

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ROBERTA RESENDE MACIEL DA SILVA

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> NA SÍNTESE DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> COM  
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL**

SÃO CARLOS - SP  
2019

ROBERTA RESENDE MACIEL DA SILVA

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> NA SÍNTESE DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> COM  
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Luís A. M. Ruotolo**

SÃO CARLOS - SP  
2019

## AGRADECIMENTOS

À Deus, aos meus pais e a minha família pelo amor incondicional. De um modo especial, agradeço à minha mãe por todas as orações e pelo exemplo de persistência e força que é em minha vida.

Aos professores Luís Augusto Martins Ruotolo e Francisco Guilherme Esteves Nogueira pelos ensinamentos compartilhados, disponibilidade e pelo apoio para a concretização deste trabalho.

À todos os amigos que fiz durante minha jornada acadêmica, especialmente aos amigos do LATEA, pelo companheirismo e pelos momentos de alegria.

À Embrapa Instrumentação (pesquisadoras Jéssica A. de Oliveira e Juliana V. Freitas), ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (Prof. Renato V. Gonçalves) e ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar (pesquisador Pablo S. Lemos) pelas análises realizadas.

Aos professores Elaine Cristina Paris, Juliana Arriel Torres, João Henrique Lopes e Francisco Guilherme Esteves Nogueira pela participação nas bancas de qualificação e defesa deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar pela infraestrutura e ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

## RESUMO

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia que pode ser utilizada para o tratamento de águas residuárias e um dos aspectos interessantes dessa técnica é a possibilidade da utilização de luz visível (solar) para a ativação do fotocatalisador. No entanto, as propriedades fotocatalíticas dos materiais comumente utilizados no processo ainda precisam ser otimizadas para que eles possam ser sensíveis a esse tipo de radiação. A fim de superar essa limitação, esse trabalho descreve um método novo e versátil para obter fotocatalisadores ativos sob luz visível utilizando a combinação do método dos peróxidos oxidantes (*oxidant peroxo method* – OPM) e do tratamento hidrotérmico, que permite a síntese em uma única etapa do óxido peroxo-nióbio. A habilidade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de formar as espécies reativas de oxigênio (peroxo e superoxo) através do método OPM foi investigada avaliando-se o efeito da razão molar  $1\text{Nb}/n\text{H}_2\text{O}_2$  ( $n$ : 2, 5, 10 e 12) utilizada no meio de síntese durante o preparo dos fotocatalisadores. As propriedades estruturais e superficiais dos materiais sintetizados foram caracterizadas por DRX, espectroscopia Raman, MET, adsorção de  $\text{N}_2$ , FTIR, XPS e DRS UV-vis, e a atividade fotocatalítica foi avaliada através da oxidação do ácido cafeico, um composto fenólico tóxico e recalcitrante presente nos efluentes de indústrias de vinho e processamento de café. Os resultados revelaram um aumento da fotoatividade dos materiais quando utiliza-se razões molares de  $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$  maiores do que 1:2 devido à maior quantidade de espécies reativas de oxigênio formadas na superfície da nióbia, sugerindo que os grupos peroxo possibilitaram a ativação do fotocatalisador sob luz visível e os ânions superoxo contribuíram para o aumento da eficiência fotocatalítica. Além do teor de peróxido de hidrogênio, a pressão autógena desenvolvida durante a reação hidrotérmica foi fundamental para a formação dessas espécies, uma vez que o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio de síntese causou um aumento significativo da pressão autógena.

**Palavras-chave:** Pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), espécies reativas de oxigênio, grupos peroxo, fotocatalise heterogênea, luz visível, compostos orgânicos.

## ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is a technology that can be used for the treatment of wastewater and one of the interesting aspects of this technique is the possibility of using visible light (solar) to activate the photocatalyst. However, the photocatalytic properties of the materials typically used in the process still need to be optimized so that they can be sensitive to this type of radiation. To overcome this limitation, this work describes a new and versatile method to obtain a visible-light-harvesting photocatalysts based on the peroxo-niobium oxide synthesized by the oxidant peroxo method (OPM) and crystallized under hydrothermal conditions in a one-step approach. The ability of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  to form reactive oxygen species (peroxo and superoxo) using the OPM method was investigated in respect to the  $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$  molar ratio (1:2, 1:5, 1:10 and 1:12) used in the synthesis medium during the preparation of photocatalysts. The structural and surface properties of the synthesized materials were characterized by XRD, Raman spectroscopy, TEM,  $\text{N}_2$  adsorption, FTIR, XPS and UV-Vis DRS. The photocatalytic activity was evaluated by monitoring the oxidation of caffeic acid (CA), a toxic and recalcitrant phenolic compound present in the effluents of winemaking and coffee processing. The results revealed an increase in the photoactivity of the materials when using  $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$  molar ratios greater than 1:2 due to the higher amount of reactive oxygen species formed on the niobia surface. The peroxo groups allowed the activation of the photocatalyst under visible light and superoxo anions contributed to increase the photocatalytic efficiency. In addition to the hydrogen peroxide content, the autogenous pressure developed during the hydrothermal reaction was essential for the formation of these species, since the increase of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration in the synthesis medium caused a significant increase of the autogenous pressure.

**Keywords:** Niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hydrothermal pressure, heterogeneous photocatalysis, visible light, phenolic compounds, caffeic acid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor .....	14
Figura 2 – Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e de condução do TiO <sub>2</sub> e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	15
Figura 3 – Mecanismo de fotosensitização do corante Rodamina B .....	17
Figura 4 – Mecanismo de fotocatalise do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : hv <sub>1</sub> (partícula pura) e hv <sub>2</sub> (partícula dopada com não metais) .....	18
Figura 5 – Modificação superficial da nióbia após o tratamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	18
Figura 8 – Esquema ilustrativo do processo de síntese das nanopartículas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pelo método OPM .....	22
Figura 9 – Esquema da preparação das nanopartículas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> pelo método MPO sob condições hidrotérmicas .....	24
Figura 10 – Sistema de agitação orbital com lâmpadas UV e LEDs (radiação visível) utilizado para os ensaios de fotodegradação .....	27
Figura 11 – Imagem dos fotocatalizadores sintetizados .....	28
Figura 12 – Difratogramas de raios X dos materiais Nb <sub>2</sub> H, Nb <sub>5</sub> H, Nb <sub>10</sub> H e Nb <sub>12</sub> H .....	29
Figura 13 – Espectros Raman dos materiais Nb <sub>2</sub> H, Nb <sub>5</sub> H, Nb <sub>10</sub> H e Nb <sub>12</sub> H .....	30
Figura 14 – Imagens de MET dos materiais Nb <sub>2</sub> H, Nb <sub>5</sub> H, Nb <sub>10</sub> H e Nb <sub>12</sub> H .....	31
Figura 15 – Espectros FTIR dos materiais Nb <sub>2</sub> H, Nb <sub>5</sub> H, Nb <sub>10</sub> H e Nb <sub>12</sub> H .....	33
Figura 16 – Espectros XPS na região Nb 3d para as amostras Nb <sub>2</sub> H e Nb <sub>10</sub> H. ....	34
Figura 17 – Espectros XPS na região O 1s para as amostras Nb <sub>2</sub> H e Nb <sub>10</sub> H .....	35
Figura 18 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ obtido a partir dos dados de DRS UV- Vis dos materiais Nb <sub>2</sub> H (a), Nb <sub>5</sub> H (b), Nb <sub>10</sub> H (c) e Nb <sub>12</sub> H (d) .....	37
Figura 19 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $\lambda$ obtidos a partir dos dados de DRS UV-Vis dos materiais Nb <sub>2</sub> H, Nb <sub>5</sub> H, Nb <sub>10</sub> H e Nb <sub>12</sub> H .....	38
Figura 20 – Concentração de ácido cafeico em função do tempo para a fotooxidação de uma solução de AC (10 mL, 10 mg L <sup>-1</sup> ) sob luz visível utilizando o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (10 mg) .....	39
Figura 21 – $(1/C - 1/C_0)$ em função do tempo para a reação de fotodegradação do ácido cafeico. As retas representam as regressões lineares .....	41
Figura 22 – Concentração normalizada de ácido cafeico em função do tempo para a fotooxidação de uma solução de AC (10 mL, 10 mg L <sup>-1</sup> ) sob luz visível e ultravioleta utilizando o fotocatalisador Nb <sub>10</sub> H (10 mg) .....	42
Figura 23 – Ciclos de reuso dos fotocatalisadores Nb <sub>5</sub> H e Nb <sub>10</sub> H .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fotocatalisadores obtidos e suas especificações de síntese .....	23
Tabela 2 - Área superficial específica (ASE), volume total de poros ( $V_T$ ) e diâmetro médio de poro (D) dos fotocatalisadores Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H.....	32
Tabela 3 – Valores de energia de ligação (EL) e teor de espécies de oxigênio (TEO) presentes nas amostras Nb2H e Nb10H .....	36
Tabela 4 – Constantes cinéticas de pseudo-segunda ordem para a fotodegradação do ácido cafeico sob luz visível utilizando Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cafeico
AM	Azul de metileno
ASE	Área superficial específica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa
DRX	Difratometria de raios X
EL	Energia de ligação
ERO's	Espécies reativas de oxigênio
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MPO	Método dos Peróxidos Oxidantes
OIC	Organização Internacional do Café
OPM	Oxidant peroxo method
RhB	Rodamina B
SC	Semicondutor
TEO	Teor de espécies de oxigênio
USDA	United States Department of Agriculture
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	13
<b>2.1</b>	<b>Fundamentos teóricos da fotocatalise heterogênea</b>	13
<b>2</b>	<b>O semicondutor pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>	15
<b>2.1</b>	<b>Estratégias em fotocatalise para o aproveitamento de energia solar utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	16
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	21
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	22
<b>4.1</b>	<b>Síntese dos fotocatalisadores</b>	22
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos materiais</b>	24
4.2.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	24
4.2.2	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	24
4.2.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	25
4.2.4	<i>Adsorção/dessorção de nitrogênio</i>	25
4.2.5	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	25
4.2.6	<i>Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)</i>	25
4.2.7	<i>Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)</i>	26
<b>4.3</b>	<b>Testes fotocatalíticos</b>	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	28
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos materiais</b>	28
5.1.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	29
5.1.2	<i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	30
5.1.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	30
5.1.4	<i>Adsorção/dessorção de nitrogênio</i>	32
5.1.5	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	32
5.1.6	<i>Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)</i>	34
5.1.7	<i>Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)</i>	36
<b>6</b>	<b>Testes fotocatalíticos</b>	38
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	44
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	45

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos séculos, com a intensificação do crescimento populacional vinculado à desenfreada industrialização, grandes volumes de água estão sendo utilizados pelas indústrias, na agricultura e para o abastecimento público. O resultado final destas atividades vem provocando uma crescente escassez dos recursos naturais e o aumento nos índices de poluição dos rios, lagos e represas, reduzindo drasticamente o potencial de conservação desses sistemas aquáticos (NETO, 2002).

Esse desequilíbrio ambiental gerado, resultou no surgimento de inúmeros estudos na área de tratamento de efluentes na fase aquosa, possibilitando o desenvolvimento e aperfeiçoamento de diversas técnicas com a finalidade de tratar e minimizar a poluição nos corpos d'água receptores. Dentre os vários tipos de poluentes que degradam a qualidade dos ambientes aquáticos, os compostos fenólicos possuem destaque, pois são substâncias químicas que possuem caráter tóxico e não-biodegradável (TORRES *et al.*, 2016).

Entre as tecnologias mais promissoras para o tratamento de águas residuárias estão aquelas envolvendo Processos Oxidativos Avançados, como a fotocatalise heterogênea, cujo princípio de funcionamento é baseado na geração de radicais livres reativos, tais como os radicais hidroxilas e os ânions superoxo ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) capazes de oxidar e mineralizar os compostos orgânicos (MOURÃO *et al.*, 2009). Diferentemente da maioria dos sistemas físicos, químicos e biológicos tradicionais que sofrem limitações como formação de lodo, reação lenta, formação de produtos secundários ou apenas transferem o contaminante de fase sem que ele seja de fato destruído, a fotocatalise tem como vantagens a utilização de poucos produtos químicos, facilidade de implementação e bom custo-benefício do processo industrial (ASHRAF; HUSAIN, 2010; GAYA *et al.*, 2010).

