

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**RAFAELA VALCARENGHI**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO E CONDIÇÕES DE  
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NA DEGRADAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DO CORANTE TÊXTIL AMARELO REATIVO  
BF-4G**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2021**

**RAFAELA VALCARENGHI**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO E CONDIÇÕES DE  
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NA DEGRADAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DO CORANTE TÊXTIL AMARELO REATIVO  
BF-4G**

Evaluation of the influence of the method and synthesis conditions of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles in photocatalytic degradation of textile dye Reactive Yellow BF-4G

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann  
Coorientador: Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior

PATO BRANCO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



MINISTERIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS PATO BRANCO



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA BACHARELADO

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO E CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE  
NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO  
CORANTE TÊXTIL AMARELO REATIVO BF-4G**

**POR**

**RAFAELA VALCARENGHI**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 20 de maio de 2021 às 19:00 horas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann

Orientador

Prof. Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri

Membro da banca

Prof. Dra. Liliam Cristina Angelo

Membro da banca

---

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.020751/2021-36.

Aos meus pais, com todo carinho do mundo.

## AGRADECIMENTOS

Certamente os próximos parágrafos não irão atender a todas as pessoas que mereciam um agradecimento por fazerem parte desse momento importante na minha vida, portanto peço desculpas desde já a quem por ventura não encontrar seu nome explícito aqui, mas podem ter certeza que fazem parte dos meus pensamentos diários de gratidão.

Agradeço aos meus pais, Diva Santin Valcarenghi e Valmir Valcarenghi que sempre me apoiaram e acreditaram em mim até mesmo quando eu não acreditei. Agradeço por serem esses exemplos de pais e por todo o amor, carinho e compreensão que tiveram comigo ao longo da minha vida, e principalmente ao longo dessa jornada.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Brackmann em primeiro lugar por ter me acolhido como orientanda e ter guiado meus passos até aqui, e, em segundo lugar, por nunca desistir de mim. Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior, por também ter me apoiado, guiado meus passos e sempre acalmar meu coração. Agradeço a todos os amigos que a vida me trouxe e que me apoiaram nessa caminhada, em especial aos melhores amigos da universidade, Larissa Maraschin, Maiara Zanoelo e Luis Gustavo dos Santos Paludo, por apoiarem, chorarem, rirem e estarem presentes em todos os momentos. Não menos importante, agradeço ao Alberto José Maroli Neto, Letycia Alyne Matei, Gabriel Lopes e Rodolfo Faula, pela imensa ajuda nesse último período, sem vocês isso aqui não seria possível. Vocês são demais.

Agradeço a todos os professores da Universidade Tecnológica do Paraná, campus Pato Branco, por repassarem seu conhecimento e me tornarem uma pessoa melhor. Agradeço à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco pela realização das análises de difratometria de raios X e análise térmica, ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C<sup>2</sup>MMa) da UTFPR campus Ponta Grossa pelas análises de espectroscopia fotoacústica e microscopia eletrônica de varredura, à Central Analítica Multiusuário da UTFPR Campo Mourão (CAMulti-CM) pelas análises de espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Com Transformada De Fourier, bem como o Edital 15/2019 - PROPPG - Bolsa-Técnico Fundação Araucária. Os autores também agradecem à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela gentil doação de oxalato amoniaco de nióbio. E mais uma vez, agradeço a cada um que, de alguma forma, contribuiu para que esse sonho pudesse se realizar.

## RESUMO

VALCARENGHI, Rafaela. Avaliação da influência do método e condições de síntese de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na degradação fotocatalítica do corante têxtil amarelo reativo BF-4G. 2021. 76f. TCC (Graduação) – Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2021.

O crescimento do mercado da indústria têxtil vem gerando enorme preocupação quanto ao uso de tratamentos adequados dos resíduos por ela gerados uma vez que os corantes podem causar diversos problemas ambientais, seja pelo grande volume de efluente descartado, ou pelo potencial tóxico das substâncias nele presentes. Neste âmbito, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se mostrando uma alternativa eficaz para a mineralização destas substâncias. O objetivo deste trabalho, neste contexto, foi estudar a degradação do corante Amarelo Reativo BF-4G por meio do POA fotocatalise heterogênea, empregando-se um fotocatalisador à base de nióbio, conhecido como pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), aproveitando o baixo custo de aquisição do material de partida uma vez que o Brasil é o maior detentor de minas do metal. Outro fator que motivou a escolha deste fotocatalisador foram as suas semelhanças com o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), principal fotocatalisador utilizado nos dias atuais, no que tange às propriedades óticas como absorção de energia na região do ultravioleta e energia de *band gap*. Neste trabalho, os óxidos foram sintetizados por duas rotas: método dos precursores poliméricos e a decomposição térmica de complexo metálico, o oxalato amoniacal de nióbio. Ambos os métodos de síntese produziram óxidos estruturalmente muito semelhantes; temperaturas de calcinação de 700 e 800 °C levaram à formação da fase ortorrômbica ao passo que, quando calcinados a 900 °C, os óxidos apresentaram uma mistura de fases ortorrômbica e monoclinica. Morfológicamente, os óxidos não se assemelharam, no entanto, agregados foram observados em todas as amostras. Do ponto de vista ótico, todos os óxidos apresentaram efetiva absorção de energia na região do ultravioleta, com destaque para a amostra sintetizada por decomposição térmica de precursor metálico e calcinada a 700 °C (DT700). Para os testes fotocatalíticos, utilizou-se um reator em batelada, irradiado com uma lâmpada UV e os resultados dos ensaios mostraram que a fotólise degradou 47 % do corante em 120 min. A amostra mais ativa (DT700) degradou cerca de 53 % do corante após o mesmo tempo.

Palavras-chave:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , fotocatalise heterogênea, corante têxtil.

## ABSTRACT

VALCARENGHI, Rafaela. Evaluation of the influence of the method and synthesis conditions of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles in photocatalytic degradation of textile dye Reactive Yellow BF-4G. 2021. 76p. TCC (Graduação) – Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2021.

The growth of the textile industry market has been generating huge concern regarding the use of appropriate treatments for the waste generated by it, since dyes can cause several environmental problems, either due to the large volume of effluent discarded, or due to the toxic potential of the substances present in it. In this context, Advanced Oxidative Processes (AOPs) have been shown to be an effective alternative for the mineralization of these substances. The objective of this work, in this context, was to study the degradation of the BF-4G Reactive Yellow dye by means of heterogeneous photocatalysis, using a niobium-based photocatalyst, known as niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), taking advantage of the low cost of acquisition of starting material since Brazil is the largest holder of metal mines. Another factor that motivated the choice of this photocatalyst was its similarities with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), the main photocatalyst used today, with regard to optical properties such as energy absorption in the ultraviolet region and band gap energy. In this work, the oxides were synthesized by two routes: the polymeric precursor method and the thermal decomposition of a metal complex, the ammonium niobium oxalate. Both methods of synthesis produced structurally very similar oxides; calcination temperatures of 700 and 800 °C led to the formation of the orthorhombic phase whereas, when calcined at 900 °C, the oxides presented a mixture of orthorhombic and monoclinic phases. Morphologically, the oxides were not similar, however, aggregates were observed in all samples. From an optical point of view, all oxides showed effective energy absorption in the ultraviolet region, with emphasis on the sample synthesized by thermal decomposition of metallic precursor and calcined at 700 °C (DT700). For the photocatalytic tests, a batch reactor was used, irradiated with a UV lamp and the results showed that the photolysis degraded 47 % of the dye in 120 min. The most active sample (DT700) degraded about 53 % of the dye after the same time.

Key words: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, heterogeneous photocatalysis, textile dyes.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura molecular do corante amarelo reativo BF-4G. Adaptado de Rodrigues Filho (2012). 18
- Figura 2.** Classificações dos Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de Global Water Intelligence. 20
- Figura 3.** Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor e geração de espécies radicalares, onde BV – banda de valência e BC – banda de condução. Adaptado de Teixeira (2004). 23
- Figura 4.** Estruturas cristalinas referentes ao polimorfismo do TiO<sub>2</sub>. Fonte: Borges (2015). 25
- Figura 5.** Placa de nióbio metálico. Retirado de CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. 26
- Figura 6.** Esquema das modificações estruturais do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com a mudança de temperatura. Modificado de Siddiki et al. (2019). 30
- Figura 7.** Diagrama de energia do semicondutor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 31
- Figura 8.** Esquema generalizado do método dos precursores poliméricos. Adaptado de Galvão (2010). 33
- Figura 9.** Fluxograma do desenvolvimento do projeto. Autoria própria. 34
- Figura 10.** Esquema reacional do método dos precursores poliméricos, modificado de Melo (2007). 36
- Figura 11.** Procedimento de pré-calcinação da resina polimérica. Autoria própria. 37
- Figura 12.** Procedimento de calcinação e obtenção dos óxidos. Autoria própria. 37
- Figura 13.** Esquema reacional utilizado para as reações de fotocatalise, onde 1 corresponde à fonte de radiação, 2 ao reator fotocatalítico, 3 ao sistema de resfriamento e 4 ao sistema de agitação. Autoria própria. 41
- Figura 14.** Exemplo demonstrativo de uma curva de remoção do corante, exemplificando como foram conduzidos os testes reacionais. O retângulo sobre a curva representa a fonte de radiação UV. Autoria própria. 42
- Figura 15.** Processo de síntese do polímero, onde (a) solução de AC e OAN a esquerda e a direita a solução filtrada. (b) Sistema de reacional para produção da resina. (c) Resina sendo formada. (d) Resina retirada do sistema e preparada para secagem. (e) Polímero após secagem

à 110°C em estufa. (f) Polímero macerado e preparado para mufla. (g) “Puff”. (h) Material calcinado. 44

**Figura 16.** Nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas após calcinação. 45

**Figura 17.** (a) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTA (em rosa), (b) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTG (em azul) obtidos para o oxalato amoniaco de nióbio (OAN) cedido pela CBMM, precursor dos óxidos de nióbio DT. 46

**Figura 18.** (a) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTA (em rosa), (b) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTG (em azul) obtidos para o polímero seco obtido pelo método dos precursores poliméricos, precursor dos óxidos de nióbio PP. 48

**Figura 19.** Difractogramas de raios X das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. 50

**Figura 20.** Difractogramas de raios X das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparadas pela decomposição térmica de precursor metálico. 50

