



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

PAULO HENRIQUE HORTA NUNES

**EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM FUNÇÃO DO pH NO
DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE AMOSTRAS DE Nb₂O₅**

UBERLÂNDIA/MG

2022

PAULO HENRIQUE HORTA NUNES

**EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM FUNÇÃO DO pH NO
DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE AMOSTRAS DE Nb₂O₅**

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

Área de Concentração: Química Inorgânica
Orientador: Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio.

UBERLÂNDIA/MG

2022

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

N972 Nunes, Paulo Henrique Horta, 1998-
2022 Efeito do tratamento Hidrotérmico em função do pH no
desempenho fotocatalítico de amostras de Nb₂O₅ [recurso
eletrônico] / Paulo Henrique Horta Nunes. - 2022.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio.
Coorientador: Lucas Leão Nascimento.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Química
Industrial.
Modo de acesso: Internet.
Inclui bibliografia.

1. Tecnologia química. I. Patrocínio, Antonio Otavio
de Toledo, 1983-, (Orient.). II. Nascimento, Lucas Leão,
1994-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Graduação em Química Industrial. IV. Título.

CDU: 660.2

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

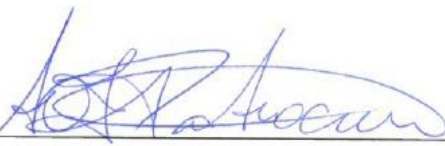
PAULO HENRIQUE HORTA NUNES

**EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM FUNÇÃO DO pH NO
DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE AMOSTRAS DE Nb₂O₅**

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

Área de Concentração: Química Inorgânica
Orientador: Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio.

Banca de avaliação:



Prof. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio (IQUFU) (Orientador)



Prof.ª Dr.ª Carla Eponina Hori (FEQUI) (Titular)



Prof.ª Dr.ª Renata Cristina de Lima (IQUFU) (Titular)

Uberlândia (MG), 14 de dezembro de 2022

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Cláudio e Flávia, acima de tudo, por todos os ensinamentos, apoio, amizade, amor e suporte que sempre me deram. Pelos exemplos de luta, perseverança e tenacidade que sempre me passaram. Pelos sacrifícios que tomaram para si para que eu chegasse até aqui.

À minha família, em especial meus avós Maria Auxiliadora e Epaminondas (*in memoriam*) e meu padrinho Ricardo, por serem exemplos durante toda a minha vida e por todo o carinho e apoio que sempre me deram.

Ao estimado orientador, Professor Dr. Antonio Otávio de Toledo Patrocínio, pela oportunidade, pelas lições, pela orientação, paciência e dedicação concedidas a mim para a realização deste trabalho.

Aos meus caros amigos, em especial Lucas, Thales, Túlio, Larissa, Carlos, Wilson e Bernardo, pelos momentos de descontração, pelo apoio e confiança que me proporcionaram neste trajeto.

A todos os colegas de laboratório, em especial Lucas e Juliane, por me conduzirem pelos primeiros passos, pelo companheirismo e apoio.

À CBMM pelo fornecimento das amostras utilizadas.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química-UFU pela estrutura.

Ao CNPQ e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

“Transportai um punhado de terra todos os dias e fareis uma montanha.”

Confúcio

RESUMO

Os impactos ambientais causados pela utilização em larga escala de combustíveis fósseis demonstram a inabilidade dos mesmos em suprir as demandas energéticas futuras de forma sustentável. Neste contexto, as fontes de energia limpas e renováveis vêm ganhando espaço tanto no âmbito científico como social, uma vez que se mostram promissoras para o suprimento energético global, assim como no combate aos impactos ambientais supracitados. Por meio da fotocatalise, é possível empregar uma fonte energética limpa e abundante, o sol, para produção de H_2 , um combustível limpo e com diversas aplicações. O desafio tecnológico atual nesse campo se concentra no desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes. Destaca-se aqui o Nb_2O_5 , um semicondutor que apresenta abundância em território brasileiro e que possui propriedades adequadas para aplicações fotocatalíticas. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo o estudo do efeito do tratamento hidrotérmico em variados valores de pH nas atividades fotocatalíticas de amostras de Nb_2O_5 com vistas à produção de H_2 . Nb_2O_5 de Grau Óptico, fornecido pela CBMM, foi tratado em vaso de pressão em pH 2, 4, 6, 8 e 10 e os materiais resultantes foram caracterizados por DRX, B.E.T. e espectroscopia Raman. As amostras tiveram sua performance fotocatalítica testada frente à fotorreforma de metanol, de forma que as amostras de Nb_2O_5 Grau Óptico e pH 8 foram selecionadas para serem avaliados quanto à geração de H_2 , empregando Pt (1% m/m) como co-catalisador. As amostras tratadas em pH 2 e pH 4 mantiveram a fase original do material de partida, uma mistura entre as fases ortorrômbica e monoclinica. As amostras tratadas em valores de pH 6 e 8 apresentaram fase cristalina pseudo-hexagonal, devido à inserção de íons OH^- em suas estruturas. Análises de adsorção e dessorção de N_2 revelaram aumento considerável das áreas superficiais após o tratamento, em especial para as amostras tratadas em pH 6, 8 e 10. As amostras de Nb_2O_5 G.O. e Nb_2O_5 pH 8 obtiveram bons resultados frente à foto-oxidação de metanol, com velocidade de reação de 0,29 e 0,20 $mmol\ h^{-1}$, respectivamente. Ambas as amostras passaram pelo processo de fotodeposição de platina e foram subsequentemente testadas frente à produção de H_2 . Observou-se uma produção de 80 μmol em um período de 6 horas para a amostra tratada em pH 8. Os resultados encontrados apontam para uma promissora aplicabilidade do Nb_2O_5 tratado hidrotermicamente como um fotocatalisador para produção de H_2 de forma limpa e renovável.

Palavras chave: Nióbio, Nb_2O_5 , fotocatalise, conversão de energia, tratamento hidrotérmico, hidrogênio.

ABSTRACT

The environmental impacts caused by the large-scale usage of fossil fuels evidence their inability to meet the future energy demand in a sustainable way. Therefore, clean and renewable energy sources have been gaining prominence, both in the scientific and social spheres, since they are promising alternatives for global energy supply as well as combating the aforementioned environmental impacts. The process of photocatalysis is a sustainable way to employ sunlight, a clean and abundant energy source, to produce H_2 and other renewable fuels. Currently, several materials have been applied for H_2 evolution. In particular, special emphasis has been given to Nb_2O_5 , a semiconductor that is abundant in Brazilian territory and has good properties for application in photocatalysis. The present work aims to study the effect of hydrothermal treatment at different pH values on the photocatalytic activities of Nb_2O_5 samples for H_2 evolution. Nb_2O_5 supplied by CBMM was hydrothermally treated at pH 2, 4, 6, 8 and 10 and characterized using XRD techniques, specific surface area analysis and Raman spectroscopy. The samples had their photocatalytic performance tested against methanol photoreforming and the best samples were evaluated for H_2 evolution using Pt (1% m/m) as co-catalyst. After the treatment, changes in the sample's crystalline phases were observed, with the samples of non-treated (G.O.), pH 2 and pH 4 exhibiting a mixture between the orthorhombic and monoclinic phases, while the samples treated at pH 6 and 8 showed a pseudo-hexagonal crystalline phase due to the insertion of OH^- ions in their structures. The N_2 sorption isotherms revealed a considerable increase in the specific surface areas of the compounds after treatment and provided additional information on the degree of porosity of the samples. The samples of Nb_2O_5 Pristine and Nb_2O_5 treated at pH 8 obtained good results against the photo-oxidation of methanol, showing rates of 0.29 and 0.20 mmol h^{-1} for conversion of methanol to methanal, respectively. Both samples were subsequently tested for H_2 production. Due to the crystalline phase present in the sample treated at pH 8, it was possible to obtain H_2 in a photocatalytic way, observing a production of 80 μmol in a period of 6 hours. The results found point to a promising applicability of hydrothermally treated Nb_2O_5 as a photocatalyst for the production of H_2 in a clean and renewable way.

Keywords: Niobium, Nb_2O_5 , photocatalysis, energy conversion, hydrothermal treatment, hydrogen.

Sumário

1. Introdução	10
1.1. Aspectos gerais	10
1.2. Energia solar como uma alternativa energética viável	11
1.3. Fotocatalisadores baseados em Nióbio	15
1.4. O H ₂ verde como uma alternativa energética	21
2. Objetivos	23
3. Materiais e Métodos	23
3.1. Tratamento Hidrotérmico	23
3.2. Ensaio Fotocatalítico	25
3.2.1. Fotodegradação de Metanol	25
3.2.2. Fotodeposição de Platina	26
3.2.3. Ensaio de Produção de H ₂	27
3.3. Caracterização dos materiais.....	27
4. Resultados e Discussão	28
4.1. Caracterizações preliminares das amostras de Nb ₂ O ₅	28
4.2. Atividade Fotocatalítica	34
5. Conclusões.....	38
6. Referências Bibliográficas	40

1. INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS

O acesso a fontes energéticas sempre se mostrou uma necessidade primordial da raça humana. Desde formas de energia básicas, as quais tiveram papel imprescindível no processo de construção da civilização humana, como a combustão da madeira e a energia química contida nos alimentos, até meios de energia contemporâneos, imprescindíveis para o estilo de vida moderno da sociedade. Diversas mudanças e inovações ocorreram nas fontes energéticas utilizadas mundialmente até que em meados do século XIX a utilização de combustíveis derivados de petróleo se alastrou pelo mundo, assumindo papel fundamental no desenvolvimento tecnológico, social e econômico do planeta, ao ponto que quase dois séculos depois de sua insurgência, estes combustíveis ainda suprem cerca de 80% da demanda energética mundial (RITCHIE *et al.*, 2020; SMIL, 2016; IEA, 2020).

No entanto, diversos impactos negativos advêm da queima generalizada dos derivados de petróleo: uma elevada emissão de gás carbônico (CO₂), um gás estufa considerado um dos maiores responsáveis pelo aquecimento global, e a emissão de outros gases poluentes como os NO_x (NO e NO₂) e SO_x (SO₂ e SO₃), que, além de serem responsáveis pelo fenômeno de chuvas ácidas, contaminam o ar nas proximidades causando e/ou agravando doenças cardiorrespiratórias que podem ser ligadas à aproximadamente 6,67 milhões de mortes prematuras anuais (RITCHIE *et al.*, 2020; JONSON *et al.*, 2017).

Concomitantemente, a demanda energética global vem aumentando exponencialmente a cada década. As inovações tecnológicas geram novos processos, que necessitam de cada vez mais recursos para serem executados, o que coloca em xeque os meios de geração de energia convencionais, que além de serem responsáveis pelos efeitos colaterais supracitados, são finitos e não-renováveis e sua exploração crescente inevitavelmente acarretará no esgotamento desses recursos naturais (IEA, 2020).

Neste contexto, nas últimas décadas vem crescendo o número de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de fontes energéticas alternativas e renováveis. De acordo com a base de dados “*Web of Science*”, durante os anos de 2010 até 2020 foram publicados mais de 300 mil artigos relacionados a fontes energéticas renováveis, valor três vezes maior do que aquele observado entre os anos de 2000 e 2010 (Web of Science,

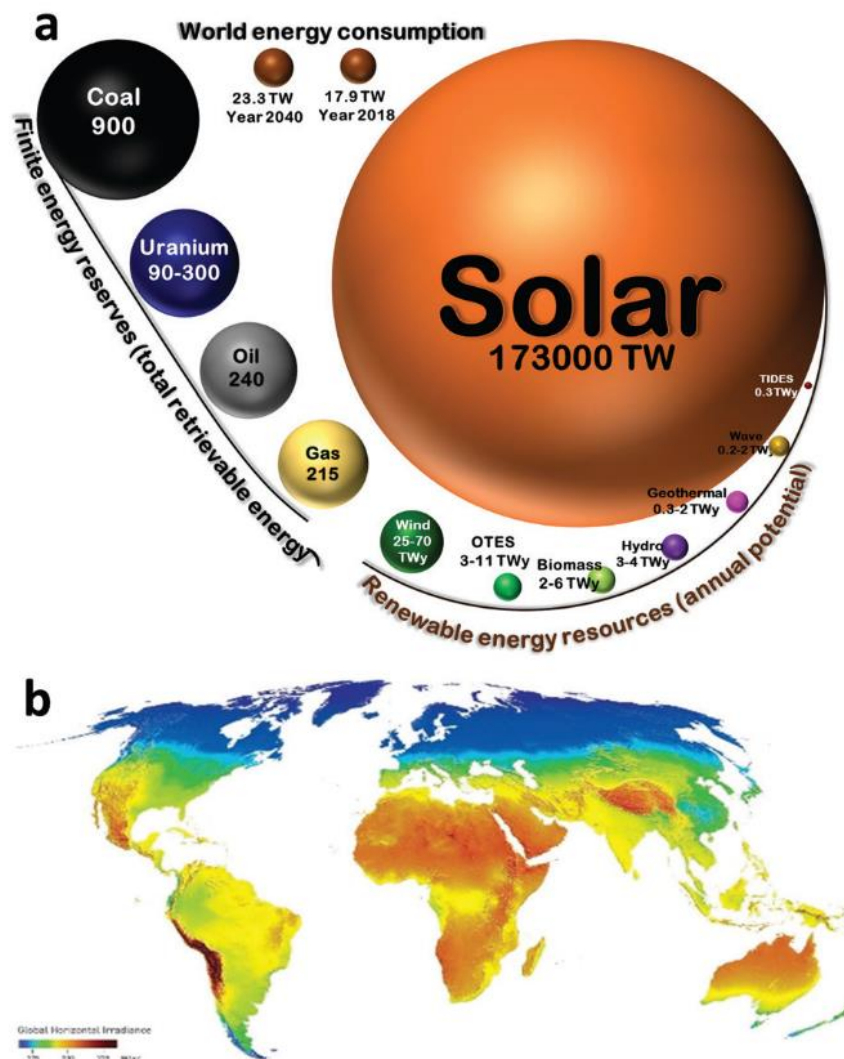
2022). Tal fato ilustra a crescente preocupação com a atual situação ambiental do planeta. Ainda assim, a implementação dessas fontes energéticas alternativas encontra dificuldades. No ano de 2020, a utilização de fontes renováveis tais como a eólica, solar, biomassa, geotérmica e oceânica tiveram um crescimento de apenas 7%, valor ainda baixo considerando uma aplicabilidade em larga escala, sendo que, deste valor, quase 60% é advindo apenas das energias provenientes do vento e do sol. Isso acontece pelo fato de essas fontes renováveis ainda possuírem rentabilidade pouco competitiva quando comparadas aos combustíveis fósseis, o que compromete a sua implementação em larga escala (IEA, 2020; ENERDATA, 2020).