A degradação fotocatalítica é conseguida utilizando-se um fotocatalisador (um semicondutor) e uma fonte de radiação. Nos últimos anos, materiais de nióbio vêm sendo largamente utilizados em importantes processos químicos, tais como, esterificação (BASSAN *et al.*, 2013), desidratação (CHAI *et al.*, 2007), oxidação (CHAGAS *et al.*, 2013), acetilação (SOUZA *et al.*, 2015), entre outros. No âmbito da fotocatalise heterogênea, resultados promissores utilizando o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foram reportados (LOPES; PARIS; RIBEIRO; 2014; PRADO; OLIVEIRA, 2016; ZHAO *et al.*, 2012). No entanto, devido a seu grande band gap ( $E_g = 3,1 - 4,0 \text{ eV}$ ), o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não é fotoativo sob luz visível, limitando dessa maneira seu uso em aplicações solares.

Estratégias para melhorar a performance fotocatalítica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sob luz visível incluem a dopagem com não metais (C, N, F, P, S) (FERRARI-LIMA *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2014) e a fotosensitização (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Além disso, estudos têm mostrado que a atividade fotocatalítica do pentóxido de nióbio sob luz visível também é promovida por grupos superficiais, conhecidos como complexos peroxo-nióbio, formados a partir do tratamento da superfície da nióbia com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (ESTEVES *et al.*, 2008; OLIVEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015). Geralmente, a fim de obter o óxido peroxo-nióbio, inicialmente o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é preparado por algum método de síntese como, por exemplo, a precipitação, e depois tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fim de gerar espécies reativas de oxigênio (ERO's) em sua superfície. (CARVALHO, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Diferentemente, neste trabalho é apresentado um método inovador para obtenção de fotocatalisadores ativos sob luz visível utilizando uma técnica simples e econômica na qual o óxido peroxo-nióbio é obtido pelo método dos peróxidos oxidantes (OPM) sob condições hidrotérmicas, em que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é sintetizado e tem sua superfície tratada com  $\text{H}_2\text{O}_2$  simultaneamente em um processo de etapa única. Além disso, o notável efeito da pressão hidrotérmica no procedimento de síntese é reportado pela primeira vez na literatura, sendo esse um parâmetro crucial para determinar as propriedades fotocatalíticas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Vale ressaltar que, apesar de sínteses similares (OPM + tratamento hidrotérmico) já terem sido reportadas por outros autores (LEITE *et al.* 2006; LOPES; PARIS; RIBEIRO; 2014), nesses casos, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtido não apresentou as espécies reativas de oxigênio (peroxo e superoxo) em sua superfície após a síntese.

Dessa maneira, o método proposto para a obtenção do óxido peroxo-nióbio pode ser considerado ambientalmente amigável, consome menos reagentes químicos, evita o processo trabalhoso de síntese em várias etapas e possibilita a geração dos grupos peroxo na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , tornando-o ativo quando irradiado com luz visível. Aliado as características do processo de síntese, tem-se o fato que o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo (VASCONCELOS, 2019). Portanto, o tratamento fotocatalítico solar utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se apresenta como uma potencial tecnologia de baixo custo para o tratamento de efluentes provenientes de diversas atividades industriais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fundamentos teóricos da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise, catalise sob radiações de luz (natural ou artificial), foi inicialmente relatada por Fujishima e Honda (1972), em um trabalho pioneiro onde os autores observaram que uma suspensão de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em  $\text{H}_2\text{O}$ , quando irradiada em uma célula eletroquímica, promovia a decomposição da água em oxigênio e hidrogênio. Esse método abriu a possibilidade de conversão de energia solar em produtos de interesse utilizando semicondutores e, desde então, diversas pesquisas foram desenvolvidas na busca do entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e, posteriormente, de compostos orgânicos. Os primeiros relatos de fotoativação de  $\text{TiO}_2$  em aplicações ambientais partiram de Frank e Bard (1977) para a decomposição de cianeto em água. Alguns anos depois, outros autores reportaram a completa mineralização de compostos orgânicos clorados durante a iluminação de uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  em meio aquoso (HSIAO; LEE; OLLIS, 1983; PRUDEN; OLLIS, 1983).

A estrutura eletrônica de um semicondutor (SC), tal como o  $\text{TiO}_2$ , é composta por uma banda de valência ocupada (BV) e uma banda de condução vazia (BC), sendo as mesmas separadas por uma região onde não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados, denominada *band gap* (JONES; ATKINS, 2006). O processo de degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea ocorre utilizando um semicondutor e uma fonte de radiação. No momento em que se incide luz sobre a superfície do fotocatalisador, a absorção de fótons com energia igual ou superior a energia de *band gap* estimula a separação de cargas e a excitação de elétrons ( $e^-$ ) da BV para BC, gerando, concomitantemente, uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (Equação 1).



Como ilustrado na Figura 1, o par elétron/lacuna gerado migra para a superfície do fotocatalisador onde os portadores de carga ( $e^-$  e  $h^+$ ) participam de reações de oxirredução. As lacunas ( $h^+$ ) são poderosos agentes oxidantes e possuem potencial suficiente positivo para gerar radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 2-3).

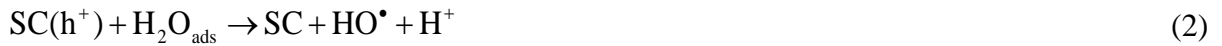
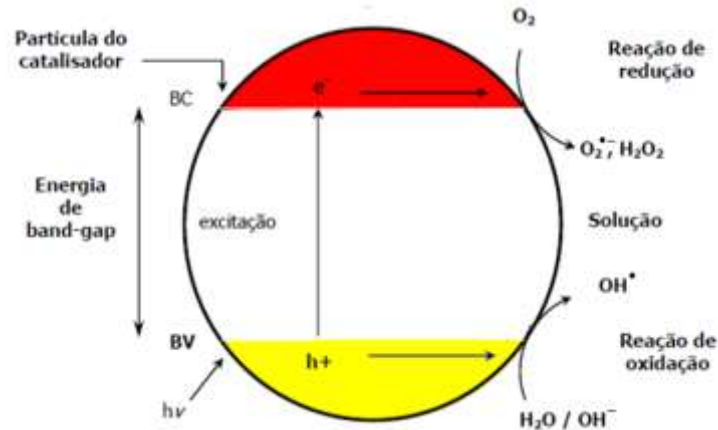


Figura 1 – Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor



Fonte: Adaptado de SURI *et al.*, 1993.

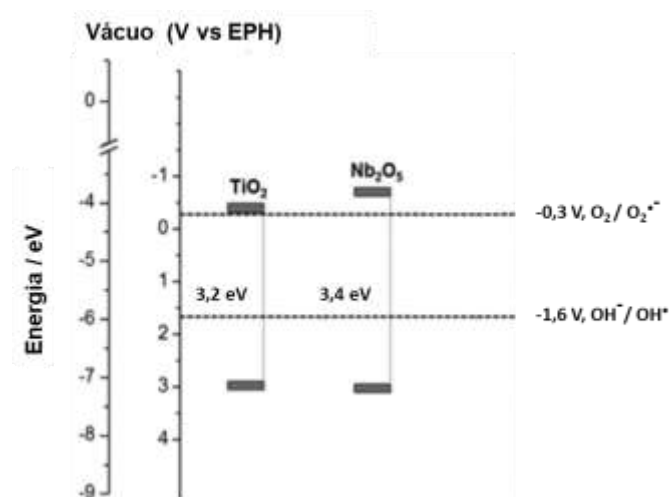
Os radicais hidroxila altamente reativos reagem com as espécies orgânicas presentes no meio, oxidando-as a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (MOURÃO *et al.*, 2009). Além disso, estudos têm demonstrado que o mecanismo de degradação fotocatalítica não se dá exclusivamente por meio do radical hidroxila, mas também por outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ( $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), formadas pela captura de elétrons foto gerados, conforme descrito nas Equações 4 e 5 (LU; LINSEBIGLER; YATES, 1995; WONG *et al.*, 1995).



Diversos semicondutores têm sido estudados quanto às suas aplicações como fotocatalisadores heterogêneos na degradação de contaminantes orgânicos, sendo o  $\text{TiO}_2$  o que tem apresentado os melhores resultados devido às suas propriedades fotocatalíticas, tais como, elevada área superficial específica (MORO; LANSARIN; BAGNARA, 2012), fotoestabilidade, baixa toxicidade (NAKATA; FUJISHIMA, 2012) e custo relativamente baixo. Entretanto, alguns outros semicondutores como, por exemplo, o pentóxido de nióbio, apresentam propriedades semelhantes. O diagrama apresentado na Figura 2 mostra os valores de energia de

*band gap* e os potenciais redox das bandas de valência e condução para o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A proximidade nos valores relativos de energia das bandas de valência e condução entre ambos os semicondutores evidencia a possibilidade de utilização do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em fotocatalise heterogênea, indicando que este óxido é capaz de promover as reações de oxirredução pertinentes ao processo fotocatalítico (LOPES *et al.*, 2015). Além disso, vale ressaltar que o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e suas reservas somam 842,4 milhões de toneladas. Por isso, é interessante que estudos sejam direcionados no sentido da geração de aplicações tecnológicas que agreguem valor a esse metal e seus componentes (VASCONCELOS, 2019).

Figura 2 – Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e de condução do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: Adaptado de LOPES *et al.*, 2015.

## 2.2 O semicondutor pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), também conhecido como nióbia, caracteriza-se como um sólido de coloração branca, estável em ar e insolúvel em água. Apresenta em sua estrutura sítios ácidos de Bronsted e Lewis, que garantem ao material uma elevada acidez, e também características anfóteras (ZIOLEK; NOVAK, 1999). Devido ao polimorfismo encontrado no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o óxido pode ocorrer no estado amorfo ou assumir diferentes fases cristalinas, sendo as fases pseudohexagonal (TT), ortorrômbica (T) e monoclinica (H) as mais comuns de serem obtidas. De acordo com suas propriedades fotoeletrônicas, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um semicondutor tipo "n" com energia de *band gap* variando entre 3,1 - 4,0 eV, sendo ativo sob radiação ultravioleta (UV) (LOPES *et al.*, 2015).

Vários trabalhos têm demonstrado ser possível que a fotocatalise heterogênea atinja bons rendimentos na degradação de contaminantes orgânicos, especialmente os corantes, na presença do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  iluminado com radiação UV. Prado *et al.* (2008), por exemplo, avaliou o desempenho do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial na decomposição do corante índigo carmim. Os resultados obtidos demonstraram que quase 100% de degradação do corante foi alcançada e o óxido manteve 85% de sua fotoatividade mesmo após 10 ciclos de reação. Além do índigo carmim, estudos mostram que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é eficiente na fotooxidação dos corantes azul de metileno (AM) (ZHAO *et al.*, 2012) e rodamina B (RhB). Além disso, na literatura há relatos que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também apresenta uma boa resposta para fotodegradação de pesticidas (atrazina) (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014) e moléculas com grupos fenólicos (fenol, o-cresol, o-clorofenol, m-clorofenol e m-aminofenol) (KARUNAKARAN; DHANALAKSHMI, 2009).

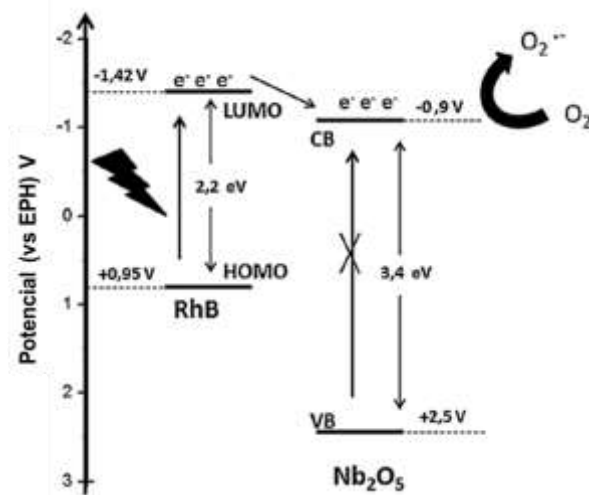
### **2.3 Estratégias em fotocatalise para o aproveitamento de energia solar utilizando o $\text{Nb}_2\text{O}_5$**

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Entretanto, apesar dos variados exemplos de aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em processos fotocatalíticos, o fato deste semicondutor ter um grande *band gap*, podendo ser ativado apenas com luz na região UV do espectro eletromagnético, é ainda um limitante para sua utilização, uma vez que esta radiação representa menos que 5% da energia proveniente da luz solar que chega na superfície da Terra (MOURÃO *et al.*, 2009). Dessa maneira, para melhorar a performance fotocatalítica desse semicondutor sob luz solar/visível, o que é mais econômico e ambientalmente correto, algumas estratégias vêm sendo analisadas como, por exemplo, o mecanismo de fotosensitização. De uma forma geral, este fenômeno ocorre quando uma molécula que possui absorção na região do visível, como é o caso do corante rodamina B, é adsorvida na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e sai do seu estado fundamental (homo) para um estado excitado (lumo) (PAN *et al.*, 2013). Subsequentemente, a molécula no estado excitado pode injetar um elétron na banda de condução do semicondutor, oxidando-se, sendo esta a primeira etapa de sua degradação.