**Figura 21.** Espectros de FTIR registrados para os óxidos de nióbio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 700, 800 e a 900 °C. 51

**Figura 22.** Imagens de MEV obtidas para os óxidos de nióbio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a (a-b) 700 °C, (c-d) 800 °C e (d-e) 900 °C com magnificações de 200 e 1000x. 54

**Figura 23.** Imagens de MEV obtidas para os óxidos de nióbio obtidos pela decomposição térmica de precursor metálico e calcinados a (a-b) 700 °C, (c-d) 800 °C e (d-e) 900 °C com magnificações de 200 e 1000x. 55

**Figura 24.** Determinação do valor de PCZ das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (a) e pela decomposição térmica de precursor metálico (b). Autoria própria. 56

**Figura 25.** Espectros fotoacústicos (PA) das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. Autoria própria. 57

**Figura 26.** Fase do sinal (PA) para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. Autoria própria. 58

**Figura 27.** Determinação da energia de *band gap* pelo linear. Autoria própria. 59

**Figura 28.** Determinação da energia de *band gap* pelo método da derivada. Autoria própria. 59

**Figura 29.** Varredura espectral da solução aquosa de corante amarelo reativo BF-4G. Autoria própria. 62

**Figura 30.** Teste fotolítico com radiação ultravioleta, [corante] = 50 mg L<sup>-1</sup> e pH = 3: (a) variação temporal dos espectros da solução de corante, (b) curva de degradação fotolítica, (c) alteração temporal da coloração da solução de corante amarelo reativo BF-4G. 63

**Figura 31.** Variação temporal dos espectros coletados para a solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os ensaios de fotocatalise heterogênea empregando-se 1 g L<sup>-1</sup> de fotocatalisador, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3. Fotocatalisadores: (a) PP700, (b) PP800, (c) PP900, (d) DT700, (e) DT800, (f) DT900. 65

**Figura 32.** Variação temporal dos espectros coletados para a solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os ensaios de fotocatalise heterogênea empregando-se 1 g L<sup>-1</sup> de fotocatalisador P25, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3. 65

**Figura 33.** Alteração temporal da coloração da solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os testes fotocatalíticos conduzidos com 1 g L<sup>-1</sup> de fotocatalisador, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3. Fotocatalisadores empregados: (a) PP700, (b) DT700, (c) P25. 66

**Figura 34.** Degradação do corante amarelo reativo BF-4G em função do tempo do processo fotocatalítico realizado com 1 g L<sup>-1</sup> de fotocatalisador, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3. Fotocatalisadores empregados: (a) sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, (b) obtidos pela decomposição térmica de precursor metálico. 67

**Figura 35.** Alteração temporal da coloração da solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os testes fotocatalíticos conduzidos com fotocatalisador DT700, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3. Concentrações de fotocatalisador empregadas: (a) 0,5, (b) 1,0, (c) 2,0 mg L<sup>-1</sup>. 68

**Figura 36.** Degradação do corante amarelo reativo BF-4G em função do tempo do processo fotocatalítico realizado com concentrações de fotocatalisador DT700 de 0,5; 1,0 e 2,0 g L<sup>-1</sup>, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3. 68

**Figura 37.** Degradação do corante amarelo reativo BF-4G em função do tempo do processo fotocatalítico realizado com concentrações de fotocatalisador DT700 de 0,5; 1,0 e 2,0 g L<sup>-1</sup>, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Propriedades físicas do nióbio. Adaptado de Lopes et al. (2015) e tabela periódica. 27
- Tabela 2.** Exemplos de trabalhos recentes em que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi empregado como fotocatalisador ativo em diversas aplicações. Autoria própria. 29
- Tabela 3.** Especificações dos reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Autoria própria. 35
- Tabela 4.** Determinação do tamanho de cristalito das fases majoritárias dos polimorfos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Autoria própria. 51
- Tabela 5.** Valores de *band gap* determinados para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. A determinação se deu pelos métodos linear e da derivada. Autoria própria. 60
- Tabela 6.** Determinação dos valores máximos de comprimento de onda capazes de promover a excitação eletrônica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. Autoria própria. 61

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS .....	17
3.2 CORANTES TÊXTEIS .....	17
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	19
3.3.1 Fotocatálise Heterogênea .....	21
3.3.2 Fatores que influenciam na atividade fotocatalítica .....	23
3.3.3 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	25
3.4 NIÓBIO (Nb) .....	26
3.5 PENTÓXIDO DE NIÓBIO (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	27
3.6 ROTAS DE SÍNTESE .....	32
3.6.1 Método dos Precursores Poliméricos ou Método de Pechini adaptado .....	32
3.6.2 Método de decomposição térmica de complexo metálico.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	35
4.1.1 Insumos químicos .....	35
4.1.2 Método dos Precursores Poliméricos ou Método de Pechini Adaptado.....	35
4.1.3 Método da decomposição térmica de precursor metálico .....	37
4.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO .....	38
4.2.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA-DTA).....	38
4.2.2 Difratomia de Raios X (DRX) .....	38

4.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Com Transformada De Fourier (FTIR).....	39
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.2.5 Espectroscopia Fotoacústica (EF) .....	39
4.2.6 Ponto de carga zero (PCZ) .....	40
4.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	40
4.3.1 Varredura Espectral do Corante .....	40
4.3.2 Fotocatálise heterogênea .....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	43
5.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO .....	45
5.2.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA-DTA).....	45
5.2.2 Difractometria de raios X (DRX) .....	49
5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 51	
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	53
5.2.5 Ponto de carga zero (PCZ) .....	55
5.2.6 Espectroscopia fotoacústica (EF) .....	57
5.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	61
5.3.1 Varredura espectral do corante .....	61
5.3.2 Ensaios fotolíticos.....	62
5.3.3 Ensaios fotocatalíticos .....	64
5.3.3.1 Influência da temperatura de calcinação sobre a atividade fotocatalítica .....	64
5.3.3.2 Influência da concentração de fotocatalisador sobre a atividade fotocatalítica ..	67
6 CONCLUSÃO .....	69
7 REFERÊNCIAS.....	70
ANEXOS.....	75

## 1 INTRODUÇÃO

Muito se fala sobre como as indústrias têxteis vêm gerando resíduos causadores de poluição por tratamento indevido e como tratá-los para que não provoquem prejuízos ao meio ambiente e conseqüentemente à saúde humana. Uma das maiores preocupações é quanto ao efluente gerado em razão da lavagem dos tecidos que são abluídos nos corantes. Esses efluentes, além de serem contaminantes visíveis, são também grandes poluidores de águas e solos devido à carga orgânica e tóxica oriunda dos corantes.

Existem hoje, no mercado, uma vasta gama de corantes, classificados quanto ao seu grupo cromóforo e de acordo com a sua aderência à fibra. Dentre estes, encontra-se o corante Amarelo Reativo BF-4G, pertencente à família dos corantes reativos, do tipo azo e do tipo bi funcionais. Segundo seu boletim técnico, todos os corantes do tipo bi funcionais são caracterizados por possuir um sistema de cromóforos ligados a dois sistemas reativos, chamados de grupamentos vinilsulfona e cloro triazina.

Devido aos problemas gerados com o tratamento ineficiente destes efluentes, surgiram nas últimas décadas muitos métodos para degradação e tratamento, como os Processos Oxidativos Avançados (POAs), muito estudados e utilizados devido a sua facilidade, baixo custo e degradação parcial ou completa dos contaminantes. Agrupados como processos heterogêneos e homogêneos, com ou sem presença de radiação, podem tratar uma enorme quantidade de poluentes, operando com baixa seletividade, o que aumenta a sua procura.

Dentre os POAs, um dos processos mais utilizados devido a sua alta eficiência é a fotocatalise heterogênea, que emprega um semicondutor e radiação para gerar radicais altamente reativos capazes de degradar inúmeros compostos. A fotocatalise heterogênea apresenta muitas vantagens em termos de degradação, pois geralmente remete a resultados mais eficientes e rápidos em comparação com outros processos. É importante ressaltar a importância da escolha de um semicondutor adequado para o processo uma vez que ele é peça chave na formação dos radicais que atuarão na degradação do poluente.

Neste âmbito, um material semicondutor que vem chamando atenção da comunidade científica, nos últimos anos, é o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Cerca de 90 % da produção mundial de nióbio se encontra no Brasil já que, em nosso país, se encontram 98 % das reservas mundiais do elemento. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possui características físico-químicas interessante do ponto de

vista fotocatalítico, como o seu valor de energia de *band gap* próximo ao de outro semicondutor já muito utilizado, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), em torno de 3,2 eV. Ademais, os precursores de titânio são extremamente caros e, nesse sentido, o pentóxido de nióbio pode vir a configurar um substituto ao dióxido de titânio em processos de remediação ambiental por meio da fotocatalise heterogênea.

Neste trabalho, foi avaliada a influência do método de síntese e da temperatura de calcinação nas propriedades do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e conseqüentemente na sua atividade na degradação fotocatalítica do corante Amarelo Reativo BF-4G em solução aquosa. Os métodos de síntese estudados foram o método dos precursores poliméricos e a decomposição térmica de precursor metálico, ambos partindo do Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN), em busca de material nanoparticulado e de fácil remoção do meio reacional após os experimentos fotocatalíticos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do método de síntese e da temperatura de calcinação na obtenção de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para atuação como fotocatalisador na reação de degradação do corante Amarelo Reativo BF-4G em meio aquoso.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar, por meio do método dos precursores poliméricos, a resina precursora do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- Obter o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio da decomposição térmica de precursor metálico (complexo amoniacal);
- Investigar a decomposição térmica dos precursores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  empregados;
- Caracterizar os óxidos de nióbio obtidos no que tange às suas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas;
- Analisar o efeito da temperatura de calcinação dos precursores (resina polimérica e complexo amoniacal) nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- Avaliar o efeito do método de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos óxidos sintetizados na reação de degradação do corante Amarelo Reativo BF-4G;
- Correlacionar as propriedades físico-químicas dos materiais com seu desempenho fotocatalítico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

O setor têxtil brasileiro é o quinto a nível mundial, com mais de 27 mil empresas instaladas, e é destaque no cenário mundial não somente pela tecnologia, mas também pela dimensão do seu parque têxtil que gera aproximadamente 1,5 milhão de empregos (ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil, 2021). Sendo um setor tão amplo, tende a utilizar um grande volume de água em vários dos seus processos de produção, gerando efluentes que quase sempre são tratados indevidamente causando problemas ambientais e de saúde (Kunz et al. 2002).