Portanto, para que se tornem competitivas, as fontes de energia renováveis precisam passar por um processo de aprimoramento constante, a fim de se obter uma alternativa energética limpa, rentável e duradoura, com potencial de suprir as necessidades humanas sem prejuízo ao meio ambiente e ao planeta à longo prazo. Seguindo esta prerrogativa, se destaca o potencial da energia solar como fonte energética primária, por ser a fonte de energia mais abundante e acessível da superfície terrestre (RAVELLI et al., 2009; RHODES, 2010).

1.2 ENERGIA SOLAR COMO UMA ALTERNATIVA ENERGÉTICA VIÁVEL

Anualmente, o planeta Terra é irradiado por quantidades exorbitantes de energia solar: cerca de 173.000 TW de energia chegam ao planeta na forma de radiação (GINLEY *et al.*, 2008; KIM et al 2019), valor que se torna mais expressivo quando comparado aos 18 TW consumidos no planeta ao longo do mesmo período (RHODES, 2010) (Figura 1). Desse modo, as projeções sugerem que a captação dessa energia atingiria as demandas energéticas atuais e futuras do planeta. Em contrapartida, apesar de os métodos consolidados de utilização dessa energia, por meio de painéis fotovoltaicos, serem suficientes para abastecimento doméstico, devido à intermitência característica do ciclo solar, a sua utilização fora do período diurno é desafiadora, uma vez que o armazenamento por meio de baterias convencionais é pouco eficiente (LI, *et al.*, 2017). Uma alternativa promissora para abordar essa problemática, é o armazenamento da energia solar por meio da produção de espécies químicas com elevado teor energético a partir de reações fotoinduzidas.

Figura 1. (a) Representação quantitativa do cenário energético mundial; (b) Irradiância média que atinge a superfície terrestre anualmente.



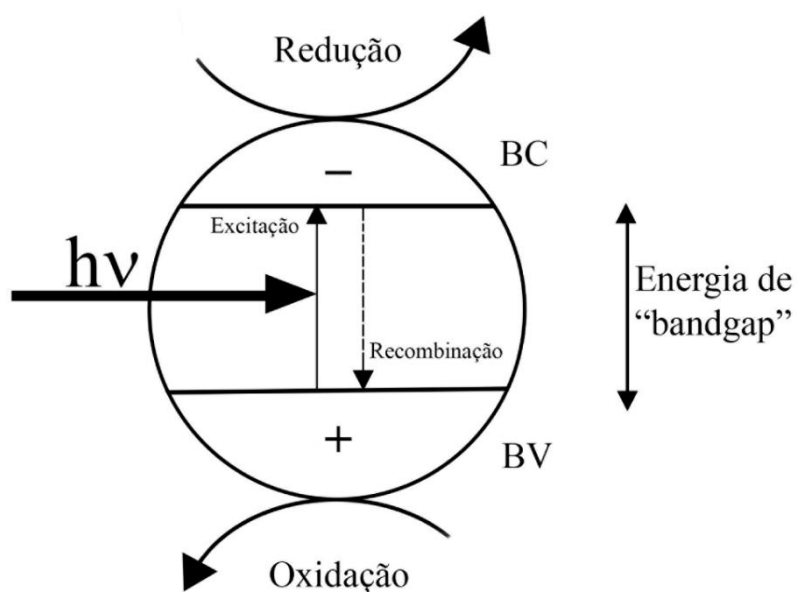
FONTE: KIM et al 2019

Neste contexto, destaca-se a fotocatalise heterogênea como uma alternativa simples e de baixo custo para a condução dessas reações fotoinduzidas. Trata-se de um processo para a produção de combustíveis em resposta à insurgente crise do petróleo (SCHNEIDER *et al.*, 2016; FUJISHIMA *et al.*, 1972). Nas décadas de 60 e 70, Fujishima e Honda, descreveram a oxidação da água em fotoanodos de dióxido de titânio (TiO_2) através de uma célula fotoeletroquímica (PEC), gerando no processo os gases hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) (FUJISHIMA *et al.*, 1972). Tal descoberta se mostrou promissora, uma vez que o H_2 produzido pode ser armazenado e subsequentemente utilizado como um combustível limpo, sanando a problemática relacionada à intermitência solar e

consolidando a fotocatalise como um importante pilar da química verde (KIM *et al.*, 2019).

Os fotocatalisadores são materiais semicondutores, caracterizados por uma separação energética entre as bandas de valência e de condução denominada de “band gap” (BG). A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de BG do material ocasiona na excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), ao passo que um buraco (h^+) é gerada na banda de valência. Estes buracos, representam a carga positiva resultante da deficiência eletrônica deixada na banda de valência, e juntamente com o elétron promovido formam o denominado par elétron/buraco (e^-/h^+). Uma representação esquemática do processo é apresentada na Figura 2.

Figura 2: modelo esquemático representando os processos de excitação, recombinação, a incidência da luz ($h\nu$), banda de valência (BV) e banda de condução (BC) em um dado semicondutor.



FONTE: O autor, 2022.

Desse modo, os elétrons foto-excitados ficam disponíveis para promover reações de redução na banda de condução do material, enquanto que os buracos deixados na banda de valência promovem reações de oxidação de um dado substrato presente no meio reacional. O tempo de vida do par elétron-buraco é relativamente curto, de nano a

picossegundos (10^{-9} s a 10^{-12} s), onde após decorrido este tempo o elétron e o buraco sofrem o processo de recombinação, em que o primeiro retorna para a BV, liberando a energia absorvida pelo fóton incidente na forma de radiação e retornando para seu estado original. Assim os processos fotocatalíticos têm sua eficiência dependente da competição entre o processo de excitação do elétron e subsequente formação do par e^-/h^+ , e o processo de recombinação do mesmo. Portanto, fica evidente a necessidade de se aumentar o tempo de vida dos pares e^-/h^+ para que as reações fotocatalíticas ocorram de maneira eficaz (NOGUEIRA *et al.*, 1997; VIEIRA *et al.* 1999; SERPONE *et al.* 2002).

Um dos principais métodos utilizados para reduzir a recombinação dos pares e^-/h^+ é a utilização de reagentes de sacrifício. A separação da água é um processo endergônico, no qual a reação de evolução de oxigênio (OER) requer a transferência acoplada de 4 prótons e 4 elétrons (Equações 1 a 3) (FABBRI *et al.*, 2018; YASUDA *et al.*, 2019). Devido a isso a OER é a etapa mais complexa deste processo e, portanto, cineticamente limitante, demandando um sobrepotencial significativo para que ocorra de maneira eficaz. Deste modo, ao substituir a reação de oxidação através do uso de um reagente de sacrifício, o H_2 pode ser obtido de maneira mais eficaz, com uma barreira termodinâmica menor e cinética favorecida (YASUDA *et al.*, 2019).

Oxi dação da água (OER): $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $E^0 = 1,23\text{ V vs NHE}$ Equação 1

Evolução do hidrogênio (HER): $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$ $E^0 = 0,00\text{ V vs NHE}$ Equação 2

Reação Global: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ $\Delta G^0 = 237,2\text{ kJ mol}^{-1}$ Equação 3

Para que isso ocorra, o reagente de sacrifício deve ser prontamente oxidado pelos buracos resultantes da excitação do elétron, fazendo com que estes fiquem disponíveis para realizar as reações de redução no meio reacional, aumentando a eficiência fotocatalítica como um todo. Alguns compostos orgânicos de fácil mineralização, como o metanol e etanol, têm sido amplamente utilizados como reagentes de sacrifício desde a década de 80, a partir de estudos realizados por Kawai e Sakata, onde H_2 foi obtido através da fotorreforma de metanol utilizando-se TiO_2 modificado com metais nobres (KAWAI *et al.*, 1980; TABOADA *et al.*, 2014; LI, Z. *et al.*, 2019; ZHAO, J. *et al.*, 2020; KENNEDY *et al.*, 2021; NUNES *et al.*, 2021).

Trabalhos desenvolvidos nos últimos anos têm mostrado que é possível produzir hidrogênio por via fotocatalítica em temperatura e pressão ambientes, irradiando-se soluções aquosas de compostos orgânicos na presença de um fotocatalisador adequado. Diversos tipos de compostos orgânicos foram testados nas últimas décadas, entre eles, ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, glicerol, lactose, celulose, dentre outros. (NI et al., 2007; PATSOURA et al., 2007; KONDARIDES et al., 2008).

O processo fotocatalítico é geralmente conduzido em sistemas heterogêneos, nos quais o fotocatalisador se encontra em um estado físico diferente dos substratos, respectivamente em estados sólido e líquido, sendo assim possível aplicação de materiais de baixo custo no processo, como é o caso do TiO_2 , um dos fotocatalisadores mais aplicados por possuir diversas características desejáveis para esta aplicação (FREITAS et al., 2018). Alguns parâmetros são necessários para que um material seja um fotocatalisador adequado, tais como: estabilidade físico-química nas condições reacionais; posições das BV e BC adequadas para oxidação do substrato e redução dos prótons; baixo custo e disponibilidade (IBRAHIM *et al.*, 2014; SIVULA; VAN DE KROL, 2016). A área superficial do catalisador, sua cristalinidade e o equilíbrio de adsorção entre catalisador e substrato, também são fatores limitantes à eficiência dos processos redox inerentes à fotocatalise (HOFFMANN *et al.*, 1995; OHNO *et al.*, 2001; IKEDA *et al.*, 2003; TRAN *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2007; NOWOTNY *et al.*, 2008). Neste viés, destaca-se o pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) como um promissor fotocatalisador e potencial substituo ao TiO_2 , uma vez que ambos possuem algumas propriedades similares, tais como valor de BG, alta estabilidade físico-química, alta disponibilidade e baixo custo.

1.3 FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NIÓBIO (Nb)

Nas últimas décadas materiais baseados em Nb ganharam destaque devido às suas aplicações em indústrias de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespacial, com a aplicação de superligas metálicas e de eletroeletrônicos, em que materiais contendo nióbio são utilizados amplamente como micro capacitores (LIMA *et al.*, 2010; EUROPEAN COMMISSION 2020). Sua utilização nestes setores faz do nióbio um composto essencial para o desenvolvimento industrial nas próximas décadas, sendo oficialmente definido como matéria prima crucial para as indústrias dos EUA e União

Europeia (EUROPEAN COMMISSION 2020; RAND 2013). Neste contexto, o papel do Brasil se torna crucial, por possuir mais de 90% das reservas mundiais de nióbio, sendo também o maior produtor e exportador da liga ferro-nióbio e de outros produtos derivados, como os óxidos de nióbio (LIMA *et al.*, 2010). Porém diversas outras frentes de aplicação desses materiais vêm sendo estudadas e disseminadas a partir de pesquisas recentes, como sua utilização na siderurgia e metalurgia, além do desenvolvimento de novos compostos para aplicação nos setores médicos, ópticos e nas indústrias aeronáutica, aeroespacial e automobilística (LIMA *et al.*, 2010; LOPES *et al.*, 2015; CBMM 2021).

A partir da década de 90, sua aplicação também ganhou espaço nas pesquisas em catálise heterogênea. Diversos trabalhos descreveram uma melhora significativa em propriedades de catalisadores tradicionais, como na atividade catalítica e sua estabilidade e seletividade química quando o nióbio é adicionado aos mesmos, na forma de dopagem, heterojunções ou como um co-catalisador. Há, portanto, um crescente interesse na aplicação de materiais baseados em nióbio, especialmente seus óxidos, como fase ativa ou suporte nesses processos (TANABE 1990; ZIOLEK 2003).