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa de Lopes (2014) verificou a eficiência de degradação da rodamina B utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo mecanismo de fotosensitização. As nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidas apresentaram um *band gap* de 3,1 eV, sendo, portanto, inativas sob radiação visível, o que foi confirmado pela sua inabilidade em degradar o pesticida atrazina nesta radiação. No entanto, ao se realizar os testes nas mesmas condições com o corante rodamina B, foi observada a sua degradação em até 40% após 4 h de irradiação visível,

indicando que durante a degradação do corante o mecanismo de fotossensitização da rodamina B desempenha um papel fundamental. Quando irradiada pela luz visível, a RhB-HOMO é excitada para RhB-LUMO. No estado excitado, o elétron pode espontaneamente ser transferido para banda de condução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e reduzir o  $\text{O}_2$  adsorvido na superfície ao ânion superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) (THEO; SCOTT; AMAL, 2012), conforme ilustra a Figura 3.

Figura 3 – Mecanismo de fotossensitização do corante Rodamina B

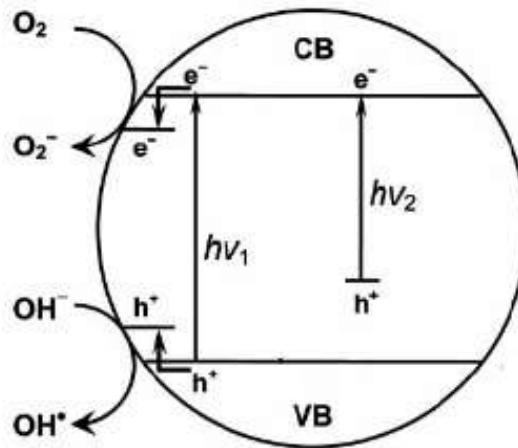


Fonte: Adaptado de LOPES *et al.*, 2014.

Uma outra forma de aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos sob radiação visível é através da dopagem do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com elementos não metálicos que possuam menor eletronegatividade do que o oxigênio, tais como carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre (HUANG *et al.*, 2014; FERRARI-LIMA *et al.*, 2015). Comparado ao mecanismo de fotoativação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro ( $h\nu_1$ ), a dopagem pode ser explicada pelo surgimento de novos níveis de energia produzidos na região do *band gap* do óxido. Estes níveis de energia são gerados pela dispersão de novos elementos químicos (partículas do dopante) na matriz do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , onde o elétron pode ser excitado da BV para BC por menores energias ( $h\nu_2$ ), como mostrado na Figura 4 (ZALESKA, 2008). Por este método, a inserção de átomos de carbono na matriz cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostrou-se efetiva para a degradação da rodamina B e para geração de  $\text{H}_2$  pela oxidação da água, ambos sob radiação visível, sendo a fotoatividade para as amostras dopadas de até 39 vezes maior do que para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial (GE *et al.*, 2010).



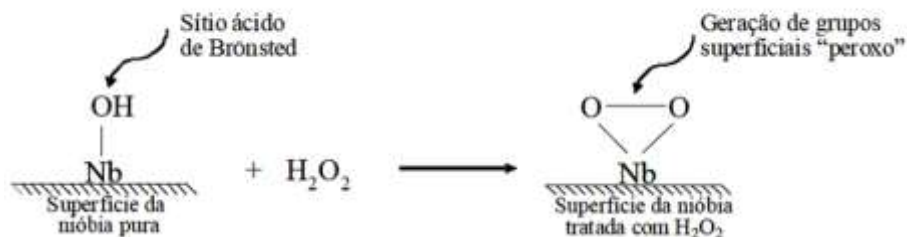
Figura 4 – Mecanismo de fotocatalise do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :  $h\nu_1$  (partícula pura) e  $h\nu_2$  (partícula dopada com não metais)



Fonte: Adaptado de ZALESKA, 2008.

No entanto, as estratégias previamente mencionadas apresentam algumas desvantagens para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, uma vez que os elementos não-metálicos utilizados na dopagem do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  podem atuar como centros de recombinação das cargas foto geradas e os corantes utilizados como sensibilizadores são consumidos ao longo do processo fotocatalítico. Alternativamente, estudos têm mostrado que o deslocamento da banda de absorção de óxidos de nióbio para a região de menores energias também é promovido por grupos superficiais, conhecidos como complexos peroxo-nióbio, formados a partir do contato da nióbia com peróxido de hidrogênio (ESTEVEZ *et al.*, 2008; CARVALHO, 2009; OLIVEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015). Uma proposta simplificada do mecanismo que envolve a formação dos grupos peroxo é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Modificação superficial da nióbia após o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$



Fonte: CARVALHO, 2009.

Através dessa técnica, Carvalho (2009) investigaram a influência do tratamento superficial na performance fotocatalítica do pentóxido de nióbio na degradação de corantes orgânicos. Para tanto, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi sintetizado através do método de precipitação e, posteriormente, tratado à temperatura ambiente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% v/v) por 30 e 60 min. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e os resultados revelaram que todas as amostras apresentaram um pico de absorção de energia (*band gap*) em torno de 274 nm. No entanto, foi observado um deslocamento para a região do visível nas amostras da nióbia modificada, sugerindo que o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  causou uma diminuição no valor de energia necessária para a geração do par elétron-buraco, o que foi confirmado pelos resultados da cinética de oxidação do AM, que demonstram que as amostras tratadas apresentaram um aumento na taxa de fotodegradação do corante quando comparadas à nióbia pura.

Esteves *et al.* (2008) também observaram esse mesmo comportamento de diminuição de *band gap* em amostras de nióbia dopada com molibdênio (NbMo) preparadas pelo método de precipitação e submetidas ao tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O *band gap* estimado tanto para o material sem modificação (nióbia pura) quanto para o NbMo localizou-se em aproximadamente 370 nm. Por outro lado, após o tratamento superficial do NbMo com o peróxido houve um deslocamento da banda de absorção para região do visível com um valor de *band gap* em cerca de 415 nm, facilitando, dessa forma, a formação de radicais hidroxilas disponíveis para a degradação de poluentes orgânicos.

Oliveira e colaboradores (2015) reportaram o desenvolvimento novos fotocatalisadores através da precipitação do oxi-hidróxido de nióbio na superfície  $\text{TiO}_2$  (NbTi) e, posteriormente, os submeteram ao tratamento com peróxido de hidrogênio para produzir os compostos oxi-hidróxido de peroxo-nióbio/ $\text{TiO}_2$  (NbTi/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ), os quais foram utilizados para monitorar a oxidação do azul de metileno sob luz visível. Os resultados obtidos mostraram que não houve a fotólise do corante nem mesmo após 270 min de reação, 25% do AM foi degradado pelo  $\text{TiO}_2$  e o NbTi, e 83% de remoção foi atingida pelo NbTi/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . As análises de DRS forneceram valores de *band gap* para o  $\text{TiO}_2$  e para os compostos NbTi e NbTi/ $\text{H}_2\text{O}_2$  iguais a 3,22 (385 nm); 3,13 (396 nm) e 3,04 eV (409 nm), respectivamente, o que explica a eficiência fotocatalítica do NbTi/ $\text{H}_2\text{O}_2$  nos ensaios de fotodegradação. Um fato interessante observado a partir desses dados foi que a amostra de NbTi/ $\text{H}_2\text{O}_2$  absorve luz visível até 465 nm, o que possivelmente está relacionado à formação dos grupos peroxo na superfície do oxi-hidróxido de nióbio.

De uma forma geral, os estudos previamente mencionados buscaram maximizar as propriedades fotocatalíticas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  através do tratamento pós-síntese da nióbia com  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fim de gerar espécies reativas de oxigênio em sua superfície. Diferentemente, neste trabalho o óxido peroxo-nióbio foi obtido através do método dos peróxidos oxidantes sob condições hidrotérmicas, sendo essa técnica capaz de sintetizar o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e tratar a superfície do óxido simultaneamente em um processo de etapa única. Considerado como uma rota de síntese limpa, o método OPM consiste na adição do peróxido de hidrogênio a um precursor do metal de interesse, com a subsequente formação de um complexo metálico solúvel que é cristalizado sob condições hidrotérmicas, sendo a água e o oxigênio os únicos produtos resultantes da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

Podendo atingir pressões e temperaturas de até 135 atm e 200 °C, respectivamente, a síntese hidrotérmica pode ser definida como um sistema que utiliza reatores (autoclaves) onde são conduzidas reações aquosas em que o solvente se mantém em estado líquido mesmo em temperaturas maiores que seu ponto de ebulição, possibilitando assim a dissolução e recristalização de materiais que são relativamente insolúveis sob condições normais (LOPES, 2013). Por usar temperaturas e condições reacionais mais amenas do que as utilizadas em outros processos que necessitam da etapa de calcinação (> 500 °C), a cristalização sob condições hidrotérmicas pode evitar o decréscimo da área superficial específica e a perda de grupos superficiais hidroxila do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ocasionados nos processos realizados sob altas temperaturas (DE MENDONÇA; RIBEIRO, 2011; MOURÃO *et al.*, 2009).

Dentre os relatos presentes na literatura acerca da utilização dessa metodologia, Leite *et al.* (2006) foram os pioneiros na síntese do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  através do método OPM utilizando o oxalato amoniacal de nióbio como precursor na presença de peróxido de hidrogênio e água. A cristalização hidrotérmica foi realizada em baixas temperaturas (120/140 °C), resultando na obtenção de materiais de morfologia controlada com elevada área superficial e sítios ácidos, características que motivaram o grupo de pesquisa de Lopes (2014) a avaliar performance fotocatalítica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  produzido pelo método OPM na fotoxidação de compostos orgânicos. No entanto, em ambos os trabalhos não foi constatada a presença das espécies reativas de oxigênio, peroxo e superoxo, na superfície da nióbia após sua síntese.

### 3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver fotocatalisadores de baixo custo a base de óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), visando a obtenção de materiais fotoativos na degradação de poluentes orgânicos sob radiação visível. A fim de que este objetivo fosse atingido, os seguintes objetivos específicos foram estipulados:

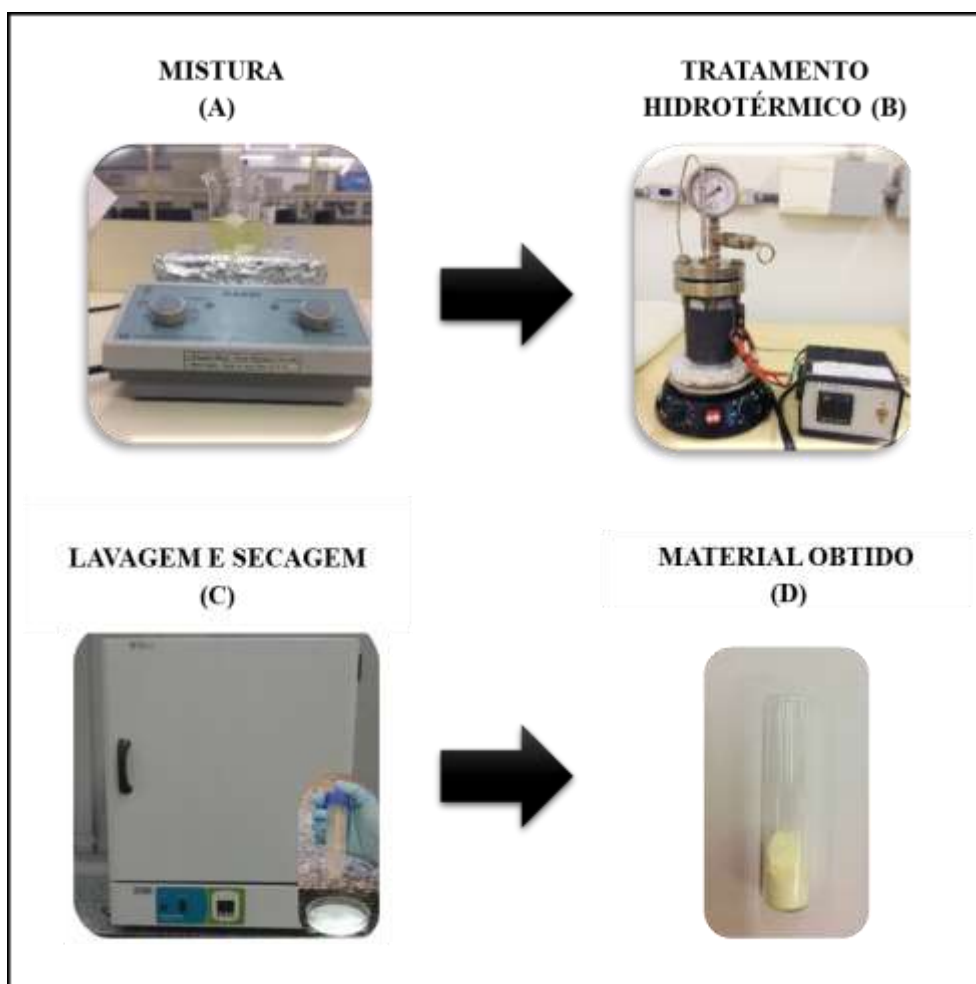
- Obter fotocatalisadores a base de óxido de nióbio através do método dos peróxidos oxidantes sob condições hidrotérmicas utilizando diferentes relações estequiométricas entre  $1\text{Nb} : n\text{H}_2\text{O}_2$  ( $n = 2, 5, 10$  e  $12$ );
- Avaliar a influência da razão molar  $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada na síntese sobre a estrutura, morfologia, propriedades superficiais e eletrônicas dos fotocatalisadores;
- Avaliar e comparar a performance fotocatalítica dos materiais obtidos na degradação do ácido cafeico, sob radiação ultravioleta e visível;
- Verificar a estabilidade fotocatalítica dos materiais obtidos através de testes de reuso.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese dos fotocatalisadores