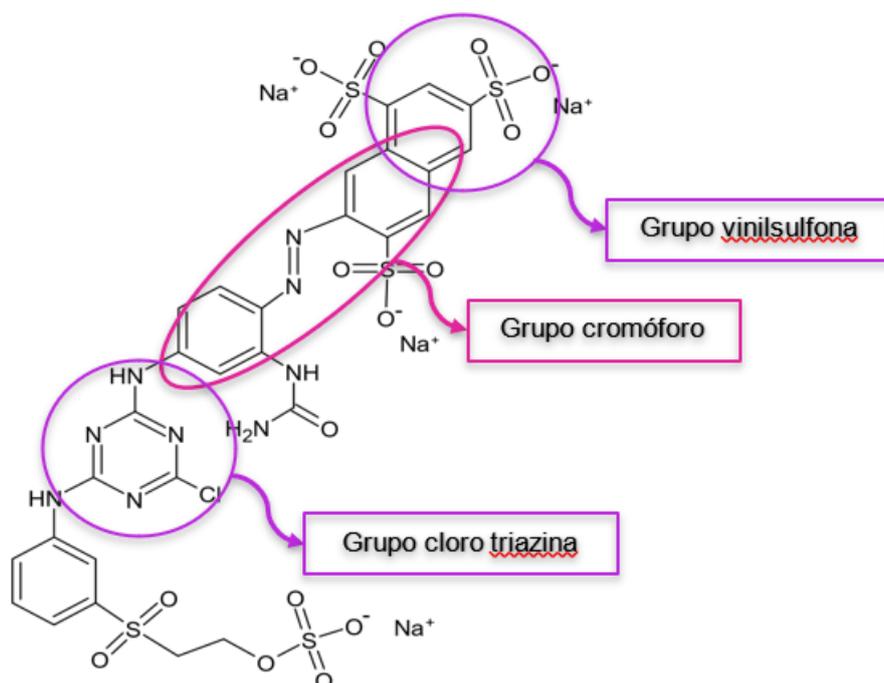
As indústrias têxteis utilizam técnicas convencionais para os tratamentos dos resíduos sólidos gerados, geralmente processos físicos como prensagem, secagem e aterramento. Entretanto, esses tratamentos diminuem apenas a contaminação por partículas, e não resolve o problema da coloração ou ainda, da contaminação por moléculas orgânicas oriundas de lavagem dos produtos nos efluentes líquidos (Kunz et al. 2002).

Diferentes formas de descontaminação dos efluentes gerados, como os processos de biodegradação, colunas de troca iônica, osmose reversa, nanofiltração, tratamentos com ozônio ou cloro, reação foto-Fenton e ainda a oxidação fotocatalítica, podem ser empregados (Kunz et al. 2002 e Saupe et al. 2005). Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo estudados pela indústria uma vez que podem ser utilizados na degradação completa ou parcial de compostos orgânicos de forma menos custosa comparada a outros métodos (Brites et al., 2011).

#### 3.2 CORANTES TÊXTEIS

Corantes têxteis são os solutos parcial ou totalmente dissolvidos em um solvente, formando uma solução líquida aplicada sobre a fibra têxtil. Os corantes devem apresentar estruturas químicas com afinidade à fibra sobre a qual serão aplicados. Essas substâncias podem ser classificadas pelo grupo cromóforo (responsável pela cor) e pelos grupos auxiliares (responsáveis pela fixação) (Rodrigues Filho 2012). Existem diferentes classificações de corantes, sendo os principais os corantes reativos, diretos, azóicos, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores.

O corante investigado neste trabalho é o Amarelo Reativo BF-4G, um pó amarelo com solubilidade superior a  $100 \text{ g L}^{-1}$  em água a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Trata-se de um corante do tipo azo, estável e sua disposição no meio ambiente pode aumentar o teor de compostos organo-halogenados adsorvíveis, de difícil separação dos efluentes. Possui sistemas cromóforos ligados a dois sistemas reativos designados por vinilsulfona e cloro triazina (Rodrigues Filho 2012). Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura molecular do corante amarelo reativo BF-4G. Adaptado de Rodrigues Filho (2012).

Os corantes reativos recebem esta classificação por sua capacidade de formar ligações covalentes com grupos contendo hidroxila, amino, hidroxila das fibras celulósicas e tióis das fibras proteicas, devido ao seu grupo eletrofílico (ou grupo de reação).

Quanto às estruturas, podem ser definidos pela função azo ou antraquinona, que se refere ao grupo cromóforo da molécula. Além dos grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila, que se referem à parte eletrofílica da molécula (Kunz et al. 2002 e Rodrigues Filho 2012).

A contaminação dos corpos d'água acarreta não somente poluição visual, mas principalmente os processos biológicos do meio. A estrutura complexa dos corantes pode trazer consigo diversos fatores de contaminação, sendo que o tratamento incorreto do efluente pode

acarretar na formação de moléculas ainda mais reativas e de maior impacto sobre o ambiente do que a molécula original. Além do mais, alguns estudos mostram que algumas classes de corantes, em específico os do tipo azo, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Kunz et al., 2002). Por isso, a introdução de tratamentos eficientes é tão importante e vem sendo tão estudada nos últimos anos.

### 3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A contaminação oriunda de efluentes com presença de moléculas orgânicas não eliminadas por outros tipos de processos (como filtrações, incinerações e tratamentos biológicos) faz com que se torne necessário o desenvolvimento de novos procedimentos que degradem efetivamente o efluente, como os Processos Oxidativos Avançados, ou também conhecidos pela sigla POAs (em inglês, *advanced oxidation processes*, AOPs).

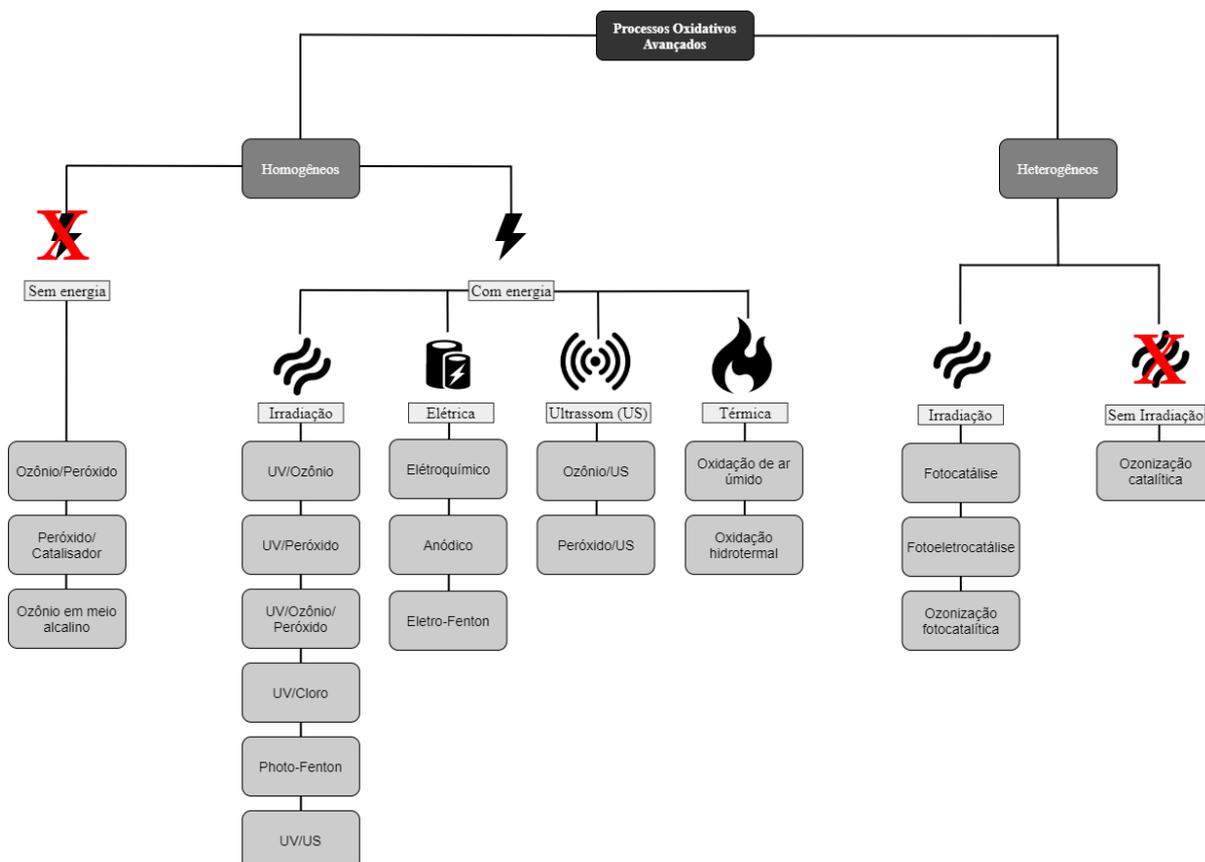
Os POAs se caracterizam pela transformação de contaminantes orgânicos presentes na amostra, em dióxido de carbono, água e componentes inorgânicos, por meio da geração de espécies transitórias oxidantes como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que reagem com a matéria contaminante, degradando-a (Teixeira, 2004). Radicais são espécies que possuem um ou mais elétrons desemparelhados na sua última camada eletrônica, tornando-os altamente reativos devido à necessidade de ceder ou capturar elétrons para se estabilizar.

O radical hidroxila, por exemplo, possui um alto poder oxidante e é um dos radicais mais produzidos durante a aplicação dos POAs. Esse radical reage rapidamente e sem seleção com vários compostos orgânicos, desencadeando uma série de reações de degradação, resultando idealmente na formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e minerais, ou pelo menos, na geração de espécies com maior biodegradabilidade do que a espécie inicial, o que possibilitaria a associação do POA com um sistema biológico de tratamento. Nesse sentido, pode-se inferir que a degradação pode ser completa, formando produtos seguros mineralizados, ou parcial, onde são formadas moléculas, em relação às iniciais, mais pobres em elétrons (consequentemente menos reativas), menores em termos de massa molecular, com maior afinidade com o meio aquoso e ainda, biodegradáveis (Coha et al. 2021).