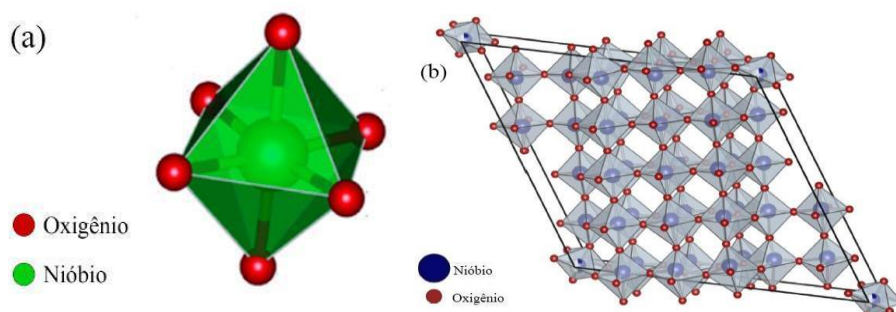
Os óxidos de nióbio (Nb_xO_y) são materiais semicondutores, com valores de BG que variam entre 3,1 e 4,0 eV, sendo, portanto, potenciais candidatos para sua aplicação em processos fotocatalíticos (LOPES *et al.*, 2015; PRADO *et al.*, 2008; BRAYNER *et al.*, 2003). Diversos estudos vêm sendo publicados sobre a obtenção de materiais baseados em Nb com diferentes fases cristalinas e estruturas (NOWAK *et al.*, 1999; LIENBIGLER *et al.*, 1995; GREENWOOD *et al.*, 2012; TANABE 1990; ZIOLEK 2003; KUMARI *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2008; FALK *et al.*, 2017). Foram relatadas atividades fotocatalíticas significativas para a geração de H_2 assim como para a fotodegradação de diversos compostos orgânicos poluentes (LIENBIGLER *et al.*, 1995; GREENWOOD *et al.*, 2012). No entanto, devido à sua grande versatilidade estrutural e suas propriedades únicas, mais estudos ainda são necessários, a fim de se entender e aperfeiçoar as propriedades físicas e fotocatalíticas dos óxidos de nióbio (LOPES *et al.*, 2015).

Em especial, destaca-se o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), o mais estável dentre todos os compostos do tipo Nb_xO_y . Caracteriza-se como um semicondutor do tipo *n*, com valores de BG de aproximadamente 3,4 eV (LOPES *et al.*, 2015). Fisicamente o Nb_2O_5 se apresenta como um sólido branco, com alta estabilidade e insolúvel em água em pH neutro, gerando suspensões aquosas levemente ácidas (pH ~ 6). Pode ser dissolvido em ácidos e bases fortes devido às suas propriedades anfotéricas. Possui também sítios ácidos

de Bronsted e Lewis com alta acidez, além de possuir estabilidade frente à redução consideravelmente maior que o Vanádio, que pertence ao mesmo grupo na tabela periódica. Em termos eletrônicos o Nb(V) presente no Nb_2O_5 , possui uma estrutura eletrônica do tipo $[\text{Kr}]4d^0$, o que significa que sua banda de valência é formada basicamente por orbitais O-2p, enquanto sua banda de condução é formada pelos orbitais 4d vazios, o que justifica a sua alta estabilidade e baixa condutividade elétrica, quando comparado a outros óxidos do mesmo metal (SOARES *et al.*, 2011; NOWAK *et al.*, 1999; GREENWOOD *et al.*, 1998; LOPES *et al.*, 2015).

As estruturas do pentóxido de nióbio são geralmente baseadas em octaedros de NbO_6 (Figura 3), podendo haver distorções em variados graus. No entanto, diferentes estruturas de coordenação foram reportadas na literatura, como a hepta (NbO_7) e octa-coordenada (NbO_8) (NICO *et al.*, 2016; LOPES *et al.*, 2015). Devido a seu polimorfismo característico, o Nb_2O_5 pode apresentar alta complexidade estrutural, podendo ser encontrado em sua fase amorfa assim como em muitos outros polimorfos cristalinos, apresentando propriedades físico-químicas diferentes em função da estrutura cristalina (SCHAFFER *et al.*, 1966; NICO *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2011; REZNICHENKO *et al.*, 2009; RANI *et al.*, 2014). A partir do controle das condições de síntese, tais como temperatura, natureza dos precursores e tempo de síntese, é possível obter-se diferentes fases de Nb_2O_5 , conforme descrito por Brauer em 1941, que encontrou o Nb_2O_5 em três fases cristalográficas diferentes, utilizando variadas temperaturas de síntese: a fase ortorrômbica (T) até 900 °C, a fase tetragonal (M) de 900 a 1100 °C e a fase monoclinica (H) acima de 1100 °C (BRAUER 1941).

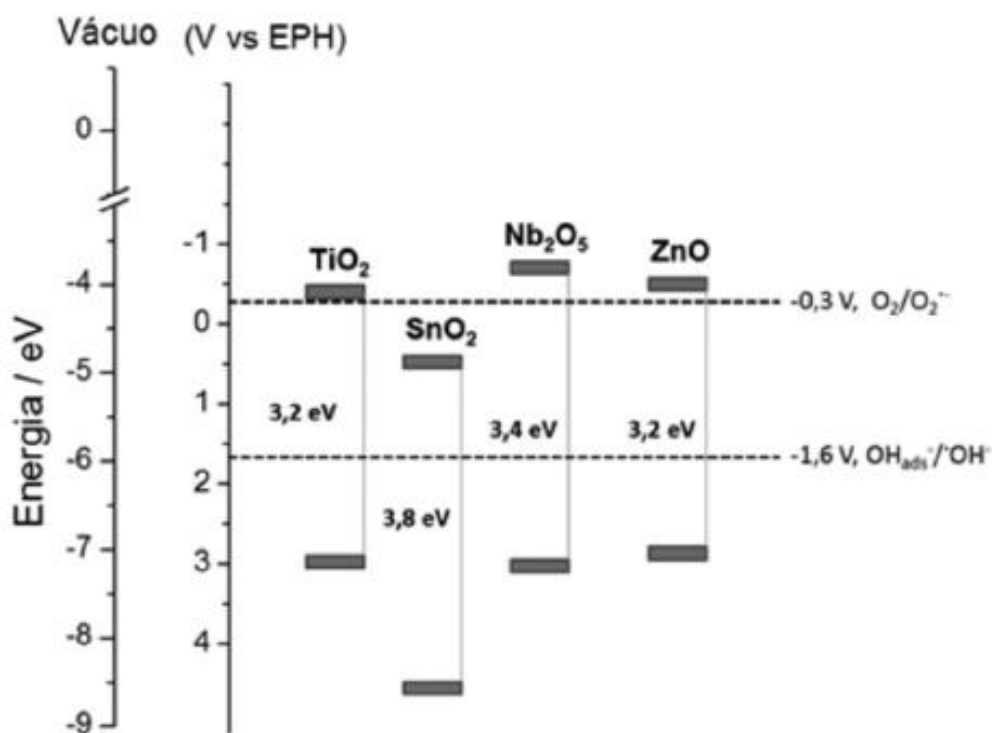
Figura 3: Octaedro de NbO_6 , frequentemente presente em diversas fases do Nb_2O_5 (a) assim como um exemplo de sua participação na fase monoclinica (b).



FONTE: Adaptado de LIU *et al.* 2018; NICO *et al.*, 2016

O Nb_2O_5 possui uma vasta gama de aplicações, especialmente em adsorventes, sensores de gases, células solares e componentes eletrocromicos, o tornando um semicondutor de grande importância tecnológica (GONÇALVES *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2009; CAVALCANTI *et al.*, 2013; MOON *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2014; MARANHÃO *et al.*, 2011). Adicionalmente, também é utilizado em processos fotocatalíticos, participando como catalisador em reações de hidrólise, condensação, alquilação, desidrogenação e esterificação (FLORENTINO *et al.*, 1997; BRANDÃO *et al.*, 2009; CANTÃO *et al.*, 2010; CARVALHO *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2007; CARDOSO *et al.*, 2012; PRADO *et al.*, 2008; NOWAK *et al.*, 1999). O Nb_2O_5 tem sido estudado como um potencial substituto para o TiO_2 devido a seu valor de BG similar (Figura 4). No entanto, o TiO_2 ainda se sobressai como catalisador, devido principalmente às suas propriedades texturais e eletrônicas superiores. Portanto se tornam necessárias algumas modificações nas propriedades de base do Nb_2O_5 para que o mesmo se torne competitivo (CHEN *et al.*, 2007; PRADO *et al.*, 2008; LOPES *et al.*, 2015). Chen e colaboradores demonstraram em 2007 que a melhora das propriedades superficiais do Nb_2O_5 acarretou um aumento significativo na produção de H_2 quando comparado ao material sem modificações. Foi observado o efeito da porosidade do material na performance fotocatalítica, em que o Nb_2O_5 mesoporoso (diâmetro dos poros de 2 a 50 nm) apresentou atividade catalítica cerca de 20 vezes maior que a do material sem nenhuma modificação (CHEN *et al.*, 2007). Adicionalmente Pai e Fang demonstraram o aperfeiçoamento da atividade fotocatalítica quando o Nb_2O_5 era aplicado com co-catalisadores de CuO (óxido de cobre II), NiO (óxido de níquel II) e platina, onde em especial o sistema CuO/ Nb_2O_5 obteve uma produção de H_2 de aproximadamente 125% maior que aquela observada no Nb_2O_5 em seu estado padrão (PAI *et al.*, 2013). Fica evidente então que apesar do Nb_2O_5 já possuir uma ampla variedade de aplicações, são ainda necessários mais estudos na esfera da fotocatalise para que o mesmo se torne um catalisador mais eficiente.

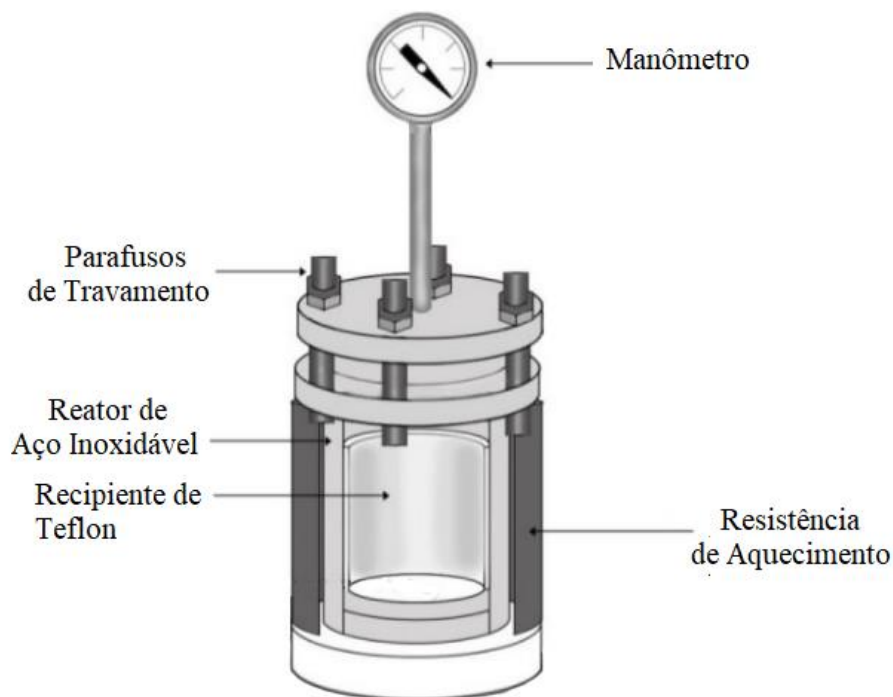
Figura 4: Comparativo das energias de BG de vários semicondutores no vácuo e em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).



FONTE: LOPES *et al.*, 2015

A partir do tratamento hidrotérmico, é possível modificar as propriedades superficiais, especialmente a área superficial específica, do Nb_2O_5 . Este tipo de tratamento consiste na utilização de um reator fechado, Figura 5, contendo uma solução ou suspensão aquosa do material, a qual, devido à pressão gerada dentro do reator, atinge temperaturas superiores a seu ponto de ebulição (SHI *et al.*, 2013). Neste cenário a água desempenha uma função essencial nas transformações do material em questão, uma vez que propriedades como sua densidade, viscosidade e constante dielétrica são alteradas nestas condições (LOPES *et al.*, 2015).

Figura 5: Esquema representativo de um reator hidrotérmico e seus componentes.



FONTE: Adaptado de MARTINS *et al.*, 2022.

Nestas condições a cristalização dos compostos ocorre de acordo com a regra de estágios de Ostwald, ou regra de degraus de Ostwald. O princípio principal desta regra se resume na evolução da estrutura com o passar do tempo, onde partículas menores se dissolvem no meio e subsequentemente se depositam em partículas maiores. Com isso há inicialmente a geração de uma fase metaestável que ao longo do tempo de tratamento, diminui a energia livre do sistema e dá origem a uma fase mais termodinamicamente estável (SCHMITZ, 2019; NAVROTSKY, 2004; ALEMÁN 2007; OSTWALD, 1896; OSTWALD, 1897).