A síntese das nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi adaptada do procedimento descrito pelo grupo de pesquisa de Lopes (2014). As nióbias foram obtidas pelo Método dos Peróxidos Oxidantes sob condições hidrotérmicas, conforme esquematizado na Figura 8.

Figura 6 – Esquema ilustrativo do processo de síntese das nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo método OPM



Fonte: Elaborada pelo Autor.

O oxalato amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), foi utilizado como precursor para o preparo das estruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Na etapa OPM, 3,32 g do oxalato amoniacal de nióbio

foram dissolvidas em 100 mL de água destilada sob constante agitação por 10 min, em temperatura ambiente. A quantidade de peróxido de hidrogênio (30% v/v, Synth) adicionada em cada mistura foi tal que produzisse materiais nas proporções de 1 mol de Nb para 2, 5, 10 e 12 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os fotocatalisadores obtidos foram identificados como Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H, no qual o índice 2, 5, 10 e 12 se referem à proporção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usado na síntese. Observou-se que no instante em que o peróxido de hidrogênio era adicionado, a solução exibiu instantaneamente uma coloração amarela, indicando a formação do complexo de peróxido de nióbio. A agitação foi mantida por mais 10 min (Figura 4(A)). O líquido resultante foi transferido para um copo de politetrafluoretileno (PTFE) de volume máximo de 130 mL e inserido no reator hidrotérmico da Figura 4(B), o qual foi cuidadosamente fechado para garantir o aumento da pressão interna durante o tratamento hidrotérmico. Através de um controlador, a temperatura foi ajustada para 120 °C e um período de tempo de 12 h. A rampa de aquecimento foi de 1 °C/min e a agitação foi mantida para evitar a aglomeração do material. Quando atingida a temperatura desejada, a pressão interna do reator variou de 10, 16, 27 e 40 atm, dependendo da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada para a preparação dos materiais Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H, respectivamente. Após o tempo de reação, o resfriamento do reator ocorreu em temperatura ambiente. Ao final da etapa hidrotérmica, o precipitado foi separado por centrifugação (centrífuga Quimis, Rotina 380), lavado com aproximadamente 150 mL de água destilada e 5 mL de álcool isopropílico PA – ACS (Synth), e seco por 24 h a 50 °C (Figura 4(C)). Por fim, o material resultante foi desaglomerado em almofariz e pistilo, obtendo-se as amostras do fotocatalisador na forma de pó, conforme ilustra a Figura 4(D).

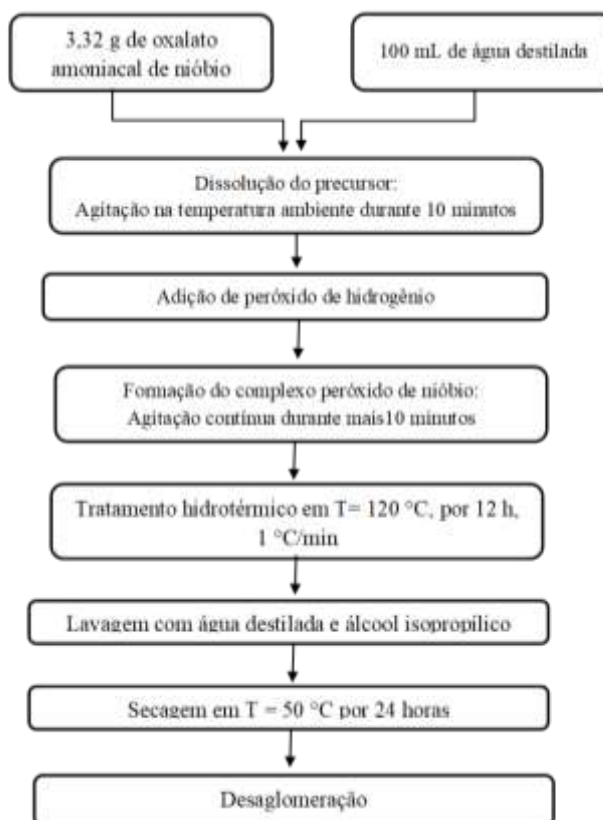
A Figura 9 apresenta uma descrição simplificada de cada uma das etapas do processo de síntese. A Tabela 1 contém um resumo dos materiais preparados e as suas especificações de síntese.

Tabela 1 – Fotocatalisadores obtidos e suas especificações de síntese

<b>Material</b>	<b>Massa de Precursor (g)</b>	<b>Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mL)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>P (atm)</b>
Nb2H	3,32	1,47	12	120	10
Nb5H	3,32	3,68	12	120	16
Nb10H	3,32	7,35	12	120	27
Nb12H	3,32	8,82	12	120	40

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 7 – Esquema da preparação das nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo método MPO sob condições hidrotérmicas



Fonte: Elaborada pelo Autor.

## 4.2 Caracterização dos materiais

### 4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A identificação das estruturas cristalinas dos fotocatalisadores foi realizada pela técnica difratometria de raios X. As medidas foram feitas utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5418$  Å), empregando-se corrente de 30 mA, tensão de 30 kV e uma taxa de varredura de 1°/min para um intervalo em  $2\theta$  de 5 a 80°. Todos os difratogramas foram normalizados considerando o pico de 22,7° como pico de referência.

### 4.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

As análises de espectroscopia Raman efetuadas nas amostras de nióbia foram realizadas à temperatura ambiente utilizando-se o módulo RAM II, da Bruker Optics, acoplado a um

espectrômetro e um detector de Ge. A região espectral analisada foi de aproximadamente 100 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Utilizou-se uma fonte de excitação de Nd:YAG com potência de 100 mW e comprimento de onda de 1064 nm.

#### 4.2.3 *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

A morfologia das partículas obtidas pelo método de síntese adotado foi investigada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando-se o equipamento FEI-Tecnai G2-F20. Para esta análise, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico e depositadas sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

#### 4.2.4 *Adsorção/dessorção de nitrogênio*

As análises de área superficial específica, distribuição de diâmetro médio e volume total de poros foram realizadas no aparelho Micrometrics ASAP 2000. Antes de cada medida, as amostras foram previamente tratadas a 120 °C, durante 180 minutos, sob vácuo, para eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos e, em seguida, submetidas às análises através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K. Os valores das áreas superficiais específicas foram determinados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### 4.2.5 *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Análises na região do infravermelho (IV) foram realizadas para auxiliar na identificação de possíveis espécies adsorvidas na superfície dos materiais. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Bruker VERTEX 70 FT-IR, em uma faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas utilizando-se a técnica de pastilha em KBr.

#### 4.2.6 *Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)*

Para investigar a composição química e o estado de oxidação dos elementos presentes na superfície das amostras de nióbia foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X. As medidas foram efetuadas utilizando-se um sistema de espectrômetro



(ESCA+, Scienta-Omicron) equipado com um analisador hemisférico (EA125) e uma fonte monocromada Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Para ajuste dos picos foi empregado o software CasaXPS.

#### 4.2.7 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A técnica de espectroscopia na região do UV-Vis no modo de reflectância difusa foi empregada a fim de obter informações das propriedades ópticas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, permitindo assim a mensuração do *band gap* dos fotocatalisadores sintetizados. As medidas de reflectância foram efetuadas utilizando-se o espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary, modelo 5G, no modo reflectância difusa, com comprimento de onda entre 250 e 600 nm. O cálculo da E<sub>g</sub> foi baseado no método proposto por Tauc (WOOD; TAUC, 1972), com tangentes traçadas e extrapoladas no software Origin 2017, versão 9.0.

### 4.3 Testes fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi avaliada através da degradação do ácido cafeico (AC), um composto orgânico tóxico e recalcitrante presente nos efluentes de indústrias de vinho e processamento de café (TORRES *et al.*, 20116), sob irradiação ultravioleta e visível. Em uma típica reação, 10 mg do fotocatalisador foram suspensos em uma solução de ácido cafeico (10 mL, 10 mg L<sup>-1</sup>). Antes da irradiação, as suspensões foram mantidas no escuro por 17 h para atingir o equilíbrio de adsorção. Após esse período, as suspensões foram então expostas à radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), sob temperatura ambiente e agitação contínua em um agitador orbital a 200 rpm. Os experimentos utilizando luz ultravioleta foram realizados usando quatro lâmpadas (Philips, 15W TUV e máxima intensidade em 254 nm) e os ensaios sob luz visível foram realizados usando 5 m de faixa flexível de luz LED branco com 60 LEDs por metro ( $\lambda > 400$  nm) acoplados ao sistema montado para os ensaios de fotodegradação, conforme esquematizado na Figura 10. A fotodegradação do AC foi monitorada em intervalos de tempo regulares (15, 30, 60, 90 e 120 min), usando um espectrofotômetro UV-Vis (Ultrospec 2100 pro), no modo absorbância em 315 nm. As amostras foram centrifugadas antes de cada leitura para a separação da fase líquida.

Testes de reuso dos fotocatalisadores Nb5H e Nb10H foram realizados a fim de investigar a perda da atividade fotocatalítica dos materiais ao longo de diversos ciclos consecutivos de fotodegradação. Nestes experimentos, após o primeiro ciclo, cada amostra de

fotocatalisador foi centrifugada e adicionada em uma outra solução aquosa de AC (10 mL, 10 mg L<sup>-1</sup>). Esse procedimento foi realizado por mais quatro ciclos consecutivos. Todos os experimentos foram realizados utilizando luz visível, sem nenhum tipo de tratamento do fotocatalisador entre os ciclos, sendo as medidas de absorbância monitoradas após 120 min de reação.

Figura 8 – Sistema de agitação orbital com lâmpadas UV e LEDs (radiação visível) utilizado para os ensaios de fotodegradação



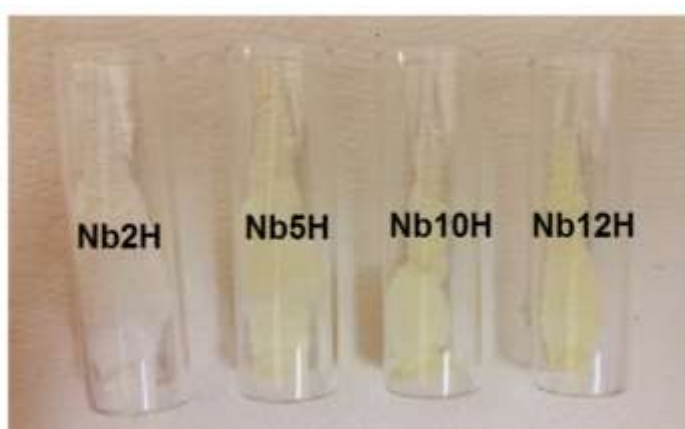
Fonte: Elaborada pelo Autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos materiais

A primeira evidência da modificação da superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi verificada através da análise visual dos fotocatalisadores. A Figura 11 mostra os materiais sintetizados por OPM, em que é possível observar a alteração da cor típica da nióbia de branco para amarelo.