Os POAs podem utilizar-se ou não de energia luminosa para oxidação, e uma das suas maiores vantagens se encontra no fato de que se pode trabalhar à temperatura ambiente, produzindo radicais altamente reativos que atingem as moléculas contaminantes. Além disso, outros reagentes como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) podem ser inseridos

no sistema, com ou sem a presença de um catalisador (semicondutor) combinado (Brites et al., 2011; Nogueira et al., 2007).

Além das vantagens citadas, os POAs ainda configuram uma alternativa limpa e não seletiva, ou seja, podem degradar uma enorme variedade de compostos, independente da sua natureza química (Lopes 2013). Os principais POAs são ilustrados na Figura 2.



**Figura 2.** Classificações dos Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de Global Water Intelligence.

Outras vantagens dos POAs podem ser citadas, como a aplicação para reduzir a concentração de compostos gerados em tratamentos anteriores (aromáticos halogenados oriundos da desinfecção convencional com cloro, por exemplo), aplicação em amostras com concentrações muito baixas de contaminante e, em sua grande maioria, os POAs não geram resíduos. No entanto, sua aplicabilidade também possui limitações, como indisponibilidade em escala adequada, custos elevados, possível formação de subprodutos que podem vir a ser tóxicos, e restrições quando há concentrações elevadas de contaminantes (Fioreze et al. 2014).

A limitação destes processos está ligada principalmente ao custo da fonte de radiação UV, consumo dos produtos utilizados como oxidantes e manutenção do sistema (Araújo et al. 2014).

Neste trabalho, o semicondutor  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , na presença de luz ultravioleta, foi utilizado no estudo da degradação do corante têxtil citado anteriormente, utilizando o POA conhecido como fotocatalise heterogênea.

### 3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

O processo de fotocatalise heterogênea é um dos POAs que vêm sendo amplamente investigados nas últimas décadas. O processo é baseado na irradiação de luz artificial ou solar sobre um semicondutor (fotocatalisador), fazendo com que haja formação de radicais (principalmente  $\cdot\text{OH}$ ) a partir da oxidação de moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos na superfície do catalisador, sendo que estes radicais possuem a capacidade de oxidar as moléculas poluentes no meio reacional, seja ele aquoso ou gasoso. A formação de radicais idealmente mineraliza parcial ou totalmente os contaminantes (Brites et al., 2011; Nogueira e Jardim 1998).

No processo de fotocatalise heterogênea, faz-se uso de semicondutores como fotocatalisadores em função de suas propriedades eletrônicas. Os semicondutores possuem duas bandas energéticas a serem destacadas: uma de menor energia denominada banda de valência (BV), e outra de maior energia, denominada banda de condução (BC). Entre estas bandas, existe uma região proibida, ou seja, em que não há orbitais disponíveis para acomodação de elétrons. Esta região é denominada de “*band gap*”, e a diferença de energia entre a BC e a BV é conhecida como energia da *band gap*. O início do processo fotocatalítico está intimamente associado com essa energia, pois a fotocatalise heterogênea apenas se processa caso o semicondutor seja irradiado com radiação de energia igual ou superior à energia de *band gap* do material.

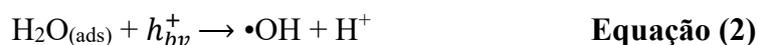
Quando a radiação incidida sobre o semicondutor possui energia, pelo menos igual à energia de *band gap*, há absorção de fótons e, elétrons são promovidos da BV para a BC, fenômeno conhecido como excitação eletrônica. Os elétrons excitados podem também retornar para a BV, liberando energia, processo denominado de recombinação eletrônica (Nogueira e Jardim, 1998).

O processo de excitação eletrônica é responsável pela formação dos chamados pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ). Um excesso de elétrons ( $e^-$ ) se localiza na BC ao passo que a BV se torna pobre em elétrons ou, dito de outra forma, rico em lacunas ( $h^+$ ), que representa justamente essa

falta de elétrons. Como já reportado, é o fenômeno de excitação eletrônica, equacionado em (1), que desencadeia o processo fotocatalítico.



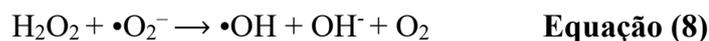
Em meio aquoso, a lacuna formada na BV pode reagir com a água ou com íons hidroxila (Eq. (2) e (3), respectivamente), oxidando-os e, dessa forma, originando espécies radicalares oxidantes:



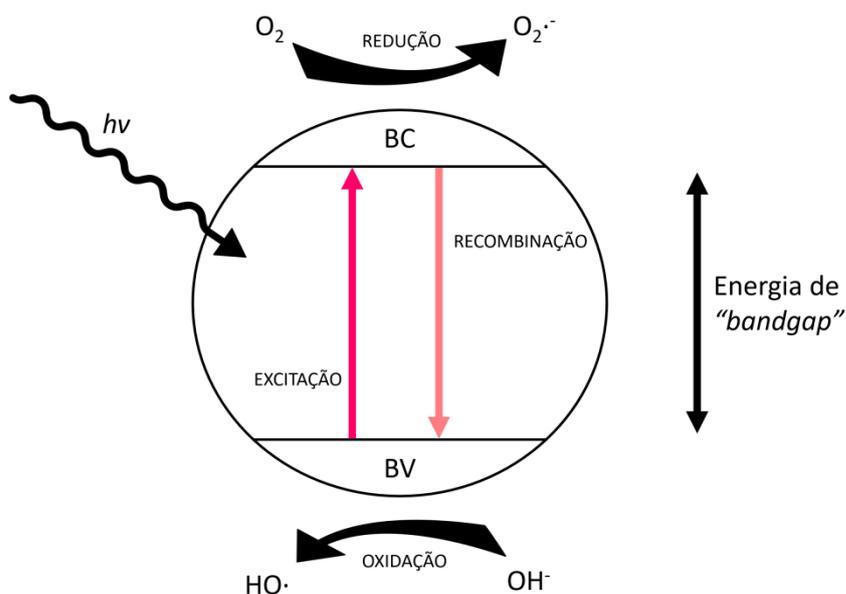
Já os elétrons na BC podem reagir com as moléculas de oxigênio dissolvido, reduzindo-as e produzindo também radicais, nesse caso, os radicais superóxidos (Eq. (4)), ou podem reagir com peróxido de hidrogênio caso esse seja adicionado ou formado no meio (Eq. (5)), formando radicais hidroxila:



Além destas, outras reações podem ocorrer, no meio aquoso, envolvendo os radicais formados:



Na Figura 3, é apresentado um esquema dos processos de excitação e recombinação eletrônica e também a geração de radicais.



**Figura 3.** Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor e geração de espécies radicalares, onde BV – banda de valência e BC – banda de condução. Adaptado de Teixeira (2004).

As espécies radicalares então formadas podem atuar na oxidação e consequente degradação de espécies orgânicas presentes no meio reacional. No caso do presente trabalho, o corante têxtil Amarelo Reativo BF-4G configura a molécula a ser degradada por meio do mecanismo fotocatalítico.

### 3.3.2 Fatores que influenciam na atividade fotocatalítica

#### a) Concentração de fotocatalisadores

A concentração de fotocatalisador que deve ser utilizada é um fato de extrema importância nos processos fotocatalíticos. Quanto maior essa concentração, maior é o número de sítios ativos, facilitando e aumentando a produção de radicais. No entanto, deve se levar em consideração que a produção desses radicais depende da irradiação, e, uma vez que o excesso de material sólido pode turvar a suspensão, a penetração de luz pode ser reduzida, diminuindo consequentemente a efetividade catalítica (Malato et al., 2016).

#### b) Concentração de oxigênio

O oxigênio dissolvido tem papel fundamental nas reações fotocatalíticas uma vez que consegue reagir com os elétrons gerados na BC a partir da incidência de luz, o que impede ou dificulta o processo de recombinação eletrônica. Uma rápida recombinação diminui a efetividade do processo fotocatalítico uma vez que extingue os pares  $e^-/h^+$ , necessários para a produção de radicais oxidantes. Além do mais, o oxigênio dissolvido não compete com os poluentes na adsorção e é de extrema importância para a completa mineralização dos poluentes (Dal'Toé 2018; Spasiano et al. 2015).

#### c) pH do meio reacional

O pH influencia diretamente nos processos fotocatalíticos, determinando a carga superficial das partículas no meio e a capacidade de adsorção ou dessorção das moléculas a serem degradadas (Lee et al., 2016; Malato et al., 2016).

#### d) Intensidade luminosa

A fonte de radiação e o comprimento de onda correto são essenciais, pois, para gerar os radicais, deve haver incidência de luz gerando fótons de energia igual ou superior à do *band gap* do semicondutor, logo, se a faixa de energia da luz incidente for menor que a de energia de *band gap* do fotocatalisador não ocorrerá o fenômeno de excitação eletrônica (Malato et al., 2016).

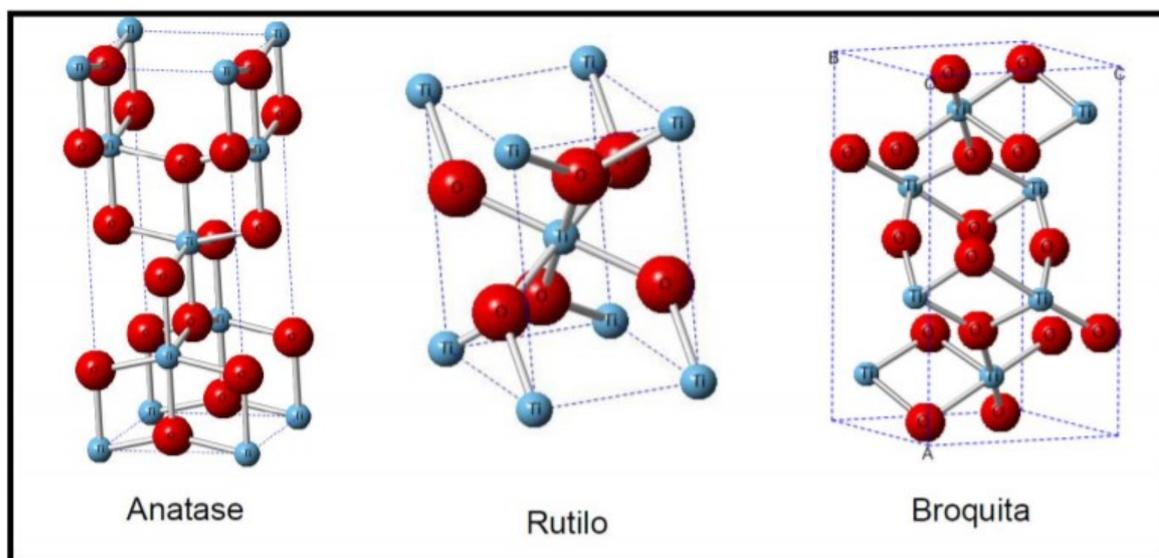
#### e) Temperatura

Geralmente os processos fotocatalíticos são conduzidos à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. No entanto, a temperatura traz consigo algumas características atreladas à adsorção dos poluentes. Alguns estudos mostram que geralmente processos que ocorrem em temperaturas entre 20 e 80 °C podem reduzir a adsorção das moléculas de poluentes ao mesmo tempo que temperaturas maiores podem aumentar a taxa de degradação. Porém o aumento da temperatura também aumenta a taxa de recombinação dos elétrons, o que ao final, pode ser prejudicial para o processo de fotocatalise (Lee et al. 2016; Colpani et al. 2018).

