Catalysis**, v. 558, 1 abr. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114010>

GARCÍA-LÓPEZ, E. I. et al. Photocatalytic generation of H₂ by photoreforming of organics in aqueous suspension of Nb₂O₅/C₃N₄ composites. **Catalysis Today**, v. 423, 1 nov. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114283>

GAYA, U.I. Chapter 4, Origin of the activity of semiconductor photocatalysts. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids. **Springer, Dordrecht**, p. 91–127, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>

GILCA, A. F. et al. Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes. **Chemosphere**, v. 259, p. 127476, nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127476>

GOMES, G. H. M. et al. The role of oxygen vacancies in TT-Nb₂O₅ nanoparticles for the photoconversion of glycerol into solketal. **Ceramics International**, v. 49, n. 9, p. 14719–14732, 1 maio 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.068>

GORITO, A. M. et al. A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 428-443, ago 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.060>

GOUVÊA, L. F. C. et al. Speciation of nitrite, nitrate and p-nitrophenol by photochemical vapor generation of NO using High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 70, p. 28–34, 1 jul. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.04.003>

GUAN, X. et al. Efficient photocatalytic hydrogen production under visible-light irradiation on SrTiO₃ without noble metal: dye-sensitization and earth-abundant cocatalyst modification. **Materials Today Chemistry**, v. 26, 1 dez. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101018>

HE, X.; ZHANG, C. **Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis**. **Journal of Materials Science** Springer New York LLC, , 30 jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101018>

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, p. 145-157, 13 nov 2000. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)

IEA. Electricity Market Report. Executive summary. Jan 2022. Disponível em: < <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-january-2022/executive-summary> >. Acesso em 03 abr. de 2023.

INAGAKI, C. S. et al. Use of SiO₂/TiO₂ nanostructured composites in textile dyes and their photodegradation in response to natural sunlight. SiO₂/TiO₂. **Quimica Nova**, v. 38, n. 8, p. 1037–1043, 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150105>

JIA, Y. et al. Theoretical and Experimental Study on Exciton Properties of TT-, T-, and H-Nb₂O₅. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 28, p. 15066–15075, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04202>

KHAN, A. A.; TAHIR, M. Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 29, p. 205-239, 1 jan. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.008>

KOMMULA, B. et al. Diverse Morphologies of Nb₂O₅ Nanomaterials: A Comparative Study for the Growth Optimization of Elongated Spiky Nb₂O₅ and Carbon Nanosphere Composite. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 2300118, p. 1–10, 2023. <https://DOI:10.1002/ppsc.202300118>

KOSTICH, M. S.; BATT, A. L.; LAZORCHAK, J. M. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 354–359, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.013>

KUENEMANN, M. A. et al. Weaver's historic accessible collection of synthetic dyes: A cheminformatics analysis. **Chemical Science**, v. 8, n. 6, p. 4334–4339, 2017. <https://DOI:10.1039/c7sc00567a>

KUMAR, K. Y. et al. Green and facile synthesis of strontium doped Nb₂O₅/RGO photocatalyst: Efficacy towards H₂ evolution, benzophenone-3 degradation and Cr(VI) reduction. **Catalysis Communications**, v. 173, 1 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106560>

KUMARI, N. et al. Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅) on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, 1 maio 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110408>

LAN, R. J.; LI, J. T.; CHEN, B. H. Ultrasonic degradation of fuchsin basic in aqueous solution: Effects of operating parameters and additives. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/893131>

LE VIET, A. et al. Nb₂O₅ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells: Choice of the polymorph. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21795–21800, 16 dez. 2010. <https://doi.org/10.1021/jp106515k>

LEE, C. M.; PALANIANDY, P.; DAHLAN, I. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 17, 1 set. 2017. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6924-y>

LIMA, D. R. S. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Eng Sanit Ambient**, v. 22(6), p. 1043-1054, | nov/dez 2017. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017165207>

LIN, B. et al. 2D/2D atomic double-layer WS₂/Nb₂O₅ shell/core nanosheets with ultrafast interfacial charge transfer for boosting photocatalytic H₂ evolution. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 10, p. 3128–3132, 1 out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.03.057>

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quimica Nova**, v. 38, p. 106-117, 1 jan. 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>

LOW, J.; MURZIN, D. Y.; LV, K. Preface to special issue on heterogeneous photocatalysis: Mechanism and material design. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.170, p. 107950, fev. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107950>