A temperatura do tratamento hidrotérmico desempenha papel fundamental no processo, sendo possível modificar a cinética de cristalização com sua variação. O período de nucleação se torna mais curto sob elevadas temperaturas gerando, no geral, estruturas cristalinas de maior densidade. Já em temperaturas mais baixas são mais comumente encontradas estruturas de menor densidade com um período de nucleação maior (HILDEBRANDO, 2012; MELO, 2009; SCHMITZ, 2019). A taxa de crescimento de cristais depende, portanto, da seleção da temperatura e tempo de síntese. No geral, a temperatura e o tempo têm efeitos complementares na formação das estruturas

metaestáveis, onde cristais que se formam a temperaturas mais altas podem também ser obtidos em temperaturas menores, porém com tempos de síntese mais longos (OLEKSIK *et al.*, 2014; SCHMITZ, 2019).

Além da temperatura e do tempo, o pH do meio de síntese também possui grande influência no processo de desenvolvimento da fase cristalina. a alcalinidade do sistema desempenha um papel de extrema importância no processo, influenciando a cinética da reação, a cristalinidade, a morfologia e o tamanho das partículas do produto gerado. Os íons OH^- são responsáveis pela geração de espécies móveis no meio a partir de sua interação com os precursores de síntese. Estas espécies, por sua vez, reagem formando novas ligações químicas até que uma fase estável seja formada (CUNDY, *et al.*, 2005; BYRAPPA, *et al.*, 2001).

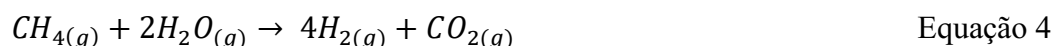
Na literatura são encontrados diversos trabalhos nos quais o tratamento hidrotérmico foi utilizado, como por exemplo os trabalhos de Wang e Ying, que reportaram a síntese de TiO_2 nanocristalino a partir do derivado sol-gel do óxido hidratado por rota hidrotérmica. Yin e seus colaboradores também obtiveram nanocristais de TiO_2 pelo mesmo método, porém partindo-se de um precursor amorfo. Ademais, Kontos e colaboradores observaram a melhora na atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 hidrotérmicamente tratados (YU *et al.*, 2006; WU *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 1999; YIN *et al.*, 2001; KONTOS *et al.*, 2005). O trabalho de Kontos e seus colaboradores desperta interesse, em especial para o Nb_2O_5 , uma vez que foi obtida uma melhora no desempenho fotocatalítico e das suas propriedades superficiais de forma relativamente simples e com baixo custo.

1.4 O H_2 VERDE COMO UMA ALTERNATIVA ENERGÉTICA

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, representando cerca de 75% da matéria em massa, e também é o terceiro elemento mais abundante na superfície terrestre. O H_2 é um gás de baixa densidade, incolor e atóxico. No entanto, em consequência do seu baixo peso, o gás H_2 é capaz de escapar o campo gravitacional da Terra, fazendo com que sua concentração atmosférica seja extremamente baixa, com valores próximos a 1 ppm em volume (ARMAROLLI *et al.*, 2011). Devido à sua alta capacidade redutora o mesmo se encontra frequentemente combinado a outros elementos, estando presente em diversos compostos naturais, como na água e em hidrocarbonetos,

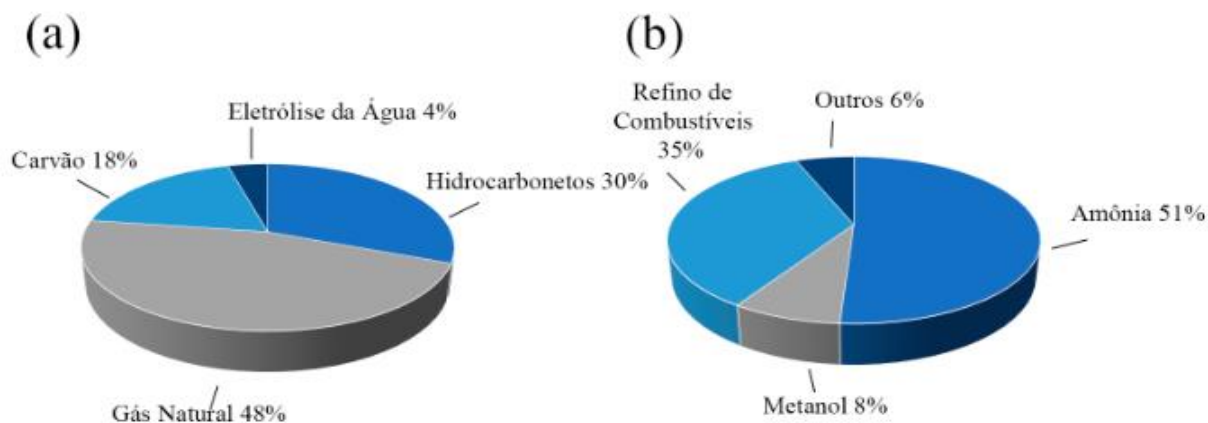
assim como em alguns compostos artificiais (ARMAROLLI *et al.*, 2011; EDWARDS *et al.*, 2007; LUBITZ *et al.*, 2007).

Atualmente, mais de 95% de todo hidrogênio produzido é derivado de combustíveis fósseis. O processo mais empregado industrialmente é a reforma do gás metano (CH_4) em que H_2 e CO_2 são gerados simultaneamente (Equação 4). (ARMAROLLI *et al.*, 2011; SALIBA-SILVA *et al.*, 2009).



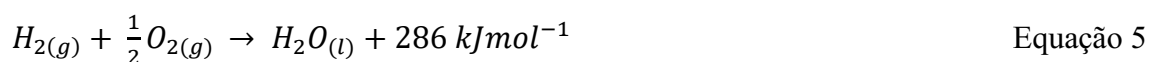
A partir destes processos são gerados cerca de 50 milhões de toneladas de H_2 anualmente. Grande parte deste montante é utilizado como matéria prima nas indústrias químicas e petroquímicas para produzir amônia, refinar combustíveis fósseis e produzir uma variedade de produtos químicos. Para a produção de amônia e o refino de combustíveis o H_2 é produzido localmente e subsequentemente utilizado nesses processos. Apenas uma pequena fração do hidrogênio produzido é utilizado como combustível, exclusivamente como propelente de foguetes e naves espaciais (ARMAROLLI *et al.*, 2011; SALIBA-SILVA *et al.*, 2009). A Figura 6 mostra um comparativo dos meios de produção de H_2 e os principais setores de consumo do mesmo em porcentagem.

Figura 6: (a) Meios de produção de H_2 utilizados atualmente. (b) principais setores de consumo de hidrogênio no mundo.



FONTE: Adaptado de (ARMAROLLI *et al.*, 2011)

O potencial de aplicação do H₂ como fonte energética fica nítido quando o mesmo é comparado a outras substâncias comumente utilizadas como combustíveis. Quando comparado à gasolina, por exemplo, que possui um conteúdo energético específico de cerca de 44,4 MJ kg⁻¹ o hidrogênio apresenta um valor quase três vezes superior, com cerca de 120 MJ kg⁻¹ (ARMAROLLI *et al.*, 2011; EDWARDS *et al.*, 2007). Porém, diferente dos combustíveis convencionais, o aproveitamento energético do hidrogênio advém de sua aplicação em células de combustível. Estas células geram energia limpa a partir da combinação dos gases H₂ e O₂, gerando no processo, além de grande quantidade de energia, apenas água como subproduto, conforme descrito na Equação 5.



Logo, a possibilidade da produção limpa e renovável de hidrogênio por intermédio da fotocatalise permitiria que o H₂ verde fosse utilizado como uma fonte energética primária, limpa e sustentável.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral a avaliação do efeito do tratamento hidrotérmico em diferentes valores de pH no desempenho fotocatalítico de amostras de Nb₂O₅ frente à produção de H₂ e oxidação do metanol. Concomitantemente, os objetivos específicos foram:

- Modificação estrutural e superficial do Nb₂O₅ a partir de tratamento hidrotérmico;
- Avaliação das condições de temperatura e pressão do tratamento hidrotérmico;
- Elucidação das propriedades estruturais, optoeletrônicas e superficiais das amostras modificadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

Inicialmente foram preparadas suspensões de 0,500g de Nb₂O₅ Grau Óptico (G.O.) cedidos pela CBMM em 80 mL de água, sob agitação constante por 20 minutos. Em

seguida, as suspensões tiveram seu pH ajustado com soluções 0,1M de NH_4OH ou HNO_3 , conforme o necessário, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: disposição das suspensões preparadas e seus respectivos valores de pH

Suspensão	pH
1	2,0
2	4,0
3	6,0
4	8,0
5	10,0

FONTE: O autor, 2022.

Após o ajuste de pH, as suspensões foram vertidas no recipiente de teflon, que foi inserido no corpo de aço inoxidável do reator. O reator foi então, hermeticamente selado e inserido no sistema de aquecimento, Figura 7, que foi programado para a temperatura de 200 °C, onde permaneceu durante 24h, alcançando uma pressão máxima de 150 psi. Posteriormente, a suspensão resultante foi removida do reator, centrifugada e subsequentemente lavada com água destilada por três vezes, com o intuito de remover quaisquer impurezas em solução, como íons nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+) e sódio (Na^+).

Figura 7: reator hidrotérmico e seu sistema de aquecimento.



FONTE: O autor 2022.

3.2. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Para as metodologias de deposição de platina e produção de H_2 foi utilizado um reator de borosilicato de 60 mL. Já para os ensaios de fotodegradação de metanol foi utilizado um reator de borosilicato de 10 mL. Ambos foram conectados a um banho termostaticado ajustado em 25 °C. As suspensões foram submetidas à agitação magnética constante. Os reatores foram expostos à radiação proveniente de uma lâmpada de mercúrio de 180 W, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Disposição do sistema utilizado para os ensaios fotocatalíticos, composto por reator, agitador magnético e lâmpada.

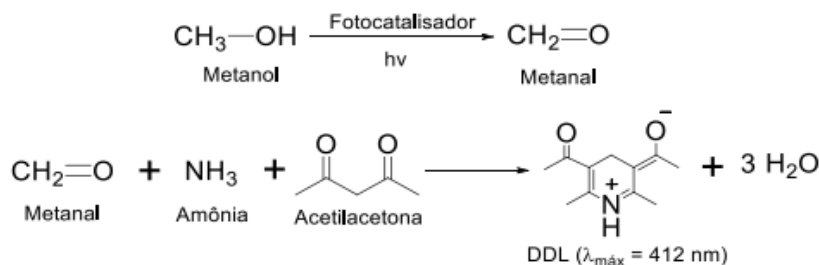


FONTE: O autor, 2022.

3.2.1. FOTODEGRADAÇÃO DE METANOL.

Preparou-se uma suspensão contendo 10 mL de uma solução 10% v/v de metanol e 5 mg de Nb_2O_5 ($0,5 \text{ mg mL}^{-1}$), a qual foi irradiada durante 4 horas, retirando-se alíquotas de 0,3 mL a cada 30 minutos. A avaliação da atividade fotocatalítica foi realizada por meio da concentração de metanol foto-oxidado a metanal, que foi quantificado pelo método de Nash (NASH, 1953). Resumidamente, nesta metodologia, o metanal reage com amônia e acetilacetona presentes no reagente de Nash e produz o 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) (Figura 9). O DDL possui um pico de absorção máximo em 412 nm ($\epsilon = 6620,3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) que possibilita o monitoramento de sua concentração com o tempo de reação.

Figura 9: Esquema de reações para o método de Nash, demonstrando a foto-oxidação do metanol em metanal e a reação do mesmo com o reagente de Nash, formando o DDL.



FONTE: NUNES, Bárbara Nascimento; 2017.

O reagente de Nash foi preparado em um balão volumétrico de 10 mL em que foram adicionados $1,9 \times 10^{-2}$ mol de acetato de amônio dissolvidos em água; $1,95 \times 10^{-4}$ mol de acetilacetona e $5,24 \times 10^{-4}$ mol de ácido acético. O volume foi completado com água deionizada. Assim, para cada alíquota da solução irradiada, foram adicionados 0,3 mL do reagente de Nash e 2,4 mL de água deionizada. Estas soluções resultantes foram deixadas em repouso em frascos âmbar por pelo menos 6 horas.

Em seguida, as alíquotas tiveram suas absorbâncias medidas no comprimento de onda máximo de 412 nm (cubeta de quartzo 1 cm). A concentração de metanal formada é obtida a partir da equação 6, em que $A_{412\text{nm}}$ é o valor de absorbância a 412 nm em determinado tempo, V_1 é o volume da alíquota da solução irradiada (0,3 ml) e V_2 o volume de água adicionado à alíquota (2,4 ml).

$$[\text{HCOH}] = \frac{A_{412 \text{ nm}}}{6620,3} \cdot \frac{V_2 + 2V_1}{V_1} \quad \text{Equação 6}$$

3.2.2. FOTODEPOSIÇÃO IN-SITU DE PLATINA

Foram selecionadas as duas amostras com melhor desempenho fotocatalítico para se realizar a deposição. 100 mg de Nb_2O_5 foram suspensas em 60 mL de solução aquosa

contendo 10% de metanol em volume e 2,5 mL de solução de H_2PtCl_6 de concentração 0,4 mgPt/mL, de modo a se obter uma concentração de Platina igual a 1% da massa do catalisador.