### 3.3.3 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

Diversos são os fotocatalisadores investigados em diferentes aplicações, mas o mais utilizado e de maior destaque é, sem sombra de dúvida, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), pois apresenta vantagens como relativo baixo custo, atoxicidade, ampla faixa de pH de trabalho, estabilidade química, entre outras vantagens práticas. No que tange aos fenômenos eletrônicos, o TiO<sub>2</sub> é caracterizado como um fotocatalisador que absorve radiação ultravioleta de forma eficiente, formando pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> que não se recombinam tão rapidamente frente a outros semicondutores, o que permite que as etapas constituintes do processo fotocatalítico tomem lugar (Ferreira e Daniel, 2004).

Das três fases cristalinas polimórficas do TiO<sub>2</sub>, reconhecidas como anatase, rutilo e broquita (Figura 4), a primeira é a mais fotoativa, com um *band gap* de 3,2 eV (Mitsionis e Vaimakis, 2012).



**Figura 4.** Estruturas cristalinas referentes ao polimorfismo do TiO<sub>2</sub>. Fonte: Borges (2015).

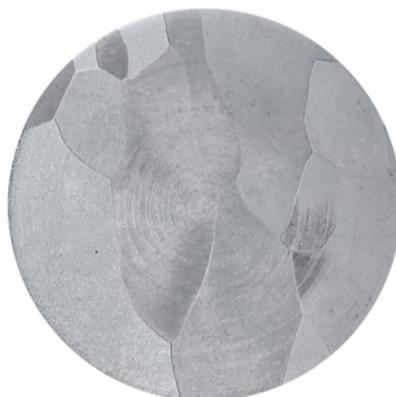
Apesar do apontamento de maior fotoatividade para a fase anatase, muitos estudos vêm sugerindo a aplicação de TiO<sub>2</sub> com fase mista, como por exemplo o semicondutor comercializado pela Evonik, denominado Degussa P25, que é constituído por cerca de 80 % anatase e 20 % rutilo. Estes estudos mostram uma superioridade catalítica comparada com a fase anatase pura. Sugere-se que a transferência de elétrons entre as duas fases possa facilitar as reações fotocatalíticas, uma vez o contato direto das duas fases amplia a separação entre elétrons e buracos retardando as reações de recombinação do elétron (Palhares, 2019).

Contudo, existem limitações na utilização deste semicondutor em processos fotocatalíticos, como o fato de que sua energia de *band gap* ser relativamente alta para o uso com energia na região do visível, o que implica que o mesmo só pode ser fotoativado por energia na região do ultravioleta a qual representa apenas 3 a 5 % da energia solar que atinge a superfície terrestre, o que inviabiliza a sua utilização com luz solar. (Wang et al. 2015). Além disso, os precursores de titânio são muito caros, por exemplo, litro de isopropóxido de titânio 97 % é vendido a R\$ 544,00 pela empresa Sigma-Aldrich. Neste âmbito, estudos têm sido realizados no sentido de se obter semicondutores que possuam atividade fotocatalítica semelhante ao  $\text{TiO}_2$ , mas que sejam mais viáveis economicamente. Nesse trabalho, visa-se investigar a eficiência fotocatalítica do óxido simples  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e usa-se o semicondutor P25 como um padrão para as atividades fotocatalíticas.

### 3.4 NIÓBIO (Nb)

Charles Hatchet descobriu, em 1881, o colúmbio (atualmente conhecido como o elemento nióbio) a partir do isolamento do óxido de um mineral recém descoberto, a columbita, que é composta por cerca de 30 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Somente em 1951, o elemento foi nomeado como nióbio pela *International Union of Chemists* (Silva 1994).

O nióbio, apresentado na Figura 5, é um metal brilhante e cinza (em contato com o ar, passa a assumir uma cor azulada), dúctil, macio e classificado como material refratário (Leindecker 2013).



**Figura 5.** Placa de nióbio metálico. Retirado de CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

Pertencente à família 5, é o elemento menos eletropositivo, possuindo um elétron extra na camada *d*, o que proporciona uma forte ligação metal-metal, fazendo com que seu ponto de

fusão e ebulição sejam consideravelmente altos. Apesar de apresentar vários estados de oxidação, o estado pentavalente ( $\text{Nb}^{+5}$ ) é o mais estável (Lopes et al. 2015). Na Tabela 1, são apresentadas as principais características físicas do nióbio.

PROPRIEDADES	VALORES
Número atômico	41
Raio atômico	198 pm
Massa atômica	92,9064 u
Densidade	8570 kg m <sup>-3</sup>
Ponto de fusão	2750 K
Ponto de ebulição	5017 K
Condutividade térmica	54 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado (CCC)
Estados de oxidação	+5 até -1

**Tabela 1.** Propriedades físicas do nióbio. Adaptado de Lopes et al. (2015) e tabela periódica.

Cerca de 98 % das reservas mundiais de nióbio se encontram no Brasil, que também é responsável por 90 % da produção mundial, e, segundo a CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, o nióbio é empregado nos setores automotivos, aeroespaciais e ferroviários devido a sua resistência ao desgaste, força mecânica e, além disso, estrutura projetos modernos de forma eficiente solucionando problemas complexos da engenharia de forma econômica. Os materiais contendo nióbio ganharam destaque em pesquisas em catálise heterogênea a partir da década de 1990, com adições de pequenas quantidades do metal a catalisadores tradicionais, revelando considerável atividade catalítica do elemento (Lopes et al. 2015).

### 3.5 PENTÓXIDO DE NIÓBIO ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é um pó composto por partículas brancas, insolúveis em água e estáveis. Sua característica anfótera faz com que possa ser dissolvido em qualquer ácido ou base forte. Trata-se de um semicondutor e sua energia de *band gap* varia de de 3,0 a 4,0 eV. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contém sítios ativos ácidos de Brönsted e Lewis (Lopes et al. 2015).

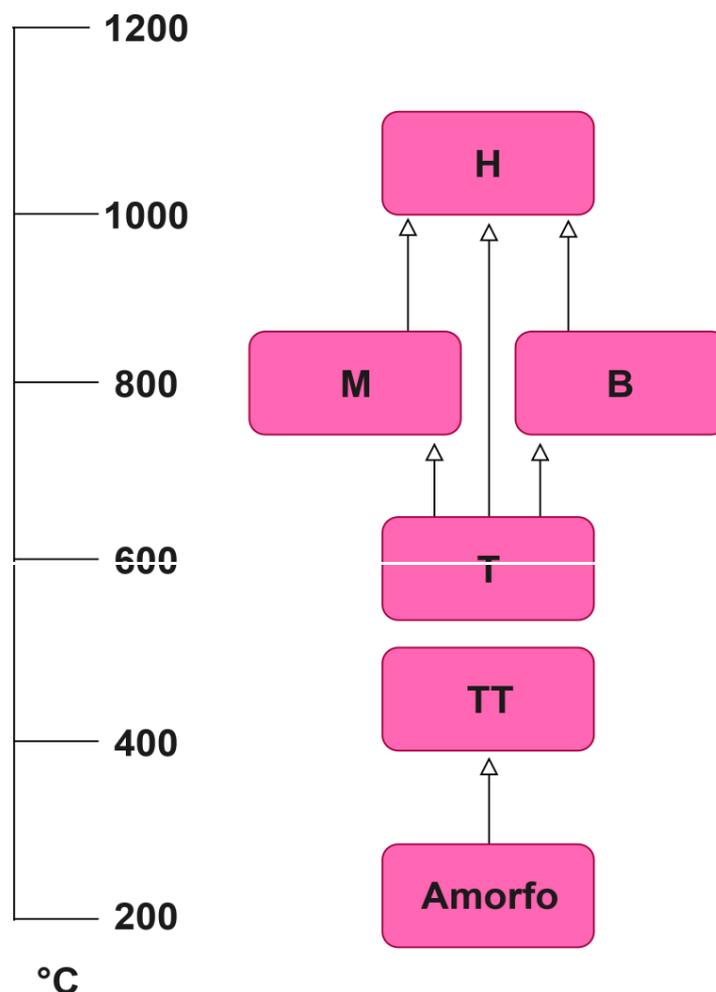
Há um grande interesse neste óxido, pois o mesmo possui propriedades adequadas para aplicações em diferentes segmentos como fotoeletrodos, sensoriamento de gás, eletrocromica e catálise. A substituição de alguns reagentes por óxidos catalisadores vem aumentando na indústria, modificando as formas de controle ambiental (Zhao et al. 2012).

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem se destacado nos últimos anos como fotocatalisador, pois apresenta valores de *band gap* muito parecidos com os do  $\text{TiO}_2$ , óxido mais utilizado na fotocatalise (Leindecker 2013). Vários estudos utilizando o pentóxido de nióbio como fotocatalisador vêm sendo realizados, sendo alguns apresentados na Tabela 2. De acordo com a mesma, pode-se inferir que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser empregado como um fotocatalisador ativo para uma série de reações.