Figura 9 – Imagem dos fotocatalisadores sintetizados



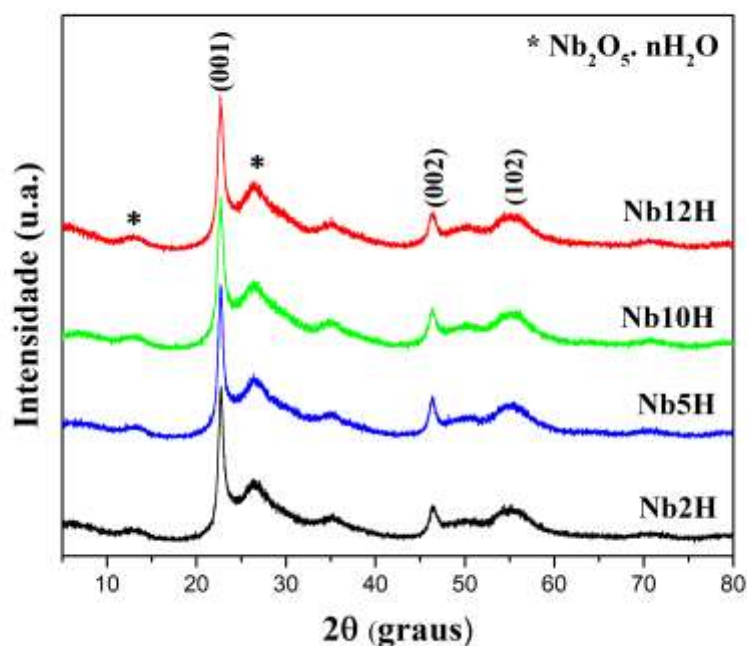
Fonte: Elaborada pelo Autor.

A formação de grupos superficiais oxigenados, conhecidos como “peroxo”, tem sido bastante relatada na literatura, sendo essas espécies caracterizadas pela coloração amarela e formadas somente em alguns metais de transição dos grupos V e VIB, quando colocados em contato com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os grupos peroxo são gerados através da interação dos sítios ácidos de Bronsted ( $\text{Nb-OH}$ ) da nióbia com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a intensidade da cor amarela depende de algumas condições do tratamento, como, por exemplo, a razão molar de metal/oxidante (ZIOLEK *et al.*, 2013). Conforme observa-se na Figura 11, o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional provoca a alteração da cor do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sendo que sua coloração amarela torna-se mais intensa à medida que se aumenta a razão molar  $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$ , sugerindo assim a formação das espécies peroxo na superfície desses materiais. A exceção é a amostra Nb2H, que apresentou uma coloração branca, indicando que esses grupos não foram formados ou estão em quantidades muito pequenas em sua superfície.

### 5.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A avaliação das fases cristalinas dos materiais sintetizados foi realizada por DRX. Os difratogramas dos fotocatalisadores apresentados na Figura 12 revelam o mesmo padrão de difração para todas as amostras de nióbia, sendo a indexação dos planos cristalográficos (001), (002) e (102) da fase pseudohexagonal do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  feita utilizando-se a base de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS, nº 28-317). Os picos alargados em aproximadamente  $2\theta = 12^\circ$  e  $26^\circ$  são atribuídos à presença do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sendo o pico localizado em  $12^\circ$  associado ao espaçamento lamelar do óxido de nióbio hidratado (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011) e o pico em  $26^\circ$  referente a condições intermediárias de cristalização do  $\text{HNb}_3\text{O}_8$ , que é justamente uma fase do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  cristalizado (LI *et al.*, 2012). Como pode ser observado, a variação na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional durante a síntese dos materiais não provocou mudanças na estrutura cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Além disso, todos os materiais apresentaram um tamanho médio de cristalito, calculados pela Equação de Scherrer, de aproximadamente 12 nm, indicando que método de síntese utilizado permite a obtenção de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Figura 10 – Difratomogramas de raios X dos materiais Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H

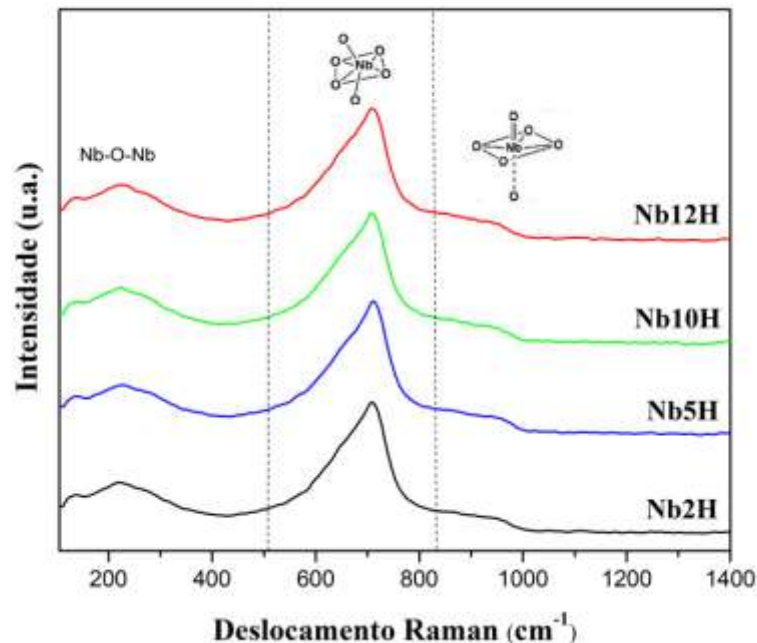


Fonte: Elaborada pelo Autor.

### 5.1.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Por apresentar-se como uma técnica sensível a mudanças na estrutura de materiais e com o objetivo de complementar as análises de DRX, os materiais obtidos também foram analisados utilizando a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman. Conforme mostrado na Figura 13, em todos os espectros são observadas bandas largas e assimétricas na região de 600-800  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos simétricos dos poliedros Nb-O ( $\text{NbO}_6^{-7}$ ,  $\text{NbO}_7^{-9}$ ,  $\text{NbO}_8^{-11}$ ). A banda na região de 860-1000  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de grupos superficiais Nb=O e as bandas na região de baixo comprimento de onda entre 200 e 300  $\text{cm}^{-1}$  são características dos modos de deformação angular de Nb-O-Nb (LEITE *et al.*, 2006). Os espectros Raman obtidos confirmam que o aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado na síntese não interferiu na estrutura dos materiais, corroborando com os resultados do DRX.

Figura 11 – Espectros Raman dos materiais Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H

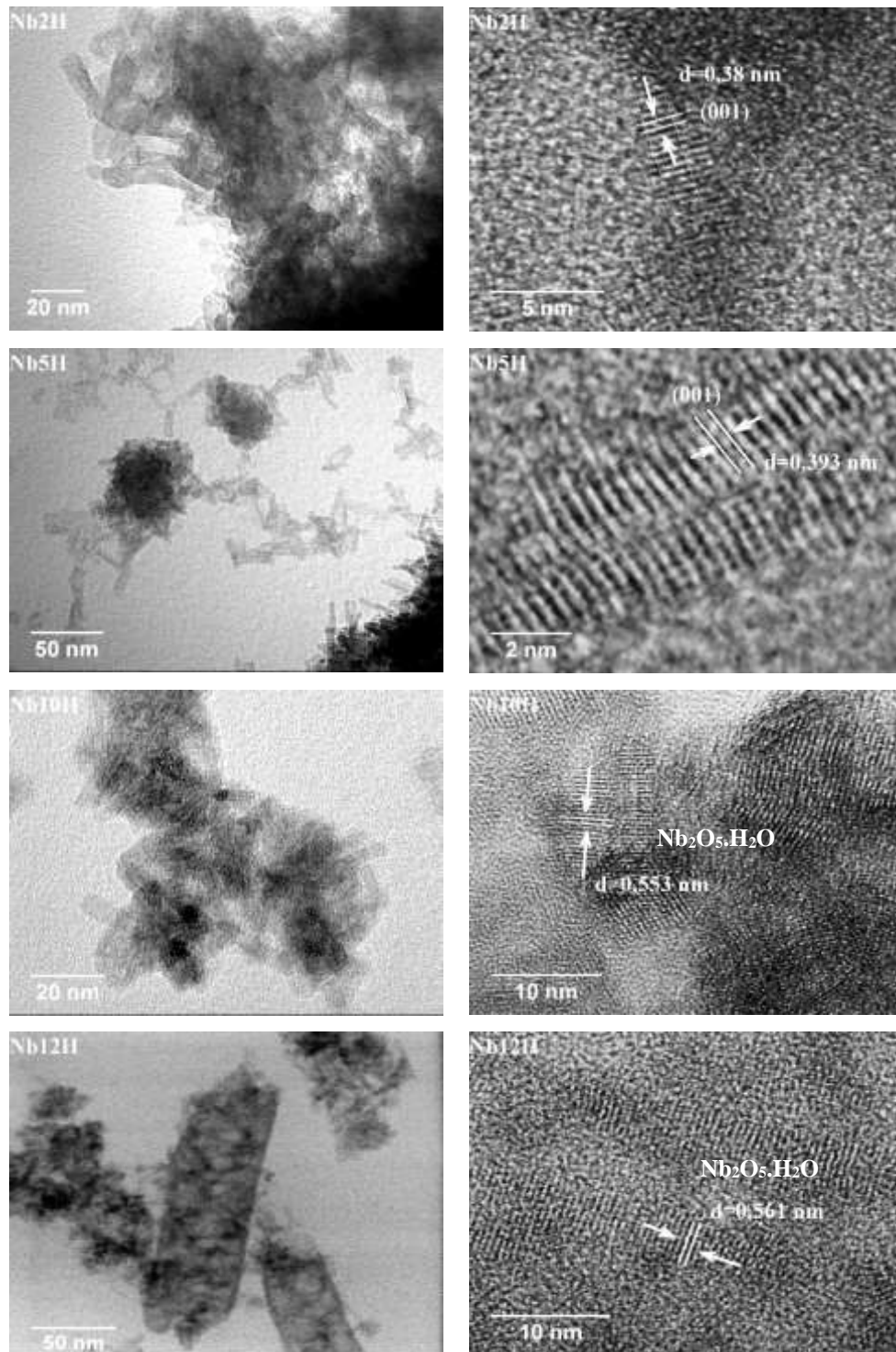


Fonte: Elaborada pelo Autor.

### 5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 13 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais sintetizados.

Figura 12 – Imagens de MET dos materiais Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H



Fonte: Elaborada pelo Autor.

As amostras apresentaram formatos de nanobastões, indicando que o método de síntese empregado possibilitou a obtenção de materiais com morfologia controlada. Nas imagens de

HRTEM foi possível identificar o plano cristalino (001) relacionado à fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS, nº 28-317) e o espaçamento interplanar em torno de 0,55 nm correspondente à formação do óxido de nióbio hidratado de estrutura lamelar (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

#### 5.1.4 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A área superficial específica, o volume e o diâmetro médio de poros dos fotocatalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são mostrados na Tabela 2. Como pode ser observado, o método de síntese adotado possibilitou a obtenção de fotocatalisadores com elevada área superficial específica (> 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) quando comparado aos valores obtidos por outros métodos como, por exemplo, Pechini e sol-gel (1-14 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), sugerindo que as condições brandas de reação possibilitaram uma maior segregação das partículas frente as técnicas que exigem elevadas temperaturas de calcinação (> 500 °C) (RABA; BAUTISTA-RUIZ; JOYA, 2016). Os valores de área superficial específica e o volume total de poros praticamente não variou para os diferentes materiais. O diâmetro médio permaneceu na faixa de 6 a 8 nm, característico de material mesoporoso.