MA, X. et al. Anchoring dye onto 1D Nb₂O₅ in cooperation with TEMPO for the selective photocatalytic aerobic oxidation of amines. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, 15 dez. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131418>

MACHADO, A. E. H. et al. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. Materials and processes for energy: communicating current research and technological development. **A Méndez, Vilas**. Ago, 2023. <https://doi:10.13140/2.1.3147.3603>

MALAFATTI, J. O. D. et al. Prozac® removal promoted by HAP:Nb₂O₅ nanoparticles system: By-products, mechanism, and cytotoxicity assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, 1 abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104820>

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Quimica Nova**, v. 10, p. 561-571, 1 jun. 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170015>

MARTINEZ SUAREZ, C.; HERNÁNDEZ, S.; RUSSO, N. BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 158–170, 5 set. 2015.

MARTINS, N. D. J. et al. Synthesis of SrTiO₃/g-C₃N₄ Heterostructures by Sonochemical Treatment and Application in the Photodegradation of the Drug Amiloride under Visible Radiation. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 3, p. 692–699, 2022. <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220024>

MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3–4, p. 298–305, 22 jun. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.04.018>

MERINO, N. A. et al. La_{1-x}Ca_xCoO₃ perovskite-type oxides: Identification of the surface oxygen species by XPS. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 3, p. 1489–1493, 30 nov. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.035>

MUSCETTA, M. et al. Visible light - Driven photocatalytic hydrogen production using Cu₂O/TiO₂ composites prepared by facile mechanochemical synthesis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 1 jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107735>

NAKAZAWA, H. et al. Charge-discharge characteristics of all-solid-state thin-film lithium-ion batteries using amorphous Nb₂O₅ negative electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 174, n. 2, p. 838–842, 6 dez. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.226>

NASCIMENTO, T. O. Determinação voltamétrica de amilorida utilizando voltametria de pulso diferencial. 2020. 8 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina 2020.

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

OKI, C. et al. Investigation of electronic structure of amorphous niobium oxide based on the density functional theory calculation of crystalline niobium pentoxide polymorphs. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 12, p. 1221–1225, 1 dez. 2016. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.16180>

OLIVEIRA, J. A. et al. Zn-doped Nb₂O₅ photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, n. February, p. 160–167, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.062>

OLIVEIRA, S, M. Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio. 2015. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia 2015.

Organização das Nações Unidas. The Sustainable Development Goals Report 2023: Special Edition. **Sustainable Development Goals**. 06 de jul. de 2023. Disponível em: <<https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation> >. Acesso em: 10 de jul. de 2023.

PAN, L. et al. Hydrogen photochromism in Nb₂O₅ powders. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20828–20833, 10 set. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cp02834a>

PARIS, E. C. et al. Nb₂O₅ nanoparticles decorated with magnetic ferrites for wastewater photocatalytic remediation. **Environ Sci Pollut Res**, v. 28, p. 23731–23741, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11262-5>

PARK, H. et al. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1-20, 31 jun. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>

PENA, Rodolfo F. Alves. Atividades que mais consomem água. **Brasil Escola**. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/geografia/atividades-que-mais-consomem-agua.htm>>. Acesso em 12 de nov. de 2023.

PINHEIRO, B. S. et al. Arsenic Speciation in Environmental Samples Using Different Acid Concentrations and Ultrasonic Extraction for the Determination by HG-FAAS **Atomic Spectroscopy**, v,37 (2), abr. 2016. <https://doi.org/10.46770/AS.2016.02.006>

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 38, p. 15683–15703, 14 out. 2014. <https://doi.org/10.1039/c4ta02561j>

RENGE, V. et al. A study of process variables for the photo-catalytic degradation of rhodamine-B using TiO₂ and Nb₂O₅ A study of process variables for the photo-catalytic degradation of rhodamine-B using TiO₂ and Nb₂O₅. **Article in Journal of the Indian Chemical Society**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/270818542>>.

RICO, A. et al. Pharmaceuticals and other urban contaminants threaten Amazonian freshwater ecosystems. **Environment International**, v. 155, 1 out. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106702>

RODRIGUES, T. A. **Obtenção de heteroestruturas SnO₂/Nb₂O₅ e aplicação em sistemas de interesse ambiental**. 2021. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2021.