<b>Material</b>	Nanofios de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nanoestruturas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO suportado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Co-precipitado BiNb <sub>5</sub> O <sub>14</sub>
<b>Aplicação</b>	Degradação do corante Rodamina-B.	Fotocatalisador degradante do corante azul de metileno (MB) e Rosa bengala (RB).	Degradação do corante azul de bromofenol (BPB).	Fotodegradação de corantes.
<b>Resultados</b>	Diminuição da energia de <i>band gap</i> , aumento da absorção de luz e redução da taxa de recombinação de carga em relação a método de síntese convencional.	Degradação de até 87% (MB) e 62% (RB) em 90 e 180 min, respectivamente.	Degradação superior a 80% após 2h.	As atividades fotocatalíticas foram significativamente melhoradas com a mistura do óxido de nióbio com o bismuto.
<b>Referências</b>	Zhang et al. (2019)	Rathnasamy et al. (2019)	Pereira da Costa et al. (2019)	Huang et al. (2019)
<b>Material</b>	Catalisador Fe/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Catalisadores Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com Zn	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /tanino-formaldeído	Catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Aplicação</b>	Degradação do Triclosan e da 2,8-diclorobenzeno-p-dioxina.	Degradação da Rodamina B e do ácido caféico.	Decomposição do azul de metileno.	Redução de Cr (VI) por processo fotocatalítico.
<b>Resultados</b>	Os catalisadores com maior carga de ferro apresentaram menor valor de energia de <i>band gap</i> em relação aos catalisadores calcinados em menores temperaturas que 946 °C.	Significativa diminuição do <i>band gap</i> , com a presença de Zn, diminuindo a energia de ativação do catalisador.	Eficiência catalítica superior à do TiO <sub>2</sub> .	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> apresentou eficiência fotocatalítica 20% superior a do TiO <sub>2</sub> na redução de Cr (VI).
<b>Referências</b>	Fidelis et al. (2019)	Oliveira et al. (2019)	De Moraes et al. (2019)	Josué et al. (2020)
<b>Material</b>	Fotocatalisador Pt-TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Argila bentonita com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fotocatalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Aplicação</b>	Degradação de diclofenaco e cetoprofeno.	Degradação de corante têxtil reativo.	Degradação do corante alaranjado de metila.	Degradação fotocatalítica do corante Rodamina B.
<b>Resultados</b>	A heterojunção Pt-TiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> apresentou a melhor atividade fotocatalítica.	Promoveu a redução, após 2h, de 98% da intensidade da banda referente ao grupo cromóforo.	A energia de <i>band gap</i> do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> diminuiu de 3,0 para 2,7 eV, quando utilizado com Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , atividade fotocatalítica acima de 60%.	Os níveis de degradação chegaram a 98,99%, variando-se concentração do corante e tempo de fotocatalise.
<b>Referências</b>	Sacco et al. (2020)	Lacerda et al. (2020)	Osman et al. (2021)	Ücker et al. (2021)

**Tabela 2.** Exemplos de trabalhos recentes em que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi empregado como fotocatalisador ativo em diversas aplicações. Autoria própria.

As características estruturais do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  podem ser variadas com o aumento da temperatura de calcinação. Na Figura 6, são representados os polimorfos que podem ser obtidos de acordo com a temperatura de calcinação empregada no procedimento de síntese. Vale ressaltar que as temperaturas de transição das diversas fases do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são dependentes do método de síntese empregado. As fases estão representadas da seguinte maneira: TT – pseudo-hexagonal, T - ortorrômbica, M - tetragonal, B - monoclinica menos cristalina e H - monoclinica.

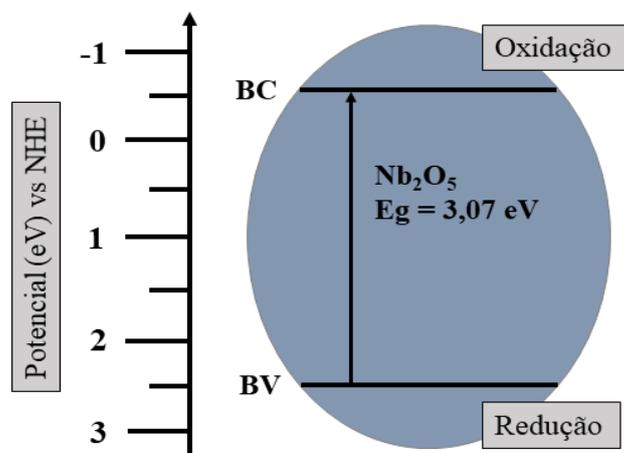


**Figura 6.** Esquema das modificações estruturais do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com a mudança de temperatura. Modificado de Siddiki et al. (2019).

Segundo Ükcer et al. (2021), ao passo que a estrutura cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  varia, a estrutura eletrônica também se altera, resultando em mudanças significativas no intervalo da banda, ou seja, na energia de *band gap*.

Um material com valores menores de energia de *band gap* pode absorver radiação com maiores comprimentos de onda e, conseqüentemente, pode ter modificadas as posições das BC e BV, ou seja, a energia da BC e da BV podem ser menores ou maiores, influenciando diretamente na capacidade redox do semicondutor e no seu desempenho catalítico.

Wu et al. (2017) propuseram um diagrama de energia de uma partícula do semicondutor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilustrado na Figura 7.



**Figura 7.** Diagrama de energia do semicondutor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Fonte: Wu et al. (2017).

Para um semicondutor, a BV e a BC podem ser calculadas a partir das duas equações abaixo:

$$E_{BV} = x - E^e + 0,5E_g \quad \text{Equação (9)}$$

$$E_{BC} = E_g - E_{BV} \quad \text{Equação (10)}$$

Onde  $E_{BV}$  é o potencial da borda da banda de valência,  $E_{BC}$  é o potencial da borda da banda de condução,  $x$  é a eletronegatividade absoluta do semicondutor (5,55 eV para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),  $E^e$  é a energia dos elétrons livres em escala de hidrogênio (cerca de 4,5 eV vs NHE, onde NHE = *Normal Hydrogen Electrode*) e  $E_g$  é a energia de *band gap* (utilizada como média de 3,07 eV).

Portanto, todas as moléculas com potenciais redox que se situem no intervalo de potencial da BC e da BV podem sofrer redução ou oxidação pelo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Além da posição das bandas eletrônicas, há outros fatores importantes para que um processo fotocatalítico seja efetivo, como por exemplo, a área superficial do catalisador. Este fator está interligado diretamente com o aumento da temperatura de calcinação uma vez que, quanto maior a temperatura, aumenta-se a tendência à coalescência dos poros, resultando em um aumento no tamanho da partícula, fenômeno conhecido como sinterização. O volume dos poros tem a mesma tendência, portanto, em geral, quanto maior a temperatura, menor o volume dos poros. O aumento na temperatura do tratamento térmico tende a resultar, dessa forma, em uma quantidade maior de nanocristalitos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que causa redução na área superficial do semicondutor, devido ao fato de que os cristais anisotrópicos são formados em altas temperaturas devido ao mecanismo de crescimento orientado (Ücker et al. 2021).

### 3.6 ROTAS DE SÍNTESE

Existem inúmeras metodologias para a obtenção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como os métodos hidrotermais, solvotérmicos, anódicos, sol-gel, eletrodeposição, precipitação química e precursores poliméricos (Raba et al. 2016).

Neste trabalho, serão empregados dois métodos de síntese: precursores poliméricos ou método de Pechini adaptado e decomposição térmica de complexo metálico.

#### 3.6.1 Método dos Precursores Poliméricos ou Método de Pechini adaptado

Maggio P. Pechini, em 1967, patenteou o método de obtenção de complexos polimerizáveis por meio da presença de um ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico, que complexa um metal, formando um complexo, que se transforma em poliéster após reagir com um polihidroxiálcool. Por estar sob aquecimento, há o favorecimento da reação de poliesterificação em solução, fazendo com que o polímero seja altamente homogêneo com cátions distribuídos uniformemente na matriz polimérica orgânica (Pechini 1967).

Segundo Tractz et al. (2021), a rota dos precursores poliméricos é derivada da rota sol-gel e sua principal característica é a esterificação por meio da produção de um citrato metálico. Forma-se a rede polimérica e após o recozimento, promove-se a formação dos cristais tridimensionais. Na Figura 8, é apresentado um esquema generalizado do método dos precursores poliméricos.

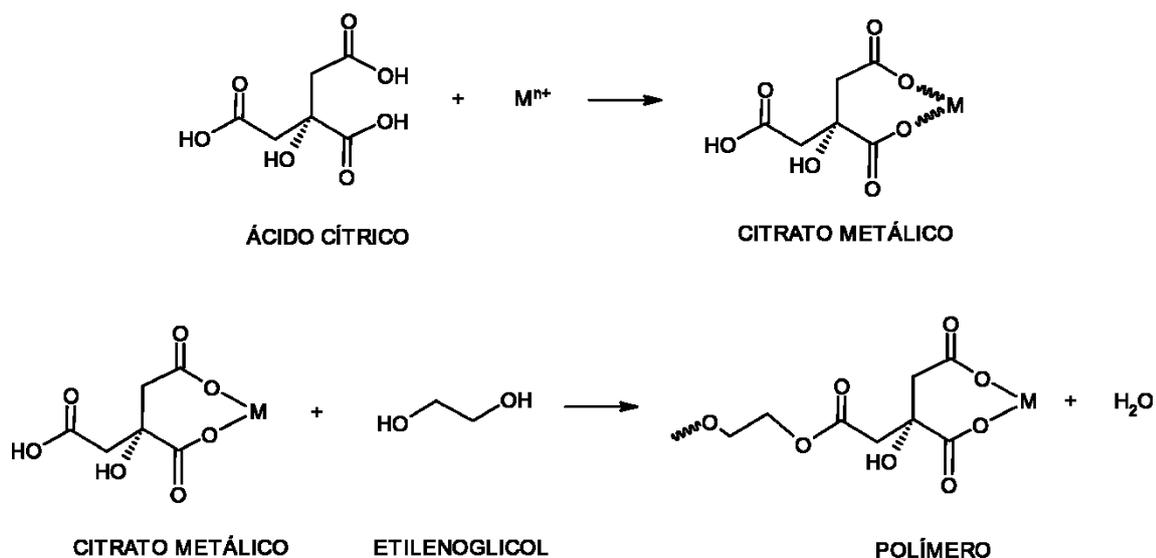


Figura 8. Esquema generalizado do método dos precursores poliméricos. Adaptado de Galvão (2010).