Tabela 2 - Área superficial específica (ASE), volume total de poros (V<sub>T</sub>) e diâmetro médio de poro (D) dos fotocatalisadores Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H

<b>Amostra</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>T</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D (Å)</b>
Nb2H	226	0,41	72,85
Nb5H	227	0,45	80,09
Nb10H	234	0,47	79,70
Nb12H	242	0,39	62,58

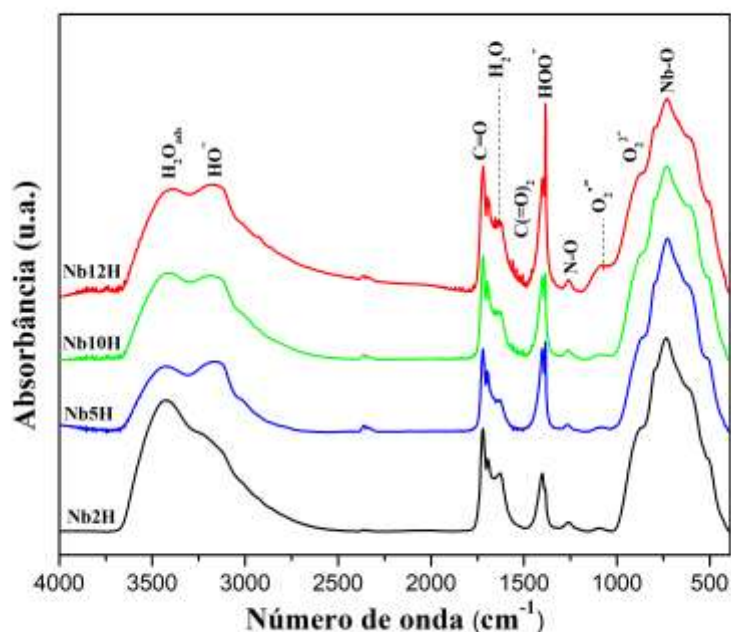
Fonte: Elaborada pelo Autor.

#### 5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A presença das espécies peroxo (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) e superoxo (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) na superfície dos fotocatalisadores foi confirmada através de análises de FTIR (Figura 15). As bandas em aproximadamente 865, 1078 e 1385 cm<sup>-1</sup> observadas em todas as amostras originam-se das espécies reativas de oxigênio formadas na superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e são atribuídas às vibrações de estiramento  $\nu$  (O\O) (peroxo) (SALA-PALA; ROUE; GUERCHAINS, 1980; ZIOLEK *et al.*,

2015), radicais superóxido (WOLSKI; ZIOLEK, 2018) e ao anião  $\text{HOO}^-$  (NAYAK *et al.*, 2013), respectivamente. Na região analisada também foi verificada a presença de duas bandas importantes, em torno de  $3400$  e  $3150\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento da ligação O-H do grupo  $\text{H}_2\text{O}$  e ao estiramento O-H da hidroxila do pentóxido de nióbio (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014), respectivamente. É importante ressaltar que com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio de síntese há um aumento na intensidade nas bandas em  $1385$  e  $3150\text{ cm}^{-1}$ , indicando uma maior oxidação da superfície. A banda localizada em aproximadamente  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular do grupo  $\text{H}_2\text{O}$  (H-O-H). Todas as amostras apresentam bandas largas entre  $500$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  (vibração Nb-O) típicas de óxidos de nióbio com regiões amorfas (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIC, 2004), o que também indica que não houve alteração na estrutura dos materiais, como evidenciado nos resultados de DRX. As bandas em  $1260$ ,  $1400$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  sugerem a presença de alguns resíduos que permaneceram na superfície dos fotocatalisadores provenientes do precursor de nióbio, sendo as mesmas associadas ao estiramento referente à ligação (N-O), devido a oxidação da amônia aos grupos ( $\text{NO}_x$ ), ao íon oxalato ( $\text{C}(=\text{O})_2$ ) e aos grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), respectivamente. De acordo com a literatura, estas impurezas podem ser responsáveis pela estabilização da fase TT da nióbia formada nos materiais (LEITE *et al.*, 2006).

Figura 13 – Espectros FTIR dos materiais Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H



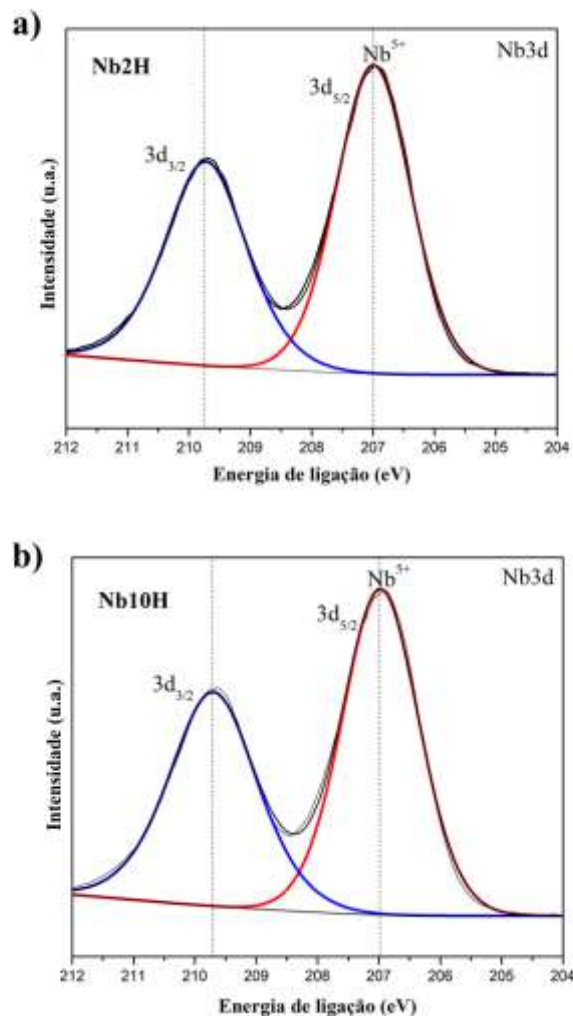
Fonte: Elaborada pelo Autor.



### 5.1.6 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

Análises de XPS na região Nb 3d foram conduzidas para as amostras Nb2H e Nb10H, e os resultados são mostrados na Figura 16(a-b). Os espectros XPS para esses materiais apresentam perfis muito semelhantes com dois picos distintos e bem definidos em 207,0 e 209,7 eV, atribuídos ao Nb 3d<sub>5/2</sub> e Nb 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente, os quais correspondem a picos característicos de Nb<sup>5+</sup> no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CARVALHO, 2009).

Figura 14 – Espectros XPS na região Nb 3d para as amostras Nb2H (a) e Nb10H (b)

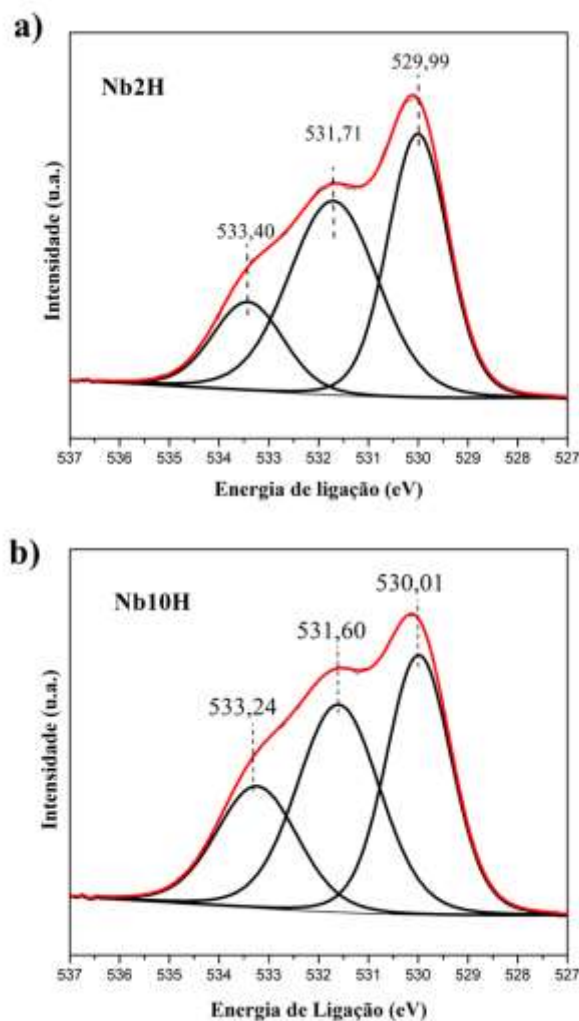


Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os espectros XPS para a região O1s para Nb2H e Nb10H são mostrados na Figura 17(a-b) e podem ser separados em três componentes que permitem analisar as mudanças superficiais

causadas no óxido de nióbio devido a variação na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada na síntese dos materiais.

Figura 15 – Espectros XPS na região O 1s para as amostras Nb2H (a) e Nb10H (b)



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os picos em aproximadamente 530 e 533 eV correspondem ao oxigênio ligado ao nióbio na estrutura do óxido metálico (espécies  $\text{O}^{2-}$ ) (WOJCIESZAK *et al.*, 2006) e aos grupos superóxido (WOLSKI; ZIOLEK, 2018), respectivamente. As espécies hidroxilas apresentam uma energia de ligação (EL) em torno de 532 eV, que se sobrepõe à das espécies peróxido (STRONGIN *et al.* 1990; VERMA; JAIN, 2014). De acordo com a Tabela 3, é interessante notar que o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada na síntese provoca uma redução no teor de espécies de oxigênio em ~532 eV, enquanto o teor das espécies superóxido aumenta. Dessa maneira, o tratamento do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorece a formação dos radicais superóxido que são

espécies altamente reativas e podem favorecer a degradação do composto orgânico, assim como observado por outros autores (WOLSKI; ZIOLEK, 2018).

Tabela 3 – Valores de energia de ligação (EL) e teor de espécies de oxigênio (TEO) presentes nas amostras Nb2H e Nb10H

Material	Espécies OH <sup>-</sup> / peroxo		Espécies superoxo	
	EL (eV)	TEO (%)	EL (eV)	TEO (%)
Nb2H	531,7	43,80	533,42	15,84
Nb10H	531,6	39,09	533,24	22,52

Fonte: Elaborada pelo Autor.

### 5.1.7 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As energias de *band gap* dos fotocatalisadores foram determinadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis através da equação de Tauc (Equação 6), considerando a transição direta para o semicondutor:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

Onde:

$\alpha$ : coeficiente de absorção;

h: constante de Planck;

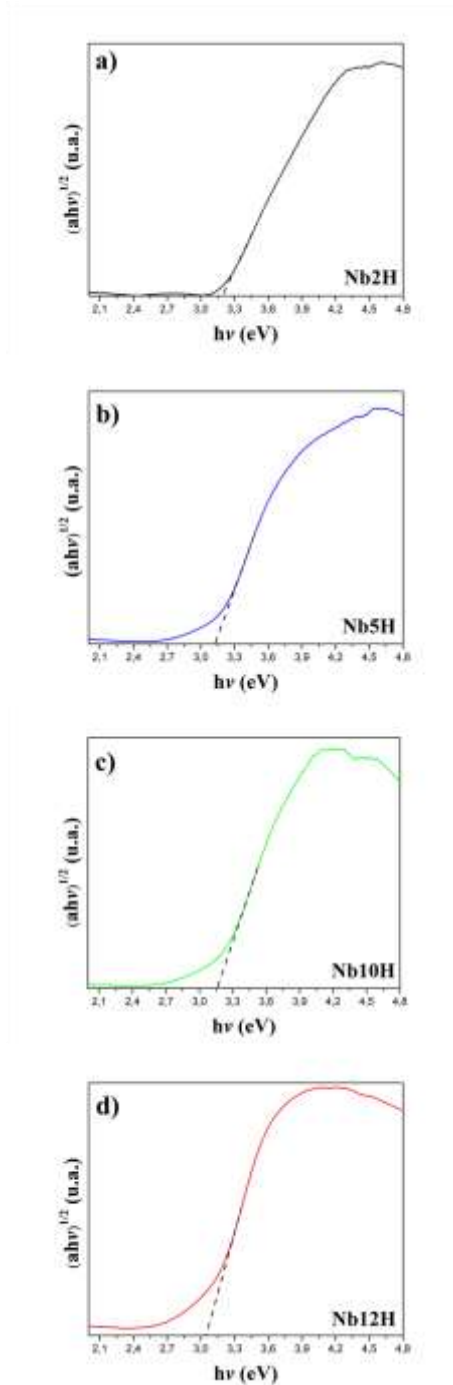
$\nu$ : frequência da luz;

A: constante de proporcionalidade;

$E_g$ : energia de *band gap*.

O valor de *band gap* foi estimado a partir do intercepto no eixo das abcissas da tangente à reta do gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função de  $h\nu$ , conforme ilustra a Figura 18(a-d).