A suspensão foi então irradiada pela lâmpada de mercúrio durante 5 horas, mantendo-se agitação constante durante todo o processo. Após decorrido este tempo o material foi então centrifugado e seco em estufa a 80 °C.

3.2.3. ENSAIOS DE PRODUÇÃO DE H_2

Foram suspensas 30 mg das amostras $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Pt}$ em 60 mL de solução aquosa de metanol 10% v/v, a qual foi purgada com argônio durante 10 minutos, a fim de se remover o máximo do ar atmosférico contido no mesmo. O reator foi então irradiado por 4 horas, retirando-se alíquotas gasosas de 500 μL da atmosfera do reator de 1 em 1 hora as quais foram analisadas por cromatografia gasosa com o intuito de acompanhar a evolução de H_2 durante o processo.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.

3.3.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD6000 da Rede de Laboratório de Multiusuários UFU (RELAM), com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com software próprio a 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas a uma velocidade de passo de $0,5^\circ$ e em uma faixa de 10 a 80° . Para estas análises foi utilizado um porta amostras de alumínio.

3.3.2. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO B.E.T.

As medidas de área superficial e porosidade dos materiais foram realizadas a partir da análise de isotermas de fisissorção de N_2 , efetuadas por um analisador de superfície (NOVAtouch LX1 – Quantachrome). Antes dos ensaios as amostras foram tratadas sob vácuo durante 12h a 120 °C, a fim de remover umidade e impurezas adsorvidas. As medidas foram feitas a 77 K utilizando N_2 líquido para a manutenção da temperatura durante toda a análise. A área superficial dos materiais foi calculada pelo método de Brunauer-EmmettTeller (B.E.T.) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

3.3.3. ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis

Para quantificação das amostras analisadas a partir do método de Nash, foi realizada uma varredura nos comprimentos de onda de 300-500 nm, utilizando um equipamento UV-vis de modelo UV-1650PC da marca shimadzu empregando-se cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm.

3.3.4. CROMATOGRAFIA GASOSA

A produção do H₂ foi avaliada por meio de um cromatógrafo gasoso Clarus 580 (PerkinElmer) equipado com uma coluna empacotada Porapak N, uma peneira molecular e um detector de condutividade térmica (TCD). O volume de injeção foi de 500 µL. O injetor foi usado a 120 °C, a coluna a 35 °C e o detector a 150 °C, utilizando argônio como gás de arraste com vazão de 30 mL min⁻¹. Nessas condições, foi possível detectar os gases H₂, O₂, N₂, CO₂ e H₂O com resolução e tempos de retenção satisfatórios.

3.3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros vibracionais Raman das amostras de Nb₂O₅ foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU no espectrômetro LabRAM HR Evolution marca Horiba com laser de excitação de 532 nm em potência de 25% e grade de 600 linhas/mm. Os espectros foram obtidos pela acumulação de 8 scans no intervalo de 70 a 2000 cm⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES DAS AMOSTRAS DE Nb₂O₅

A Tabela 2 compila os dados obtidos pelas análises de B.E.T das amostras. É possível perceber que as amostras que passaram pelo tratamento hidrotérmico obtiveram melhora nos valores de área superficial e volumes de poros quando comparadas ao material de partida. As amostras tratadas em pH básico obtiveram os melhores resultados de área superficial e volume médio de poros, o que reforça a aplicabilidade desta técnica

para uma possível melhora nas propriedades superficiais de materiais aplicados em fotocatalise.

As amostras tratadas em pH ácido, assim como a amostra de G.O., apresentaram tamanho médio de poros condizentes com o observado em amostras microporosas, que possuem poros menores que 2 nm. Com exceção da amostra de pH 2 que obteve um resultado para raio médio de poros maior que as demais, provavelmente devido a ataques ácidos ocorridos na superfície do material em valores baixos de pH.

Tabela 2: Parâmetros texturais para amostras de Nb₂O₅ e seus pH de tratamento.

Nb ₂ O ₅	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Raio médio de poro (nm)	Volume médio de poro (cm ³ g ⁻¹)
G.O.	14,03	1,06	0,01
pH 2	9,72	5,23	0,03
pH 4	38,01	1,45	0,03
pH 6	99,01	-	0,20
pH 8	88,95	4,08	0,18
pH 10	163,36	4,17	0,34

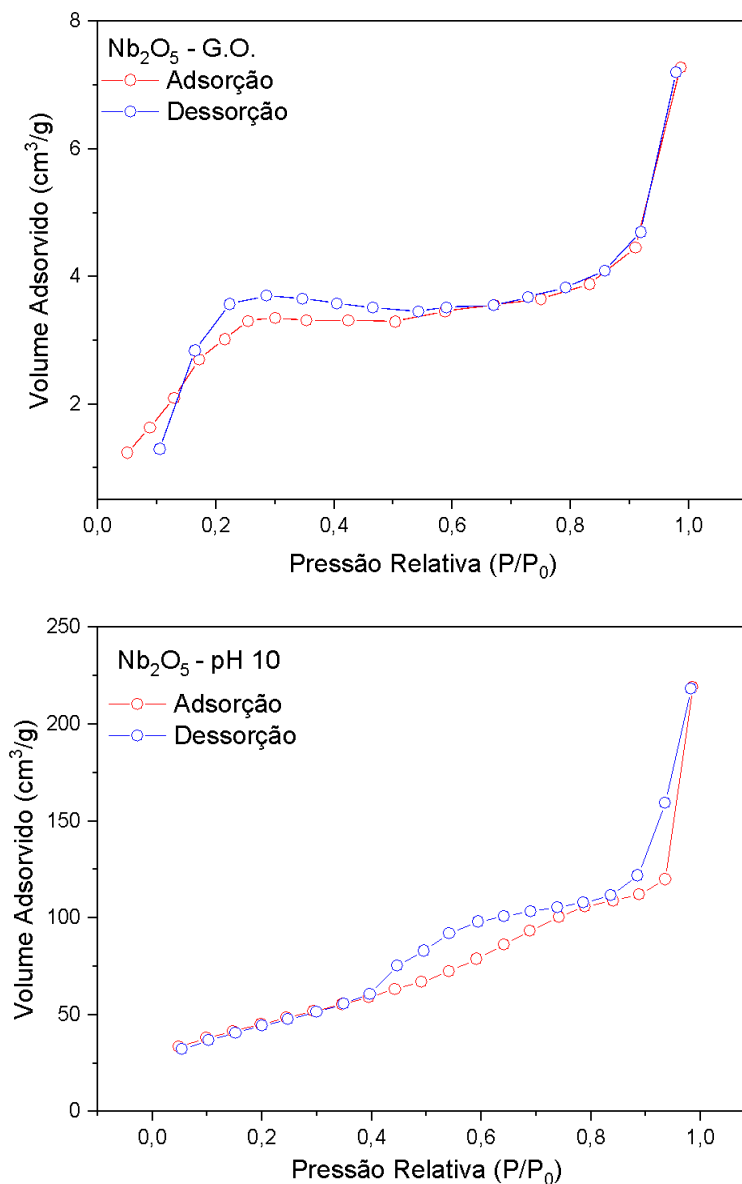
FONTE: O autor, 2022.

As isotermas obtidas pelo método B.E.T. também apontam para uma mudança no equilíbrio de adsorção e dessorção para as amostras que passaram pelo tratamento hidrotérmico em pH básico. De acordo com a classificação de isotermas IUPAC, as amostras de Nb₂O₅ G.O., pH 2 e pH 4 obtiveram isotermas com características do tipo II muito similares, com todas apresentando um ciclo de histerese do tipo H₄. Este tipo de histerese é indicativo de que a adsorção física ocorrida na superfície dos materiais se encontra entre aquela característica de materiais microporosos e mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015; DUSSAN 2008; ANFAR *et al.*, 2019).

Para as amostras de pH 6, pH 8 e pH 10 as isotermas obtidas apresentaram características de isotermas do Tipo IV, com ciclos de histerese do tipo H₃. As isotermas do tipo IV são advindas da adsorção de gases em materiais mesoporosos, contendo raio médio de poros de 2 a 60 nm, e a histerese encontrada para estas amostras é advinda da presença de agregados não rígidos de partículas em forma de placas, que impede a adsorção em valores de pressão maiores (THOMMES *et al.*, 2015; DUSSAN 2008; ANFAR *et al.*, 2019; da CONCEIÇÃO *et al.*, 2016; CUBILLOS *et al.*, 2019). Um

comparativo entre as isotermas obtidas das amostras de G.O. e pH 10 é apresentado na figura 10.

Figura 10: Isotermas de adsorção e dessorção das amostras Nb₂O₅ G.O. e Nb₂O₅ pH 10.



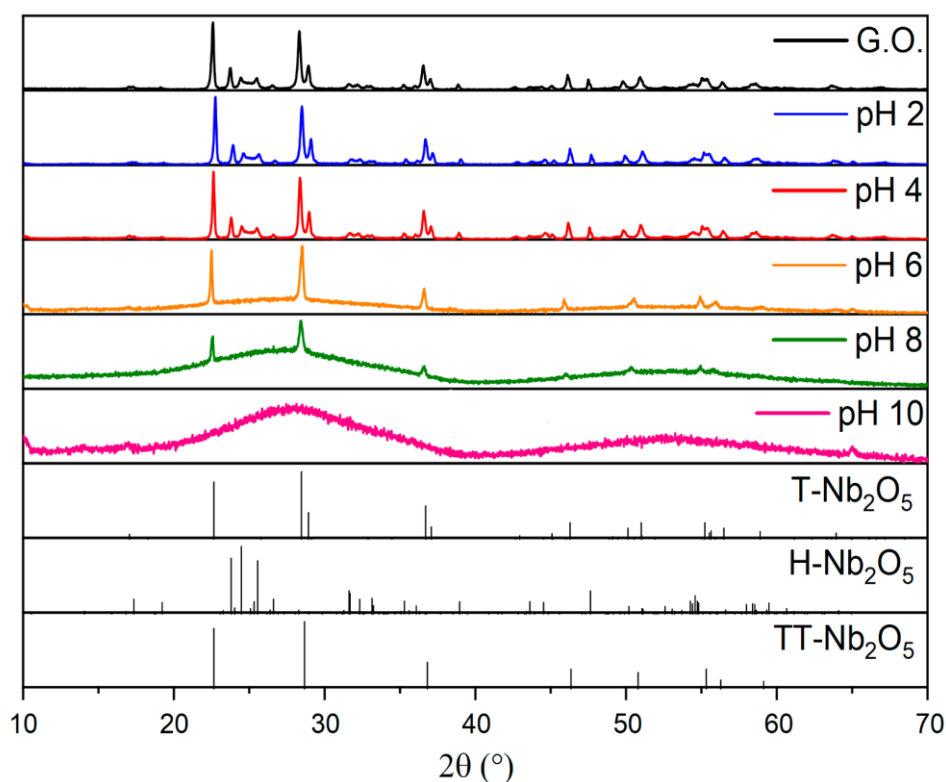
FONTE: O autor, 2022.

A Figura 11 mostra os difratogramas obtidos das amostras após seus respectivos tratamentos hidrotérmicos. Os difratogramas das amostras de Nb₂O₅ G.O., pH 2 e pH 4 correspondem a uma mistura de fases, contendo a fase Ortorrômbica (T-Nb₂O₅) e monoclinica (H-Nb₂O₅) e foram indexados com sucesso junto às fichas cristalográficas ICDD: 30-0873 e ICDD: 00-037-1468, respectivamente (NICO *et al.*, 2016; KUMARI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021). É possível perceber uma mudança de fase cristalina nas

amostras tratadas em pH 6 e pH 8, ambas correspondendo a uma estrutura pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5) (ICDD: 28-317) (NICO *et al.*, 2016; KUMARI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2016; STÖRMER *et al.*, 2006; VALENCIA-BALVIN *et al.*, 2014; BRAYNER *et al.*, 2003). A amostra tratada em pH 10 aparenta não apresentar organização estrutural à longo alcance, visto que o seu difratograma mostra apenas um pico com largura à meia altura elevada.

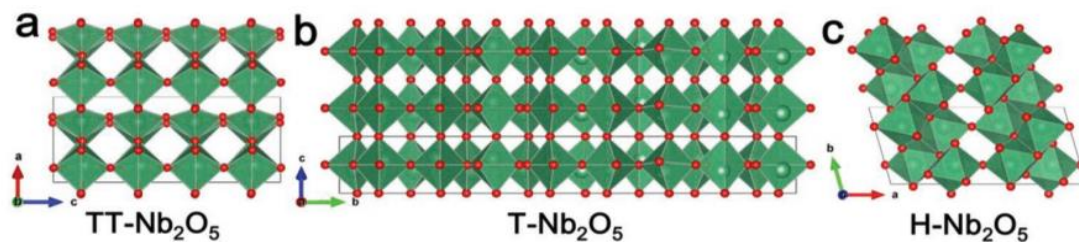
A transição para a fase TT pode ser explicada devido à maior concentração de íons OH^- existente nos tratamentos hidrotérmicos de pH 6 e 8. A fase TT pode ser interpretada como uma fase T distorcida, sendo estabilizada somente na presença de impurezas, como OH^- e Cl^- (NICO *et al.*, 2016; KUMARI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2016; STÖRMER *et al.*, 2006; VALENCIA-BALVIN *et al.*, 2014; BRAYNER *et al.*, 2003). Isso explicaria o fato da fase TT- Nb_2O_5 ser encontrada somente após os tratamentos hidrotérmicos conduzidos na presença de íons OH^- , uma vez que nestas condições esta fase pode ser formada e estabilizada de forma efetiva. A Figura 12 ilustra a disposição espacial das diferentes fases cristalinas encontradas neste trabalho.