Este método possui diversas vantagens, como a facilidade no controle da estequiometria, multicomponentes uniformemente misturados molecularmente, homogeneidade microestrutural, cristalização de uma fase pura com menor temperatura e a simplicidade da replicação do método (Quinelato et al 2001).

Porém uma de suas limitações está na ignição do material orgânico durante o aquecimento, que se trata de uma reação extremamente exotérmica, o que dificulta a preparação de grandes quantidades de amostra. Outro limitador da aplicação do processo em grande escala é o aumento do volume da resina polimérica após a secagem devido à formação de uma "espuma" oriunda dos gases que se incorporam à resina, fazendo com que sejam necessários recipientes que comportem este elevado volume (Sunde et al. 2016).

### 3.6.2 Método de decomposição térmica de complexo metálico

Este método simples consiste em calcinar um precursor de partida em determinadas temperaturas para conversão total do reagente no produto desejado. Uma das vantagens deste método é a rapidez de obtenção do produto final uma vez que a única etapa empregada é a o fornecimento de energia térmica por meio da calcinação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados neste trabalho estão ilustrados no fluxograma apresentado na Figura 9.

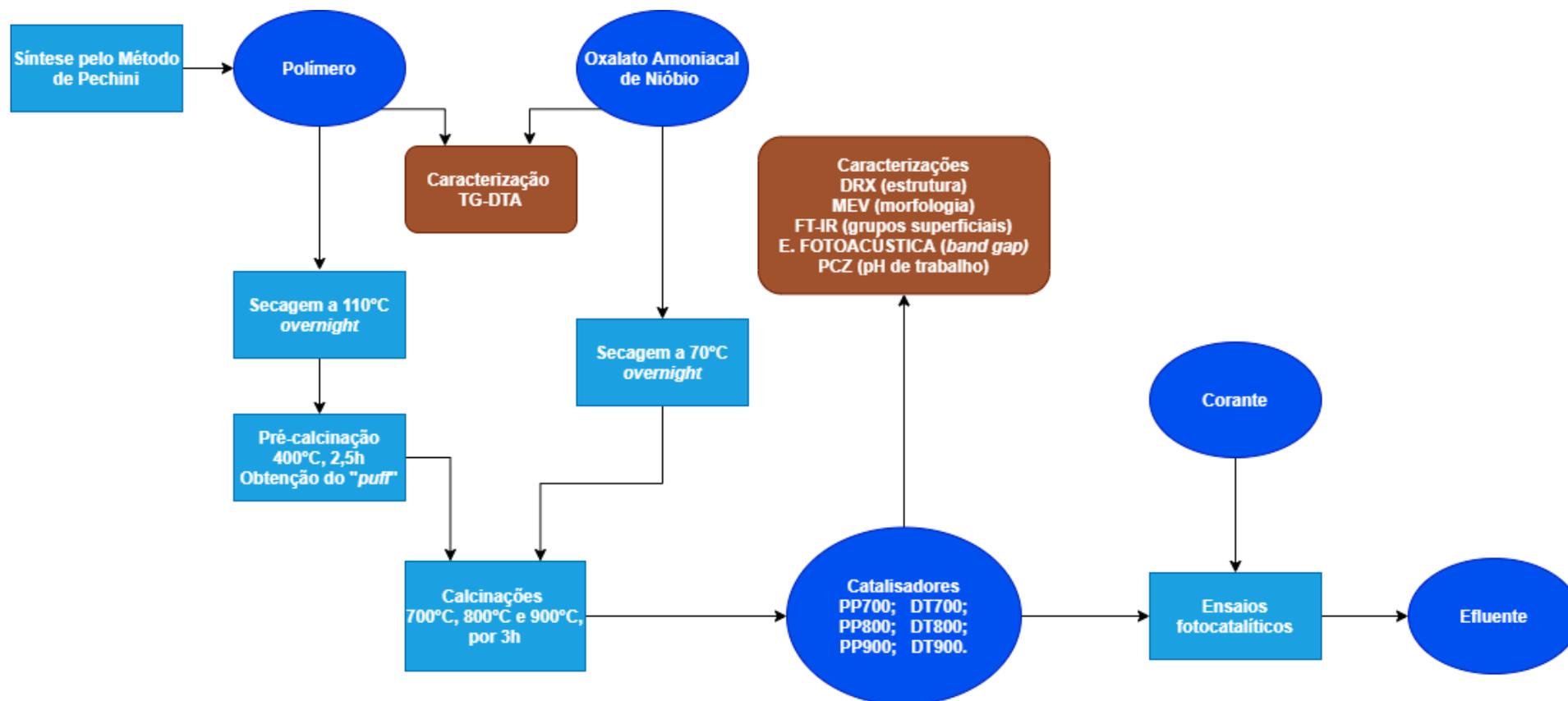


Figura 9. Fluxograma do desenvolvimento do projeto. Autoria própria.

## 4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 4.1.1 Insumos químicos

As nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram preparadas por dois diferentes métodos: precursores poliméricos e decomposição térmica de precursor metálico. Para avaliar o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades físico-químicas e consequentemente na atividade fotocatalítica dos materiais, três temperaturas de calcinação foram avaliadas: 700, 800 e 900 °C para ambos os métodos de síntese, totalizando, portanto, 6 amostras que foram codificadas nesse trabalho de acordo com o método de síntese empregado e a temperatura de calcinação utilizada. O código PP foi usado para designar as amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos e o código DT para as amostras obtidas por meio da decomposição térmica de precursor metálico. Tais códigos serão sucedidos pela respectiva temperatura de calcinação. A amostra PP800, por exemplo, representa a amostra sintetizada pelo método dos precursores poliméricos e calcinada a 800 °C ao passo que a amostra DT900 foi obtida por meio da decomposição térmica do precursor metálico na temperatura de 900 °C.

Todos os reagentes empregados nas sínteses foram de grau P.A. e as soluções foram preparadas com água destilada. A Tabela 3 apresenta as principais especificações dos reagentes empregados neste trabalho, ressaltando-se que uma descrição mais aprofundada do OAN é apresentada no Anexo A.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE	MASSA MOLAR (g mol <sup>-1</sup> )
Oxalato amoniacal de nióbio (OAN)	(NH <sub>4</sub> )[H <sub>2</sub> NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )].3H <sub>2</sub> O	99,0	CBMM	271,02
Ácido cítrico anidro	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	99,5	Neon	192,14
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	99,0	Proquímios	62,07

**Tabela 3.** Especificações dos reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Autoria própria.

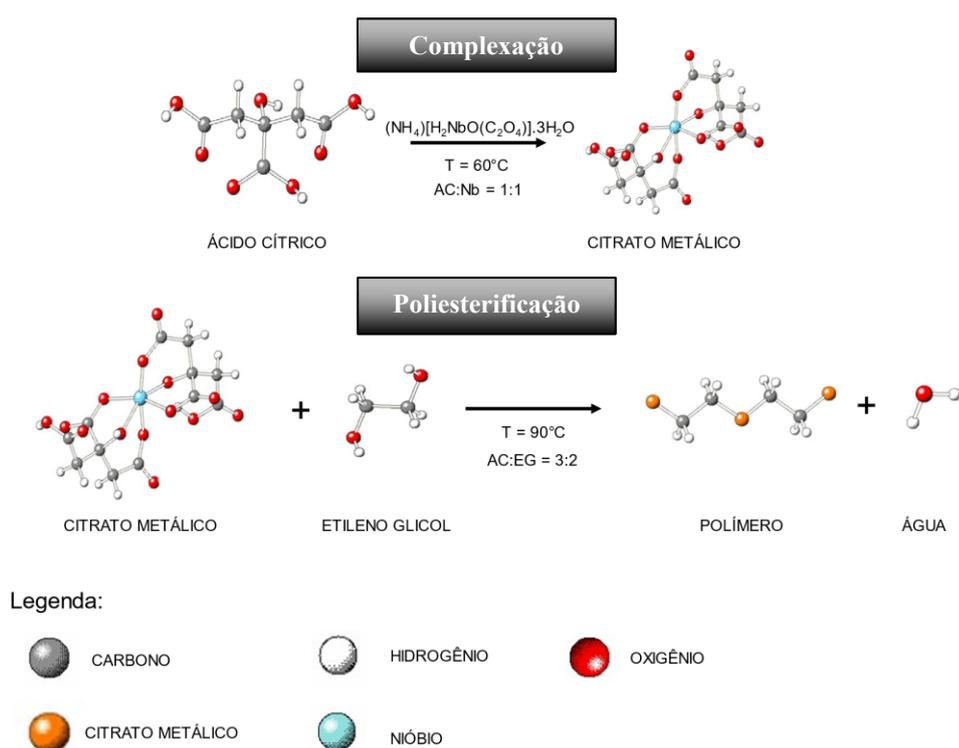
### 4.1.2 Método dos Precursores Poliméricos ou Método de Pechini Adaptado

Inicialmente, promoveu-se a síntese do citrato de nióbio. Para tanto, foi preparada uma solução de ácido cítrico (AC) e oxalato amoniacal de nióbio (OAN), na proporção

molar AC:Nb de 1:1 à temperatura ambiente. O OAN foi gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e suas especificações são apresentadas no Anexo A. A solução foi aquecida a 60 °C sob agitação magnética até a dissolução total do soluto e complexação do nióbio pelo citrato.

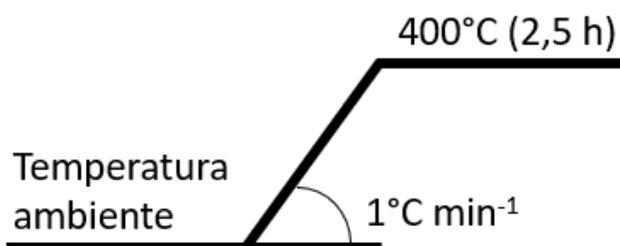
Na sequência, em um béquer de 600 mL imerso em banho de glicerina, foram adicionados 300 mL da solução de citrato de nióbio e a temperatura foi elevada a 90 °C para adição de monoetilenoglicol (EG) ao meio reacional em uma proporção molar AC:EG de 3:2. A mistura reacional permaneceu sob agitação vigorosa por aproximadamente 3 horas, até a formação de uma resina polimérica e água. A Figura 10 apresenta esquematicamente as duas reações que acontecem no método dos precursores poliméricos aplicado a este trabalho.