Figura 16 – Gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função de  $h\nu$  obtido a partir dos dados de DRS UV- Vis dos materiais Nb2H (a), Nb5H (b), Nb10H (c) e Nb12H (d)

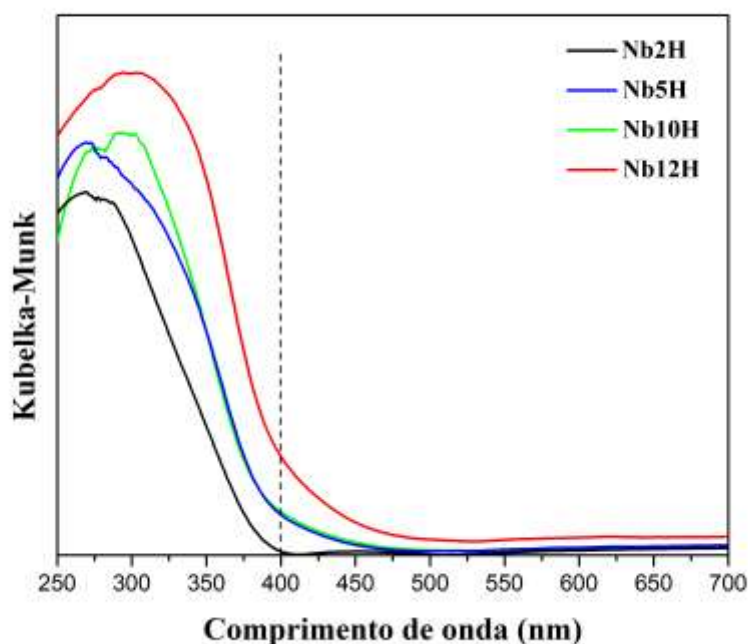


Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os valores de *band gap* para Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H obtidos foram, respectivamente, 3,20; 3,14; 3,16 e 3,04 eV. No entanto, conforme ilustra a Figura 19, as amostras Nb5H, Nb10H e Nb12H absorvem luz visível acima de 400 nm, sugerindo que o tratamento com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amplia a faixa de absorção de luz dos materiais para a região do visível,

além de reduzir a energia necessária para fotoativação do catalisador devido à formação dos grupos peroxo (OLIVEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015), detectados através das análises de FTIR, na superfície da nióbia.

Figura 17 – Gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função de  $\lambda$  obtidos a partir dos dados de DRS UV-Vis dos materiais Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H



Fonte: Elaborada pelo Autor.

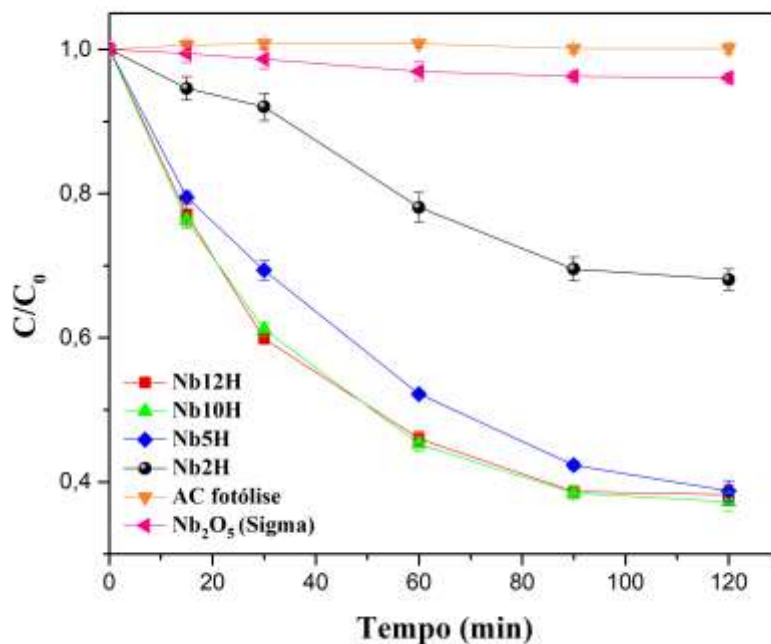
## 5.2 Testes fotocatalíticos

A eficiência fotocatalítica dos materiais Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H foi avaliada na degradação do ácido cafeico sob radiação visível. A Figura 20 apresenta a fotodegradação do AC, onde é possível acompanhar a concentração do composto em função do tempo de exposição à luz. A fotólise direta, que é a degradação do poluente somente pela radiação visível, sem a presença do fotocatalisador, também foi investigada, uma vez que este efeito é importante para verificar a atividade fotocatalítica real das amostras. Além disso, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (Sigma-Aldrich) foi testado nas mesmas condições e utilizado como material de referência nos ensaios.

Os resultados dos testes fotocatalíticos mostram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial não apresenta nenhuma fotoatividade quando irradiado com luz visível. Também não foi observado nenhum

efeito de fotólise. Por outro lado, os fotocatalisadores obtidos pelo método OPM sob condições hidrotérmicas demonstraram uma intensa atividade fotocatalítica, sugerindo que os grupos peroxo diminuíram a energia necessária para a geração do par elétron-buraco no semicondutor, facilitando, dessa forma, a geração de radicais HO<sup>•</sup>, que com auxílio das espécies superoxo, foram capazes de degradar o AC. Dentre os materiais sintetizados, o Nb2H apresentou a menor fotoatividade, removendo apenas cerca de 30% de AC da solução, enquanto os demais fotocatalisadores proporcionaram cerca de 70% de degradação do poluente após 120 minutos de reação. Este aumento expressivo da atividade fotocatalítica não pode ser explicado pela área superficial específica, uma vez que os valores obtidos para todos os materiais foram semelhantes. Os fotocatalisadores também apresentaram a mesma estrutura cristalina e não houve modificação na morfologia dos materiais. Assim, o aumento da atividade fotocatalítica foi atribuído unicamente à maior quantidade de espécies reativas de oxigênio na superfície da nióbia obtida utilizando o procedimento de síntese proposto nesse trabalho, como constatado nas análises de XPS.

Figura 18 – Concentração de ácido cafeico em função do tempo para a fotoxidação de uma solução de AC (10 mL, 10 mg L<sup>-1</sup>) sob luz visível utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 mg)



Fonte: Elaborada pelo Autor.

As constantes cinéticas de degradação do ácido cafeico sob luz visível correspondentes as diferentes amostras de nióbia também foram investigadas e estão listadas na Tabela 4. Para linearização dos dados utilizou-se o período compreendido até 90 minutos, uma vez que nenhum modelo cinético (pseudo ordem 0, 1 ou 2) conseguiu prever a taxa de reação ao longo de todo o processo fotocatalítico (120 min). A relação linear entre os dados  $(1/C - 1/C_0)$  versus  $t$  (Figura 21), demonstrada pelos valores de coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ), indicou que as reações de fotodegradação de AC seguem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, descrito pela Equação 7:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_{AC} \cdot t \quad (7)$$

Onde:

$C_0$ : concentração molar de equilíbrio de AC após 17 h de adsorção no escuro ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C$ : concentração de AC remanescente na solução no tempo de irradiação  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$k_{AC}$ : constante cinética da reação de fotodegradação do ácido cafeico ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Tabela 4 – Constantes cinéticas de pseudo-segunda ordem para a fotodegradação do ácido cafeico sob luz visível utilizando Nb2H, Nb5H, Nb10H e Nb12H

Amostra	$k_{AC} \times 10^{-2} (\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$R^2$
Nb2H	0,50	0,982
Nb5H	1,51	0,999
Nb10H	1,87	0,992
Nb12H	1,77	0,989

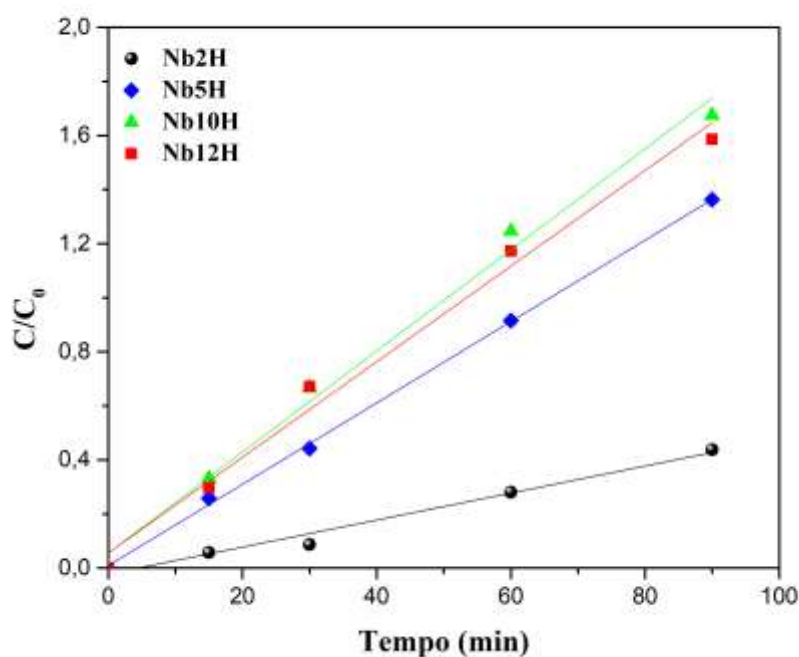
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os valores encontrados demonstram que a razão molar ótima Nb/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é de 1:10, com um valor de  $k_{AC}$  de  $0,0187 \text{ L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ , sendo esse valor 3,7 vezes maior do que o obtido para o Nb2H ( $0,0050 \text{ L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Dessa maneira, ao se comparar os valores de constante cinética de reação obtidos, a ordem de fotoatividade observada foi: Nb2H < Nb5H < Nb10H  $\approx$  Nb12H.

É importante ressaltar que a degradação de compostos orgânicos por fotocatalise ocorre através de um mecanismo complexo que inclui uma série de reações intermediárias, formação e destruição de radicais livres, além de reações químicas. Portanto, a tentativa de ajuste de um

modelo cinético constitui uma grande simplificação desses fenômenos. Dessa forma, pode-se inferir que o mecanismo global de reação possa seguir uma cinética de ordem fracionária, próxima a 2. Contudo, seria necessária uma melhor investigação dessa hipótese, sendo esse um indício que pode ser desenvolvido em estudos futuros.

Figura 19 –  $(1/C - 1/C_0)$  em função do tempo para a reação de fotodegradação do ácido cafeico. As retas representam as regressões lineares



Fonte: Elaborada pelo Autor.

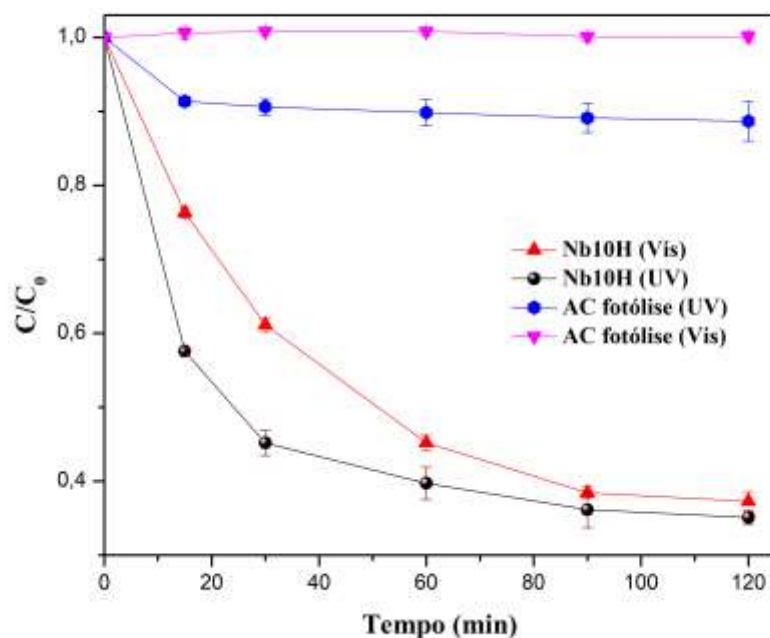
No intuito de compreender a origem das propriedades fotocatalíticas da nióbia obtida neste trabalho, realizou-se a síntese do material NbH10 aplicando-se exatamente as mesmas condições experimentais deste trabalho, porém empregando o mesmo reator hidrotérmico utilizado por Lopes, Paris e Ribeiro (2014) para sintetizar o  $Nb_2O_5$  pelo método dos peróxidos oxidantes. Como esperado, o material obtido após a síntese hidrotérmica neste reator não apresentou qualquer atividade fotocatalítica sob radiação visível. Contudo, verificou-se uma diferença fundamental entre os dois reatores: a pressão autógena. Enquanto no reator de Lopes, Paris e Ribeiro (2014) a pressão atingia 7 atm, o reator empregado nesse trabalho era capaz de atingir uma pressão de 27 atm, ou seja, uma pressão quase 4 vezes maior. Esses resultados revelam que, além do teor  $Nb/H_2O_2$ , a pressão autógena desenvolvida durante a reação hidrotérmica é de extrema importância para determinar as propriedades fotocatalíticas do



$\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado pelo método OPM. Considerando-se que à medida que o teor de peróxido de hidrogênio aumenta mais oxigênio é liberado devido à decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , supõe-se que o aumento da solubilidade dos gases em altas pressões promove uma formação mais efetiva das espécies reativas de oxigênio na superfície da nióbia, responsáveis pelas propriedades fotocatalíticas desses materiais. É importante destacar que essas sínteses foram repetidas várias vezes e os resultados foram reprodutíveis.