Figura 11: Difratogramas obtidos das amostras após tratamento hidrotérmico.



FONTE: O autor, 2022.

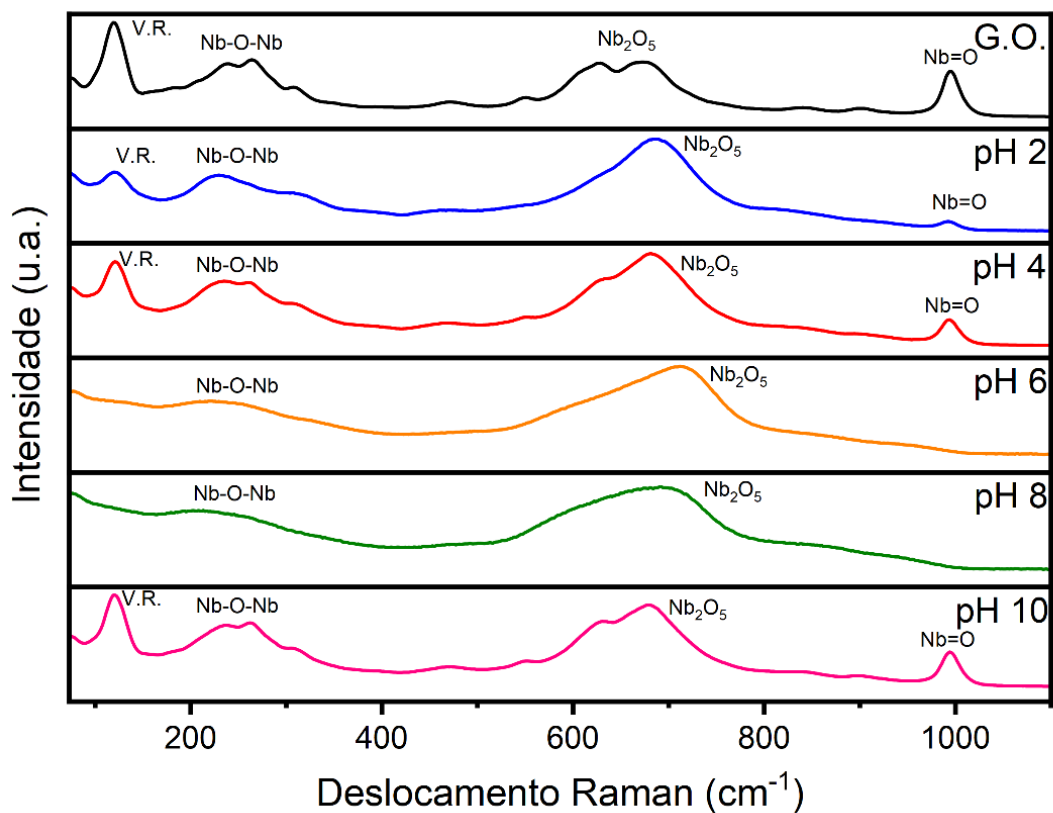
Figura 12: Disposição espacial das diferentes estruturas cristalinas de Nb_2O_5 reportadas neste trabalho; (a) TT- Nb_2O_5 , (b) T- Nb_2O_5 , (c) H- Nb_2O_5 .



FONTE: MENG *et al.*, 2019.

Os espectros Raman das amostras são apresentados na Figura 13. A partir da análise dos espectros com base em referências na literatura é possível confirmar a estrutura do Nb_2O_5 G.O. como uma mistura das fases T e H assim como a transição de fases observada nas análises de DRX (JEHNG *et al.*, 1991; FALK *et al.*, 2017; MCCONNEL *et al.*, 1976).

Figura 13: Espectros Raman das amostras de Nb_2O_5 .



FONTE: O autor, 2022.

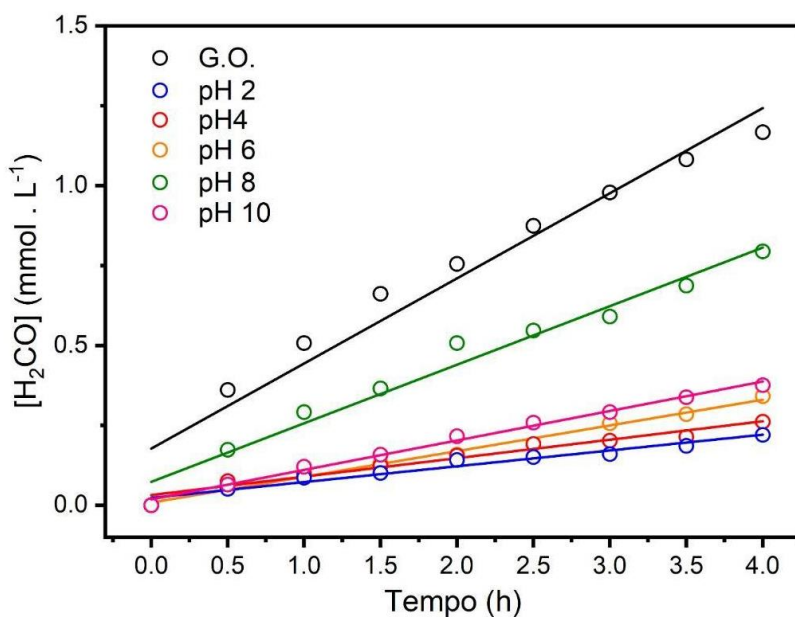
A banda mais proeminente encontrada em $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ é característica ao estiramento simétrico do poliedro de Nb_2O_5 , e se encontra presente em todas as amostras. Para espécies que contém a fase cristalina do tipo H- Nb_2O_5 é observado uma banda dupla bem definida nesta região, estando presente na amostra G.O., confirmando que a mesma possui fase monoclinica em parte de sua estrutura cristalina (JEHNG *et al.*, 1991). Para as amostras de pH 2 e pH 4 esta banda se torna uma banda única, sendo característica de amostras de Nb_2O_5 de fase T, indicando a perda de parte da fase monoclinica da amostra G.O. após os tratamentos conduzidos em pH ácido, mostrando que a estrutura de base do material também foi modificada pelo tratamento hidrotérmico nos valores de pH 2 e 4 (FALK *et al.*, 2017; MCCONNEL *et al.* 1976). Esta mesma banda nas amostras de pH 6 e 8 apresenta uma leve distorção em direção à região de 690 cm^{-1} , fato este que pode ser explicado pela transição de fases observada nas análises de DRX (Figura 8). Esta distorção na banda é atribuída ao aumento na ordem de ligação do poliedro de Nb_2O_5 , sendo característica de compostos que possuem a fase TT (JEHNG *et al.*, 1991). Na amostra amorfa de pH 10 esta banda apresenta um caráter similar, no entanto por não possuir estrutura cristalina definida, a banda apresenta características mútuas de todas as outras, uma vez que a amostra amorfa possui uma mistura não estequiométrica de poliedros levemente distorcidos de NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 (JEHNG *et al.*, 1991; FALK *et al.*, 2017; MCCONNEL *et al.*, 1976).

O conjunto de bandas observadas na região de $200\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído aos estiramentos das ligações Nb-O-Nb, e as bandas observadas abaixo de 200 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de rede (V.R.) (JEHNG *et al.*, 1991; FALK *et al.*, 2017; MCCONNEL *et al.*, 1976). Os estiramentos são observados em todas as amostras analisadas, sendo menos pronunciadas nas amostras tratadas em pH 6 e pH 8. Na região próxima a 1000 cm^{-1} é possível perceber a banda relativa aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação terminal Nb=O. Este tipo de estiramento se encontra presente nas amostras de G.O., pH 2, pH 4 e pH 10, não estando presente nas amostras de pH 6 e 8. Isso se deve ao fato de que a fase TT não apresenta este tipo de estiramento, ao passo que as fases presentes nas outras amostras apresentam (JEHNG *et al.*, 1991; MCCONNEL *et al.*, 1976).

4.2. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 14 expõe os resultados obtidos para todas as amostras, mostrando a produção de metanal ao longo da realização do experimento. A tabela 3 mostra a porcentagem de conversão de metanol assim como a velocidade de produção de metanal de cada amostra.

Figura 14: Concentração de metanal vs. tempo de irradiação de todas as amostras testadas



FONTE: O autor, 2022.

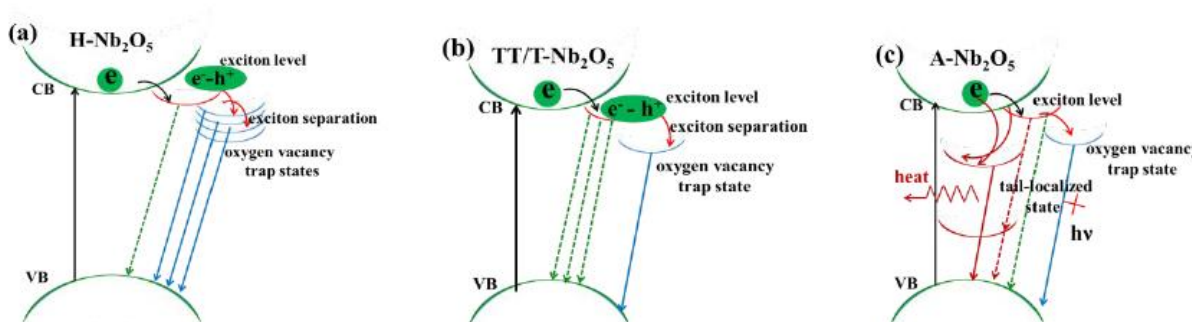
Tabela 3: Disposição das velocidades de produção de H₂CO e porcentagem de conversão de metanol cada catalisador.

Amostras	Porcentagem de conversão MeOH (%)	Velocidade de produção de H ₂ CO (mmol h ⁻¹)
G.O.	4,73	0,29
pH 2	0,89	0,06
pH 4	1,05	0,06
pH 6	1,38	0,09
pH 8	3,21	0,20
pH 10	1,52	0,09

FONTE: O autor, 2022.

Trabalhos na literatura reportam diferentes atividades fotocatalíticas para cada uma das fases encontradas neste trabalho, onde a fase H é reportada como a mais fotoativa dentre as três, uma vez que vacâncias de oxigênio presentes nesta estrutura afetam diretamente o potencial fotocatalítico do material devido a sua condutividade, transporte de cargas, potencial termoelétrico e sua absorção de luz, além de serem aceptores de carga iniciais, inibindo o processo de recombinação do par e^-/h^+ . Isso explicaria o fato da amostra de Nb₂O₅ G.O. apresentar a melhor atividade fotocatalítica durante os testes de fotodegradação de metanol (KAMIMURA *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2021; JIA *et al.*, 2020). Um esquema comparando o processo de excitação e recombinação das três fases estruturais é apresentado na figura 15. A amostra tratada em pH 8 obteve o segundo melhor desempenho fotocatalítico, provavelmente pelo número maior de hidroxilas indexadas à estrutura, derivadas do tratamento hidrotérmico em pH básico. Essas hidroxilas contribuem para a atividade fotocatalítica do material, agindo como oxidantes e diminuindo o processo de recombinação eletrônica (NICO *et al.*, 2016; KUMARI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2016; *et al.*, 2006; VALENCIA-BALVIN *et al.*, 2014; BRAYNER *et al.*, 2003).