SAGIR, M. TAHIR, M.B.; WAHEED, U. Role of photocatalysts in organic pollutants degradation. **Encyclopedia of Smart Materials**. v. 2. 604-612. 2022.

SANAULLAH, M. et al. Terrestrial ecosystem functioning affected by agricultural management systems: A review. **Soil and Tillage Research**, v. 196, p. 104464, 1 fev. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.104464>

SCHARNBERG, A. R. A. et al. Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 59, n. 6, p. 230–238, 1 nov. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.12.001>

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9919-9986, 8 out. 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>

SEAL, K.; CHAUDHURI, H. A novel understanding of morphological anisotropy features of nanorod units in brookite dominated triphase mesoporous TiO₂ and its excellent photocatalytic activity in phenol decomposition: The role of synthesis pH and surface hydroxylation. **Surfaces and Interfaces**, v. 29, 1 abr. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101715>

SILVA, W. L. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. 2012. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2012.

SONG, S. et al. Deep decarbonization of the Indian economy: 2050 prospects for wind, solar, and green hydrogen. **iScience**, v. 25, n. 6, 17 jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104399>

SU, R. et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24287–24292, 15 dez. 2011. <https://doi.org/10.1021/jp2086768>

TARIQ, M. U. et al. Laser flash photolysis study of Nb₂O₅/g-C₃N₄ heterostructures as efficient photocatalyst for molecular H₂ evolution. **Heliyon**, v. 9, n. 6, 1 jun. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16772>

TEIXEIRA, I. F. et al. An overview of the photocatalytic H₂ evolution by semiconductor-based materials for nonspecialists. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31 (2), p. 211-229, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190255>

TOPARE, N. S.; BHUTADA, D. S.; BANSOD, P. G. **Application of TiO₂ and Nb₂O₅ for ultrasonic degradation of Rhodamine-B**. Materials Today: Proceedings. **Anais...Elsevier Ltd**, 2021. [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63162-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63162-6)

VÉDRINE, J. C. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 11, p. 1627–1636, 1 nov. 2019.

WANG, H. et al. Preparing a photocatalytic Fe doped TiO₂/rGO for enhanced bisphenol A and its analogues degradation in water sample. **Applied Surface Science**, v. 505, 1 mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144640>

WANG, S. et al. Synthesis of novel CQDs/CeO₂/SrFe₁₂O₁₉ magnetic separation photocatalysts and synergic adsorption-photocatalytic degradation effect for methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 6, 15 maio 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100089>

WANG, Z.; LI, C.; DOMEN, K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 48, p. 2109, 5 jul. 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/c8cs00542g>

WEI, D. et al. Visible light-driven highly-efficient hydrogen production by a naphthalene imide derivative-sensitized TiO₂ photocatalyst. **Chemical Communications**, v. 59, n. 56, p. 8676–8679, 12 jun. 2023. <https://doi.org/10.1039/d3cc01696j>

WEN, P. et al. Hydrothermal topological synthesis and photocatalyst performance of orthorhombic Nb₂O₅ rectangle nanosheet crystals with dominantly exposed (010) facet. **Materials and Design**, v. 117, p. 346–352, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.004>

XING, J. et al. The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H₂ evolution over platinumized TiO₂ photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 3, p. 1237–1242, 16 jan. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.041>

XU, C. Y.; LIU, Y. Z.; ZHEN, L. Synthesis of lamellar niobic acid nanorods via proton-exchange and their conversion to T-Nb₂O₅ nanorods. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 861–865, jan. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.054>

YANG, J. et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 20 ago. 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/ar300227e>

YE, R.; OHTA, K.; BABA, M. Electrochemical Properties of Amorphous Nb₂O₅ Thin Film and Its Application to Rechargeable Thin Film Lithium Ion Batteries . **ECS Transactions**, v. 73, n. 1, p. 49–55, 30 ago. 2016.

ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts . **Nano Reviews**, v. 3, n. 1, p. 17631, 07 ago 2012. <https://doi.org/10.3402/nano.v3i0.17631>

ZHOU, C. et al. Recent advances in niobium-based semiconductors for solar hydrogen production. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 419, p. 213399, 15 set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213399>

ZHOU, C. et al. Spatial separation of charge carriers in Nb₂O₅ nanorod superstructures for enhanced photocatalytic H₂ production activity. **Materials Today Chemistry**, v. 10, p. 259–263, 1 dez. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.005>