A Figura 22 mostra as eficiências de degradação do ácido cafeico sob luz visível e ultravioleta, onde é interessante notar que o fotocatalisador Nb10H apresentou uma atividade fotocatalítica similar sob ambas as fontes de radiação. Contudo, o fato do catalisador ser ativo na região do espectro do visível possibilita a aplicação de luz solar como fonte de energia, diminuindo assim os custos energéticos do processo.

Figura 20 – Concentração normalizada de ácido cafeico em função do tempo para a fotoxidação de uma solução de AC (10 mL,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) sob luz visível e ultravioleta utilizando o fotocatalisador Nb10H (10 mg)

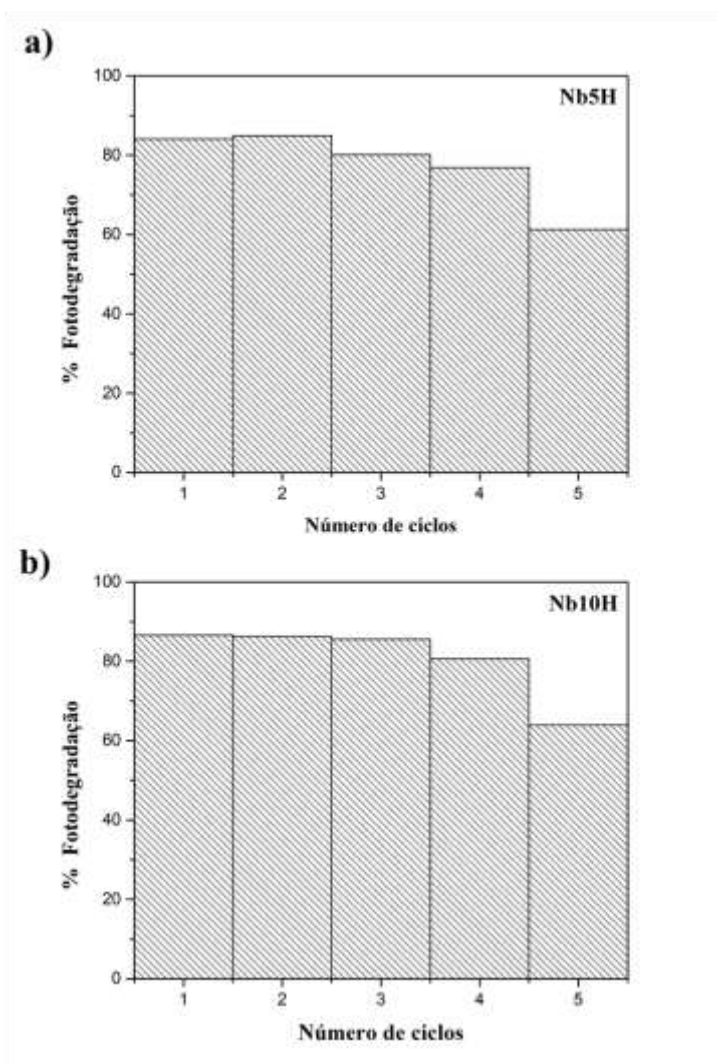


Fonte: Elaborada pelo Autor.

Por fim, os testes de reuso utilizando os fotocatalisadores Nb5H e Nb10H (Figura 23(a-b)) mostram que esses materiais mantêm sua atividade fotocatalítica na oxidação do AC sob

luz visível mesmo após três reações consecutivas de degradação e sem nenhum tipo de tratamento do material entre os ciclos.

Figura 21 – Ciclos de reuso dos fotocatalisadores Nb5H (a) e Nb10H (b)



Fonte: Elaborada pelo Autor.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que:

- Os materiais a base de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidos pelo método OPM com cristalização sob condições hidrotérmicas em altas pressões demonstraram potencial para aplicação na fotodegradação do AC sob luz visível;
- A variação da razão molar  $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada na síntese da nióbia não influenciou a estrutura, morfologia e área superficial específica dos fotocatalisadores, porém foi um parâmetro determinante nas propriedades superficiais dos materiais obtidos;
- O aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional de síntese promoveu a formação de uma maior quantidade de espécies superficiais reativas de oxigênio ( $\text{O}_2^{2-}$  e  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) e na superfície da nióbia, o que acarretou no aumento da atividade fotocatalítica dos materiais;
- O material Nb10H apresentou uma performance fotocatalítica similar sob ambas as fontes de radiação UV e visível. Contudo, o fato do catalisador ser ativo na região do espectro do visível possibilita a aplicação de luz solar como fonte de energia;
- Os fotocatalisadores Nb10H e Nb5H foram capazes de manter a performance na oxidação do AC sob luz visível mesmo após vários ciclos de fotodegradação;
- O método de síntese proposto é simples, ambientalmente amigável, econômico, consome menos reagentes químicos que os processos tradicionais e possibilita a geração dos grupos reativos peroxo-nióbio na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , tornando o material ativo sob luz visível.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHRAF, H.; HUSAIN, Q. Studies on bitter gourd peroxidase catalyzed removal of p-bromophenol from wastewater. **Desalination**, v. 262, n. 1–3, p. 267–272, 2010.

BASSAN, I. A.; NASCIMENTO, D. R.; SAN GIL, R. A.; da SILVA, M. I. P.; MOREIRA, C. R.; GONZALEZ, W. A.; LACHTER, E. R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel processing technology**, v. 106, p. 619-624, 2013.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para o uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais**. Lavras, MG: Universidade Federal de Lavras, 2009. Dissertação de Mestrado.

CHAGAS, P.; OLIVEIRA, H. S.; MAMBRINI, R.; LE HYARIC, M.; de ALMEIDA, M. V.; OLIVEIRA, L. C. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 88-92, 2013.

CHAI, S. H.; WANG, H. P.; LIANG, Y.; XU, B. Q. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 2, p. 342-349, 2007.

de MENDONCA, V. R.; RIBEIRO, C. Influence of TiO<sub>2</sub> morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3–4, p. 298–305, 2011.

ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M., ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 3, p. 330-332, 2008.

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 254, p. 119-128, 2015.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 1, p. 303–304, 1977.

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

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H.; HUSSEIN, M. Z.; ZAINAL, Z. Photocatalytic removal of 2, 4, 6-trichlorophenol from water exploiting commercial ZnO powder. **Desalination**, v. 263, n. 1–3, p. 176–182, 2010.

GE, S.; JIA, H.; ZHAO, H.; ZHENG, Z.; ZHANG, L. First observation of visible light photocatalytic activity of carbon modified Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 15, p. 3052-3058, 2010.

HSIAO, C.-Y.; LEE, C.-L.; OLLIS, D. F. Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), chloroform (CHCl<sub>3</sub>), and carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) with illuminated TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 418–423, 1983.

HUANG, H.; WANG, C.; HUANG, J.; WANG, X.; DU, Y.; YANG, P. Structure inherited synthesis of N-doped highly ordered mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as robust catalysts for improved visible light photoactivity. **Nanoscale**, v. 6, n. 13, p. 7274–7280, 2014.

JONES, L.; ATKINS, P. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 4. ed. São Paulo: Bookman, 2006. ISBN 8536306688

KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R. Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors. **Open Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 134–137, 2009.

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088-18090, 2006.

LI, X.; LI, W.; ZHUANG, Z.; ZHONG, Y.; LI, Q.; WANG, L. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane over SiO<sub>2</sub>-pillared HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 30, p. 16047–16053, 2012.

LOPES, O. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2013. Dissertação de Mestrado.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, 2014.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. J. R. Photooxidation of CH<sub>3</sub>Cl on TiO<sub>2</sub> (110) – A mechanism not involving H<sub>2</sub>O. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 7626-7631, 1995.

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes: comparison of photocatalytic activities of materials obtained using different techniques. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1560-1565, 2012.

MOURÃO, H.; MENDONÇA, V. R. de; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of photochemistry and photobiology C**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NAYAK, S.; BIEDERMANN, P. U.; STRATMANN, M.; ERBE, A. A mechanistic study of the electrochemical oxygen reduction on the model semiconductor n-Ge (100) by ATR-IR and DFT. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 16, p. 5771-5781, 2013.

NETO, G. C. **Decomposição De Fenol E Efluente Da Indústria de Papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea**. Florianópolis, SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação de Mestrado.

OLIVEIRA, L. C. A. de; SILVA, A. C. da; PEREIRA, M. C. Peroxo-niobium oxyhydroxide sensitized TiO<sub>2</sub> crystals. **RSC Advances**, v. 5, n. 55, p. 44567–44570, 2015.

OLIVEIRA, L. C.; PORTILHO, M. F.; SILVA, A. C.; TAROCO, H. A.; SOUZA, P. P. Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117, p. 29-35, 2012.

PAN, L.; ZOU, J.-J.; WANG, S.; HUANG, Z.-F.; ZHANG, X.; WANG, L. Enhancement of visible-light-induced photodegradation over hierarchical porous TiO<sub>2</sub> by nonmetal doping and water-mediated dye sensitization. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 252–258, 2013.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008.

PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: high efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 205, p. 481–488, 2016.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404–417, 1983.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, vol. 19, n. 6, p. 1381-1387, 2016.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol–gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders. **Materials Letters**, vol. 58, n. 21, p. 2658-2663, 2004.

SALA-PALA, J.; ROUE, J.; GUERCHALS, J. E. Study of a new type of transition metal peroxo complexes as oxidants. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 141-148, 1980.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0471393622

SOUZA, T. E.; PADULA, I. D.; TEODORO, M. M.; CHAGAS, P.; RESENDE, J. M.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catalysis Today**, v. 254, p. 83-89, 2015.

SURI, R. P.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental**, v. 65, p. 665–673, 1993.

STRONGIN, M.; QIU, S. L.; CHEN, J; LIN, C. L; McCARRON; E. M. Question of superoxide in La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>. **Physical Review B**, v. 41, n. 10, p. 7238, 1990.

TAGLIAFERRO, G. V; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TEOH, W. Y.; SCOTT, J. A., AMAL, R. Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, p. 629-639, 2012.

TORRES, J. A.; CHAGAS, P. M. B.; SILVA, M. C.; DOS SANTOS, C. D.; CORREA, A. D. Evaluation of the protective effect of chemical additives in the oxidation of phenolic compounds catalysed by peroxidase. **Environmental technology**, v. 37, n. 10, p. 1288-1295, 2016.

VASCONCELOS, Y. **O polêmico nióbio**. Revista Pesquisa Fapesp, São Paulo, n. 277, p. 1-8, 2019.

VERMA, S.; JAIN, S. L. Nanosized zinc peroxide ( $ZnO_2$ ): a novel inorganic oxidant for the oxidation of aromatic alcohols to carbonyl compounds. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 7, p. 534-539, 2014.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1–2, p. 225–233, 2006.

WOLSKI, L.; ZIOLEK, M. Insight into pathways of methylene blue degradation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over mono and bimetallic Nb, Zn oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 634-647, 2018.

WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J. F.; YATES JUNIOR, J. T. Photooxidation of CH<sub>3</sub>Cl on TiO<sub>2</sub> (110) single-crystal and powdered TiO<sub>2</sub> superfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 335-344, 1995.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, vol. 5, p. 3144-3151, 1972.

ZALESKA, A. Doped TiO<sub>2</sub>: A Review. **Recent Patents on Engineering**, v. 2, n. 3, p. 157-164, 2008.

ZHAO, Y.; ELEY, C.; Hu, J.; FOORD, J. S.; YE, L.; HE, H.; TSANG, S. C. E. Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocrystals with an Active TT (001) Surface. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51 n. 16, p. 3846-3849, 2012.

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

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I.; DECYK, P.; WOLSKI, L. The ability of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, v. 37, p. 85–91, 2013.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I.; DECYK, P.; SOBANSKA, K.; PIETRZYK, P.; SOJKA, Z. Search for reactive intermediates in catalytic oxidation with hydrogen peroxide over amorphous niobium (V) and tantalum (V) oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 288-296, 2015.