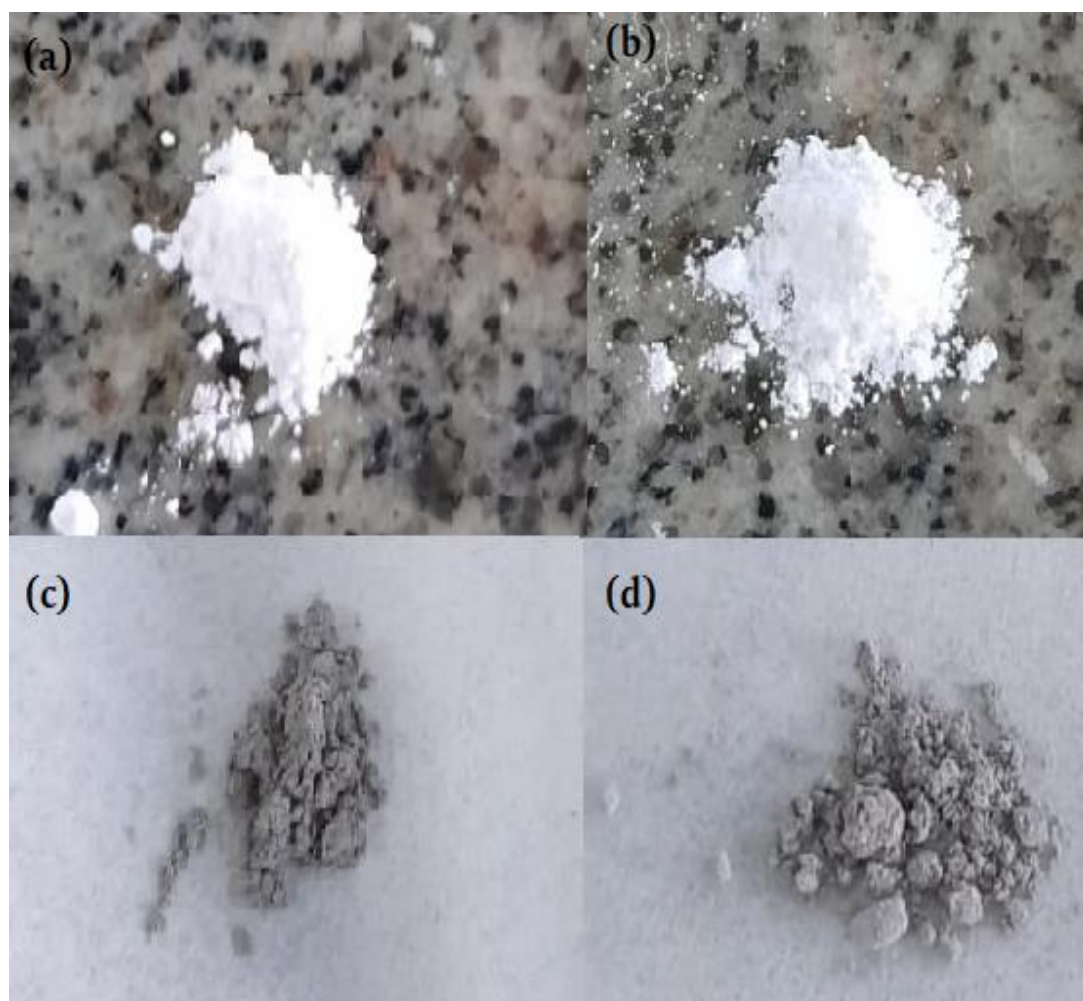
Figura 15: ilustração esquemática do processo de excitação eletrônica dos polimorfos de Nb₂O₅, induzidos por vacâncias de oxigênio e defeitos estruturais. Onde: CB: Banda de Condução; VB: Banda de Valência; A-Nb₂O₅: Nb₂O₅ amorfo.



FONTE: JIA *et al.*, 2020

Devido às suas atividades fotocatalíticas superiores, as amostras de Nb₂O₅ G.O. e pH 8 foram selecionadas para os ensaios de foto-deposição de platina e subsequente teste frente à produção de H₂ em atmosfera de argônio utilizando o metanol como reagente de sacrifício. Após o processo de deposição, as amostras obtiveram aspecto acinzentado, indicando que as partículas de platina foram fotodepositadas com sucesso (Figura 16).

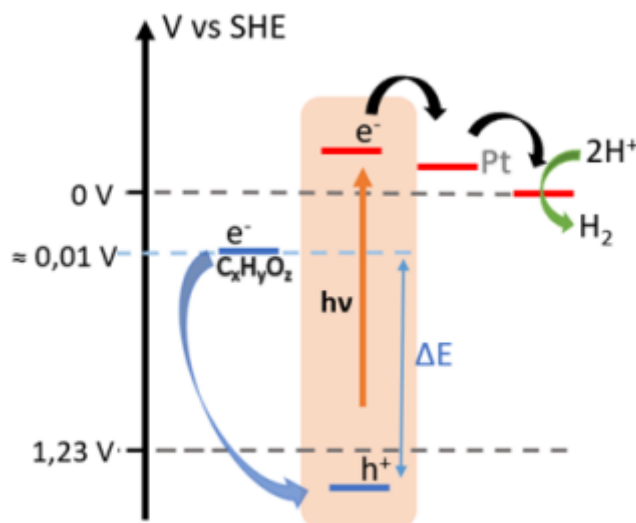
Figura 16: amostras de Nb_2O_5 antes e depois do processo de fotodeposição de platina; (a) Nb_2O_5 tratado em pH 8; (b) Nb_2O_5 G.O.; (c) Nb_2O_5 pH 8-Pt e (d) Nb_2O_5 G.O.-Pt.



FONTE: O autor, 2022.

Após a realização dos ensaios somente a amostra Nb_2O_5 pH 8-Pt foi capaz de gerar H_2 . A utilização da platina para fotogeração de H_2 na presença de um reagente de sacrifício, como o metanol, acarreta em 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. Um modelo esquemático deste processo é apresentado na Figura 17. Além disso, a platina ainda diminui a energia de ativação do processo como um todo, contribuindo ainda mais para uma geração mais efetiva de H_2 (KAMIMURA *et al.*, 2018; KAMIMURA *et al.*, 2016; YOKOYAMA *et al.*, 2011).

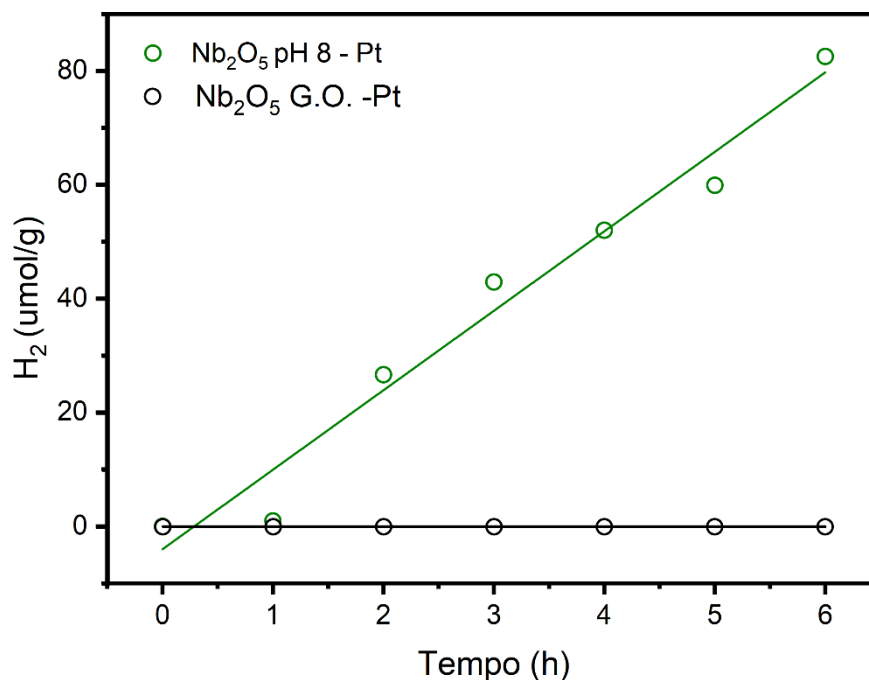
Figura 17: Esquema simplificado ilustrando a inibição do processo de recombinação de cargas na presença de um reagente de sacrifício e platina frente aos potenciais redox das reações de interesse.



FONTE: Adaptado de RAVELLI *et al.*, 2009; NASCIMENTO, Lucas Leão 2021.

Devido a isso, a amostra tratada em pH 8 foi capaz de produzir H_2 nas condições propostas. No entanto, para a amostra de Nb_2O_5 G.O. este fato não se concretizou. A fase H contida neste material apresenta transição eletrônica proibida entre os orbitais d do Nb^{5+} e Pt^+ , concomitantemente na fase T esta transição é parcialmente permitida (KAMIMURA *et al.*, 2018). Isso pode ser explicado através da Regra de Laporte, onde transições eletrônicas que conservem paridade são proibidas. Devido ao octaedro simétrico de NbO_6 presentes nestas duas fases a transição eletrônica é dificultada, impedindo a geração de H_2 (LAPORTE *et al.*, 1925; O'BRIEN *et al.*, 2021; NEWTON K., 2022). Analogamente, a fase TT apresenta significativas distorções estruturais devido às inserções dos íons OH^- , o que torna a transição permitida, fazendo com que a evolução fotocatalítica de H_2 possa ocorrer. A figura 18 mostra a evolução de H_2 ao longo do tempo de irradiação.

Figura 18: produção de H_2 em função do tempo de irradiação obtida pela amostra tratada em pH 8.



FONTE: O autor, 2022.

5. CONCLUSÕES

As amostras de Nb_2O_5 foram tratadas pelo método hidrotérmico em variados valores de pH e caracterizadas por DRX, B.E.T. e espectroscopia Raman. O tratamento hidrotérmico aprimorou consideravelmente as propriedades texturais das amostras, apresentando aumento nos valores de área superficial após o tratamento conduzido em valores de pH alcalinos. A partir da análise dos espectros de DRX e Raman foi possível confirmar as estruturas cristalinas dos materiais pós-tratamento.

A fase cristalina obtida após o tratamento foi altamente dependente do pH de suspensão, onde tratamentos realizados em maiores concentrações de íons OH^- resultaram em uma fase TT, ao passo que aqueles realizados em pH ácido mantiveram a fase T original do material.

Todas as amostras utilizadas apresentaram atividade fotocatalítica para degradação de metanol, onde as amostras G.O. e pH 8 se sobressaíram perante as outras, sendo, portanto, potenciais materiais para aplicações fotocatalíticas.

Após a fotodeposição de platina foi possível observar a produção de H_2 para a amostra tratada em pH 8, uma vez que a mesma possui transições *d-d* entre Nb^{5+} e Pt^+ mais eficientes, permitindo a evolução de H_2 no meio.

Assim, fica evidente que materiais como o Nb_2O_5 se mostram promissores na geração de energia limpa. Suas propriedades ópticas e eletrônicas e sua abundância em território nacional colocam o óxido de nióbio como um promissor fotocatalisador, fato este que, somado à melhoria das propriedades texturais e superficiais a partir da utilização do tratamento hidrotérmico ampliam a aplicabilidade deste material nesta esfera da química. Adicionalmente, a técnica de fotocatalise se mostra como um importante pilar da química verde, oferecendo alternativas limpas e sustentáveis para a geração de energia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMÁN, J. V. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 10, p. 1801-1829, 2007.

ANFAR, Zakaria et al. Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 10, p. 1043-1084, 2020.

ARMAROLI, N., BALZANI, V.; The hydrogen issue. **ChemSusChem**, v. 4, n. 1, p. 21-36, 2011.

BACH, D. et al. EELS investigations of different niobium oxide phases. **Microscopy and Microanalysis**, v. 12, n. 5, p. 416-423, 2006.

BRANDÃO, R., QUIRINO, R., MELLO, V., TAVARES, A., PERES, A., GUINHOS, F., *et al*; Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 954-966, 2009.

BRAUER, G.; Die oxyde des niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 248, n. 1, p. 1-31, 1941.

BRAYNER, R., BOZON-VERDURAZ, F.; Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.,; TELLER, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. New York: William Andrew Publishing, 2001.

CANTÃO, F., MELO, W., OLIVEIRA, L., PASSOS, A., SILVA, A.; Utilization of Sn/Nb₂O₅ composite for the removal of methylene blue. **Química Nova**, v. 33, p. 528-531, 2010.

CARDOSO, F. P., NOGUEIRA, A. E., PATRÍCIO, P. S., & OLIVEIRA, L. C.; Effect of tungsten doping on catalytic properties of niobium oxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 702-709, 2012.

CARVALHO, K., SILVA, A., OLIVEIRA, L., GONÇALVES, M., MAGRIOTIS, Z.; Nióbia sintética modificada como catalisador na oxidação de corante orgânico: utilização de H₂O₂ e O₂ atmosférico como oxidantes. **Química Nova**, v. 32, p. 1373-1377, 2009.

CAVALCANTI, R., BARROS, I., DIAS, J., DIAS, S.; Characterization of ZSM-5 modified with niobium pentoxide: the study of thiophene adsorption. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 40-50, 2013.

CHEN, Q., QIAN, Y., CHEN, Z., ZHOU, G. U. I. E. N., & ZHANG, Y. U. H. E. N. G.; Preparation of TiO₂ powders with different morphologies by an oxidation-hydrothermal combination method. **Materials Letters**, v. 22, n. 1-2, p. 77-80, 1995.

CHEN, X., YU, T., FAN, X., ZHANG, H., LI, Z., YE, J., & ZOU, Z.; Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 20, p. 8500-8506, 2007.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

Critical Materials, 2013. **RAND, National Defense Research Institute**. Disponível em: <https://www.rand.org/pubs/research_reports/RR133.html> Acesso em 16/06/2022.

Critical raw materials for the EU, 2020. **European commission**. Disponível em: <https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en> Acesso em 16/06/2022.

CUBILLOS, Jairo et al. Oxidation of geraniol using niobia modified with hydrogen peroxide. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 91, p. 106-112, 2019.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.

DA CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael V. et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416-424, 2016.

de LIMA, J. M. G.; **Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio**, Ministério de Minas e Energia, 2010. Disponível em < https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-etal-1/a-mineracao-brasileira/documentos/p11_rt20_perfil_da_mineracao_do_nixbio.pdf/view > Acesso em 14/06/2022.

EDWARDS, Peter P.; KUZNETSOV, V. L.; DAVID, William IF. Hydrogen energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 365, n. 1853, p. 1043-1056, 2007.

FABBRI, Emiliana; SCHMIDT; Thomas J. Oxygen Evolution Reaction□The Enigma in Water Electrolysis. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 9765-9774, 2018

FALK, Gilberto et al. Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p. 3271-3278, 2017.

FLORENTINO, A., CARTRAUD, P., MAGNOUX, P., GUINET, M.; Caracterização e propriedades catalíticas da zeólita HZSM5 modificada com Nióbio. **QUÍMICA NOVA**, v. 20, p. 1, 1997.

FREITAS, D.; GONZÁLEZ-MOYA, J.; SOARES, T.; SILVA, R.; OLIVEIRA, D.; MANSUR, H.; MACHADO, G.; NAVARRO, M. Enhanced Visible-Light Photoelectrochemical Conversion on TiO₂ Nanotubes with Bi₂S₃ Quantum Dots Obtained by in Situ Electrochemical Method. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 8, p. 3636-3645, 2018.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GINLEY, D.; GREEN, M.; COLLINS, E. Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt. **MRS Bulletin**, v. 33, n. 4, p. 355-364, 2008

GONÇALVES, M., OLIVEIRA, L., GUERREIRO, M.; Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, p. 518-522, 2008.

GREENWOOD, N., EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**. Elsevier, 2012.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69- 96, 1995.

IBRAHIM, N.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J. Biofuel from biomass via photoelectrochemical reactions: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 259, n., p. 33- 42, 2014.

IKEDA, S.; SUGIYAMA, N.; MURAKAMI, S.-Y.; KOMINAMI, H.; KERA, Y.; NOGUCHI, H.; UOSAKI, K.; TORIMOTO, T.; OHTANI, B. Quantitative analysis of defective sites in titanium(IV) oxide photocatalyst powders. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 4, p. 778-783, 2003.

JEHNG, Jih Mirn; WACHS, Israel E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991.

JIA, Yongfang et al. Theoretical and experimental study on exciton properties of TT-, T-, and H-Nb₂O₅. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 28, p. 15066-15075, 2020.

JONSON, J. E. Impact of excess NO_x emissions from diesel cars on air quality, public health and eutrophication in Europe. *Environmental Research Letters*, Março 2017.

KAMIMURA, Sunao et al. Fabrication of a porous ZnRh₂O₄ photocathode for photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation and a significant effect of surface modification by ZnO necking treatment. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 16, p. 6116-6123, 2016.

KAMIMURA, Sunao et al. Solar-driven H₂ evolution over CuNb₂O₆: Effect of two polymorphs (monoclinic and orthorhombic) on optical property and photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 263-271, 2018.

KAWAI, T.; SAKATA, T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v., n. 15, p. 694-695, 1980.

KENNEDY, J.; HAYWARD, J.; DAVIES, P. R.; BOWKER, M. Hydrogen production by the photoreforming of methanol and the photocatalytic water–gas shift reaction. *Journal of Physics: Energy*, v. 3, n. 2, p. 024007, 2021.

Key World Energy Statistics 2020. **IEA**, 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021/supply#oil>>. Acesso em: 14/05/2022.

KIM, J.; HANSORA, D.; SHARMA, P.; JANG, J.; LEE, J. Toward practical solar hydrogen production—an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 7, p. 1908-1971, 2019.

KONDARIDES, D.; DASKALAKI, V.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1, p. 26-32, 2008.

KONTOS, A. I., ARABATZIS, I. M., TSOUKLERIS, D. S., KONTOS, A. G., BERNARD, M. C., PETRAKIS, D. E., & FALARAS, P.; Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO₂. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 275-281, 2005.

KUMARI, Neha 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, p. 110408, 2020.

LAPORTE, Otto; MEGGERS, William F. Some rules of spectral structure. **JOSA**, v. 11, n. 5, p. 459-463, 1925.

LI, Q.; LIU, Y.; GUO, S.; ZHOU, H. Solar energy storage in the rechargeable batteries. *Nano Today*, v. 16, p. 46-60, 2017.

LI, Tongtong et al. A niobium oxide with a shear structure and planar defects for high-power lithium ion batteries. ***Energy & Environmental Science***, v. 15, n. 1, p. 254-264, 2022.

LI, Y., LIU, J., CHEN, Y., ZHANG, X., WANG, X., WANG, F., WANG, C.;. Oxygen vacancy induced strong anisotropy of the thermoelectric properties of strontium barium niobate. ***Computational Materials Science***, v. 155, p. 393-399, 2018.

LI, Z.; IVANENKO, A.; MENG, X.; ZHANG, Z. Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors. *Journal of Hazardous materials*, v. 380, n., p. 120822, 2019.

LINSEBIGLER, A., LU, G., YATES JR, J.; Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. ***Chemical reviews***, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LOPES, O.; MENDONÇA, V.; SILVA, F.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. ***Química Nova***, v. 38, p. 106-117, 2015.

LUBITZ, W., TUMAS, W.; Hydrogen: an overview. ***Chemical reviews***, v. 107, n. 10, p. 3900-3903, 2007.

MARANHÃO, S., TORRESI, R.; Filmes de óxidos anódicos de nióbio: efeito eletrocromico e cinética da reação de eletro-intercalação. ***Química Nova***, v. 21, p. 284-288, 1998.

MARTINS, Nailma J. et al. MATERIAIS LAMELARES DE TI APLICADOS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS. ***Química Nova***, v. 45, p. 594-607, 2022.

MCCONNELL, A. Ann; ADERSON, J. S.; RAO, C. N. R. Raman spectra of niobium oxides. ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy***, v. 32, n. 5, p. 1067-1076, 1976.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MENG, Jiashen et al. Identification of phase control of carbon-confined Nb₂O₅ nanoparticles toward high-performance lithium storage. ***Advanced Energy Materials***, v. 9, n. 18, p. 1802695, 2019.

MOON, H., JANG, H., KIM, J., PARK, H., YOON, S.; A route to high sensitivity and rapid response Nb₂O₅-based gas sensors: TiO₂ doping, surface embossing, and voltage optimization. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, v. 153, n. 1, p. 37-43, 2011.

NASCIMENTO, Lucas Leão. Foto(eleto)reforma do glicerol empregando filmes de Bi₂WO₆ como fotoanodos seletivos. 2021. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

NASH, Tiffany. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. **Biochemical journal**, v. 55, n. 3, p. 416, 1953.

NAVROTSKY, A. Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles. *PNAS*, v. 101, n. 33, p. 12096–12101, 2004.

NEWTON, Kathryn A. 2022. Derivation of Laporte Rule. Disponível em <<https://chem.libretexts.org/@go/page/1762>> acesso em 23/08/2022.

NI, M.; LEUNG, M.; LEUNG, D.. SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401-425, 2007.

NICO C., Soares M., Rodrigues J., Matos M., Monteiro R., Graça M., et al.; Sintered NbO powders for electronic device applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p.4879–4886, 2011.

NICO, C., MONTEIRO, T., GRAÇA, M.; Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016. Nióbio, 2021. **CBMM**. Disponível em: <<https://cbmm.com/pt/Niobio>> Acesso em 16/06/2022.

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

NOWAK, I., ZIOLEK, M.; Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

NOWOTNY, M. K.; SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO₂-Based Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 14, p. 5275-5300, 2008.

NUNES, B. N.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T. Photoinduced H₂ Evolution by Hexaniobate Sheets Grafted with Metal Ions: The Fate of Photogenerated Carriers. *ACS Applied Energy Materials*, v. 4, n. 4, p. 3681-3692, 2021.

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

O'BRIEN, Julie J.; O'BRIEN, James F. The Laporte selection rule in electronic absorption spectroscopy. **Journal of College Science Teaching**, v. 29, n. 2, p. 138, 1999.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001.

OLEKSIK, M. D.; RIMER, J. D. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents : factors governing crystal selection and polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 1-49, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A., GONÇALVES, M., GUERREIRO, M. C., RAMALHO, T. C., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C., SAPAG, K.; A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, n. 1, p. 117-124, 2007.

OSTWALD, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, vol. 2, parte 1. Leipzig, Alemanha, 1896.

OSTWALD, Wilhelm. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, v. 22, n. 1, p. 289-330, 1897.

PAI, Y., FANG, S.; Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ photocatalysts with CuO, NiO and Pt cocatalyst for hydrogen production by light-induced water splitting. *Journal of power sources*, v. 230, p. 321-326, 2013.

PATSOURA, A.; KONDARIDES, D.; VERYKIOS, X. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, v. 124, n. 3-4, p. 94-102, 2007.

PRADO, A., BOLZON, L. PEDROSO, C., MOURA, A., COSTA, L.; Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied catalysis B: environmental*, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, 2008.

RANI RA., Zoolfakar AS., O'Mullane AP., Austin MW., Kalantar-Zadeh K.; 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, 2014.

RAVELLI, D.; DONDI, D.; FAGNONI, M.; ALBINI, A. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 7, p. 1999-2011, 2009.

"Renewable Power". IEA 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/renewable-power>. Acesso em 10/05/2022.

REZNICHENKO LA., Akhnazarova VV., Shilkina LA., Razumovskaya ON., Dudkina SI.; Invar effect in n-Nb₂O₅, aht-Nb₂O₅, and LNb₂O₅. *Crystallography Reports*, v. 54, n. 3, p. 483-491, 2009.

RHODES, C. Solar energy: principles and possibilities. *Science Progress* v. 93, n. 1, p. 37-112, 2010.

RITCHIE, Hannah , ROSER, Max, ROSADO, Pablo. “Energy Mix”. **OurWorldInData**, 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/energy-mix#citation>. Acesso em 03/03/2022.

RODRIGUES, L., SILVA, M. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, p. 1206-1211, 2009.

SALIBA SILVA, ADONIS M.; Hidrogênio nuclear-possibilidade para o Brasil. 2009.

SCHÄFER, H., Gruehn, R., Schulte, F.; The modifications of niobium pentoxide. **Angewandte Chemie, International Edition** v. 5, n. 1, p. 40-52. 1966.

SCHMITZ, Thaís. Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento. 2019.

SCHNEIDER, Jenny et al. (Ed.). **Photocatalysis: fundamentals and perspectives**. Royal Society of Chemistry, 2016.

SERPONE, N.; EMELINE, A. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **International journal of photoenergy**, v. 4, n. 3, p. 91-131, 2002.

SHI, W., SONG, S., ZHANG, H.; Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5714-5743, 2013.

SIVULA, K.; VAN DE KROL, R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, v. 1, n., p. 15010, 2016.

SMIL, V. **Energy Transitions: Global and National Perspectives**. 2ª edição. Canadá: Praeger, 5 de dezembro de 2016;

Soares M., Leite S., Nico C., Peres M., Fernandes A., Graça MPF., et al. Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 4, p. 501-506, 2011.

TABOADA, E.; ANGURELL, I.; LLORCA, J. Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol–water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂. *Journal of Catalysis*, v. 309, n., p. 460-467, 2014.

TANABE, K.; Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 1990.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. DUSSAN 2008

TRAN, T. H.; NOSAKA, A. Y.; NOSAKA, Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of amino acids in TiO₂ photocatalytic systems. *J Phys Chem B*, v. 110, n. 50, p. 25525-25531, 2006.

VALENCIA-BALVÍN, C. et al. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational materials science**, v. 81, p. 133-140, 2014.

VIEIRA, F. F. et al. Solar photo catalysis: applications and current tendencies. 1999.

WANG, C., YING, J.; Sol– gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. **Chemistry of materials**, v. 11, n. 11, p. 3113-3120, 1999.

Web Of Science: base de dados. Disponível em: < <https://www-periodicos-capes-gov-br.ez34.periodicos.capes.gov.br/index.php?>> Acesso em 10/05/2022.

“World Energy & Climate Statistics – Yearbook 2021”. Enerdata 2021. Disponível em: <https://yearbook.enerdata.net/renewables/renewable-in-electricity-production-share.html>. Acesso em 14/05/2022.

WU, M., LONG, J., WANG, G., HUANG, A., LUO, Y., FENG, S., & XU, R.; Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate from barium hydroxide and titanium dioxide under moderate conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 11, p. 3254-3256, 1999.

YAO, D., RANI, R., O’MULLANE, A., KALANTAR-ZADEH, K., OU, J; High performance electrochromic devices based on anodized nanoporous Nb₂O₅. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 1, p. 476-481, 2014.

YASUDA, Masahide; MATSUMOTO, Tomoko; YAMASHITA, Toshiaki. Glycerol as a Superior Electron Source in Sacrificial H₂ Production over TiO₂ Photocatalyst. In: **Glycerine Production and Transformation-An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy**. IntechOpen, 2019.

YIN, H., WADA, Y., KITAMURA, T., KAMBE, S., MURASAWA, S., MORI, H., *et al.*; Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 1694-1703, 2001.

YOKOYAMA, Daisuke et al. H₂ evolution from water on modified Cu₂ZnSnS₄ photoelectrode under solar light. **Applied physics express**, v. 3, n. 10, p. 101202, 2010.

YU, J., YU, H., CHENG, B., ZHOU, M., & ZHAO, X.; Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, n. 1-2, p. 112-118, 2006.

ZHAO, J.; SHI, R.; LI, Z.; ZHOU, C.; ZHANG, T. How to make use of methanol in green catalytic hydrogen production? *Nano Select*, v. 1, n. 1, p. 12-29, 2020.

ZHOU, Yuanyuan et al. Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 6, p. 1363-1368, 2008.

ZIOLEK, M.; Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, 2003.