A resina formada foi então retirada ainda quente do banho de glicerina, acondicionada em cadinhos de porcelana, e levada a estufa à 110 °C *overnight* para secagem.



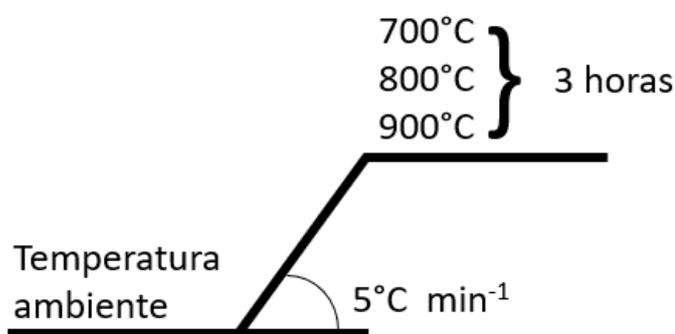
**Figura 10.** Esquema reacional do método dos precursores poliméricos, modificado de Melo (2007).

Após a secagem, a resina foi pré-calcinada em forno mufla para eliminação da maior parte da matéria orgânica. O composto originado desse procedimento é denominado de “*puff*”. A taxa de aquecimento foi de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , da temperatura ambiente à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 2,5 horas. Na Figura 11, é esquematizado o procedimento de pré-calcinação.



**Figura 11.** Procedimento de pré-calcinação da resina polimérica. Autoria própria.

O “*puff*” foi então calcinando em três diferentes temperaturas:  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  à taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , permanecendo, na temperatura final, por 3 horas. A Figura 12 apresenta a representação da metodologia de calcinação das amostras.



**Figura 12.** Procedimento de calcinação e obtenção dos óxidos. Autoria própria.

As amostras foram calcinadas em forno mufla para total decomposição do material orgânico e obtenção dos óxidos de nióbio.

#### 4.1.3 Método da decomposição térmica de precursor metálico

O Oxalato Amoniacal de Nióbio (mesmo reagente utilizado no método dos precursores poliméricos) foi previamente seco em estufa a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  *overnight* para retirada de umidade presente já que o material é bastante higroscópico. Em seguida, o material foi

acondicionado em cadinhos de porcelana e calcinado nas mesmas condições representadas na Figura 12, acima.

## 4.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA-DTA)

Análises termogravimétricas foram realizadas com os materiais precursores com o intuito de se investigar a decomposição térmica das amostras e, dessa forma, inferir a temperatura de calcinação adequada das mesmas. As análises foram conduzidas em equipamento TA Instruments SDT Q600 por meio de aquecimento das amostras da temperatura ambiente a 1000 °C à razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de ar sintético (100 mL min<sup>-1</sup>) e porta-amostra de  $\alpha$ -alumina, na Central de Análises da UTFPR *campus* Pato Branco.

### 4.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada de forma a se avaliar a cristalinidade e o polimorfismo dos óxidos sintetizados. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku MiniFlex 600 (40 kV e 15 mA), com radiação de cobre Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), disponível na Central de Análises da UTFPR-PB.

Os difratogramas foram obtidos em intervalo de varredura de  $2\theta = 3 - 60^\circ$ , em modo *step scan*, com passo de  $0,05^\circ$  e tempo por passo de 1 s. A identificação das fases foi realizada pela comparação dos dados obtidos com o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Por meio da equação de Scherrer (Equação 11), foi possível calcular o tamanho dos cristalitos (Bond, 1987).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\Phi) \cdot L} \quad \text{Equação 11}$$

Onde  $d$  é o tamanho médio do cristalito,  $k$  é uma constante (constante de Scherrer), dependente da forma do cristalito (assumida como 0,893),  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\Phi$  representa o ângulo de difração em radianos e  $L$  é a largura à meia altura do pico

#### 4.2.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Com Transformada De Fourier (FTIR)

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de se avaliar os grupos superficiais presentes nas amostras dos óxidos. Os espectros foram obtidos em equipamento Shimadzu IRAffinity-1 na faixa de número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  e número de acumulações igual a 32. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas da amostra diluída em KBr na proporção mássica de 1:99 (amostra:KBr) na Central Analítica Multiusuário da UTFPR Campo Mourão (CAMulti-CM).

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Empregou-se essa técnica para verificar a morfologia dos óxidos. As imagens de superfície topográfica foram adquiridas por meio de microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 3 LMU marca TESCAN, completo com filamento de tungstênio, 30 kV, resolução de 3,0 nm, detectores SE e BSE retrátil, modo de baixo-vácuo (500 Pa), câmara com diâmetro interno de 230 mm e abertura de porta de 148 mm, estágio 5 eixos compucêtricos, totalmente motorizado, com movimentos X: 80 mm, Y: 60 mm e Z: 47 mm, câmera CCD para visualização da câmara de amostras e *software* “*chamberview*”, *software* operacional Veja TC, sistema de processamento de dados e *track-ball*. As imagens foram obtidas no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C<sup>2</sup>MMA), situado no *campus* Ponta Grossa da UTFPR.

#### 4.2.5 Espectroscopia Fotoacústica (EF)

A espectroscopia fotoacústica foi empregada neste trabalho com o intuito de se obter o valor de energia de *band gap* dos óxidos de nióbio sintetizados. Na análise, emprega-se uma fonte de luz com lâmpada de arco de Xenônio (Oriel, modelo 68820), com potência nominal de 1000 W, e emissão no intervalo entre 180 e 4000 nm. A luz emitida passa por um monocromador, (Oriel, modelo 77250 (1/8 m)), com fendas de entrada e saída, ajustadas em 3,16 mm. A frequência de modulação da luz é controlada por um modulador mecânico (Stanford Research Systems, modelo SR 540) que, com um fotodiodo, fornece um sinal de referência para o amplificador (*lock-in*). O microfone acoplado à célula fotoacústica (Brüel & Kjaer, modelo BK 2669) está conectado a uma fonte de alimentação e a um pré-amplificador. O sinal do microfone é transferido para amplificador sincronizado (EG & G Instruments, modelo 5110). O amplificador fornece a intensidade e a fase do sinal fotoacústico que são então transferidos para um computador

peçoal e os espectros são normalizados com relação ao sinal do carbono. Todos os espectros fotoacústicos foram obtidos a uma frequência de modulação de 23 Hz. Essa análise foi realizada no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C<sup>2</sup>MMa).

#### 4.2.6 Ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ dos óxidos foi determinado empregando-se a metodologia denominada de “experimento dos 11 pontos”, que consiste em adicionar a diferentes erlenmeyers, 50 mg do óxido e 100 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L<sup>-1</sup> com ajuste de pH para diferentes valores iniciais (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) ajustados com HCl e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os frascos foram mantidos sob agitação constante por um período de 24 h em incubadora com plataforma de agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm a 25 °C. Ao final do experimento, as amostras foram filtradas em filtro Millipore 0,45 µm e o pH determinado utilizando-se medidor de pH de bancada. O PCZ foi calculado por meio da média aritmética dos valores de pH final em que houve a formação de um *plateau* em um gráfico de pH final em função do pH inicial.

### 4.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

#### 4.3.1 Varredura Espectral do Corante

Realizou-se uma leitura na região compreendida entre 300 e 800 cm<sup>-1</sup> em espectrofotômetro UV Vis Shimadzu Modelo UV-1800, alocado no Laboratório de Materiais (N007) do Departamento de Química da UTFPR câmpus Pato Branco, com uma solução aquosa do corante com o objetivo de se analisar em que faixa do espectro ocorre a máxima absorção de energia para, na sequência, conduzir os ensaios adsortivos, fotolíticos e fotocatalíticos.

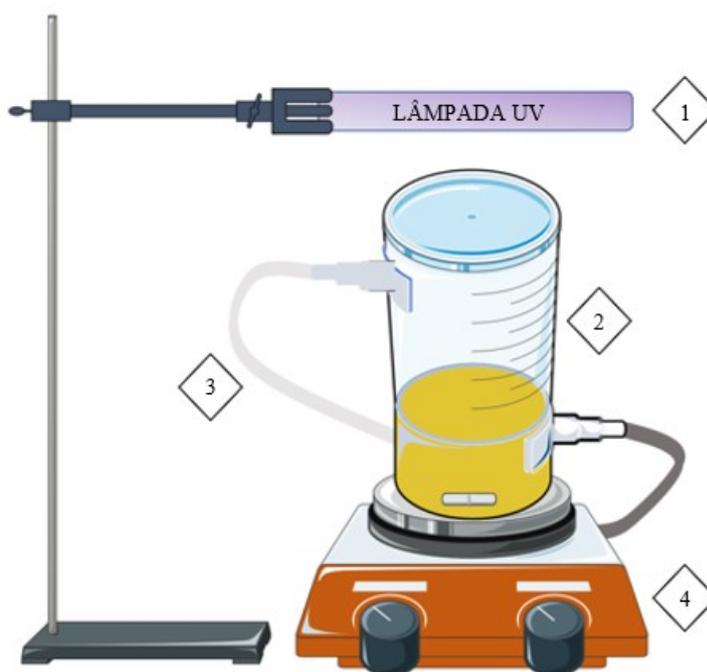
#### 4.3.2 Fotocatálise heterogênea

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em um reator de vidro do tipo batelada, com capacidade para 300 mL, com um sistema de resfriamento com água, acoplado a um agitador magnético (TE-424, Tecnal). Como fonte de radiação UV, empregou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W (E27 da Osram) com bulbo protetor de quartzo posicionada sobre o reator. Um espectro de emissão típico de uma lâmpada de vapor de

mercúrio é apresentado no Anexo B, em que se observa que as linhas de emissão mais intensas estão centralizadas em 365, 436 e 546 nm.

Os ensaios foram conduzidos com 250 mL de solução aquosa de corante amarelo reativo BF-4G à concentração de 50 ppm e  $\text{pH} = 3$ , e concentrações variáveis de fotocatalisador (0,5; 1,0 e 2,0  $\text{mg L}^{-1}$ ).

A Figura 13 apresenta uma representação esquemática do aparato experimental empregado nos testes fotocatalíticos.

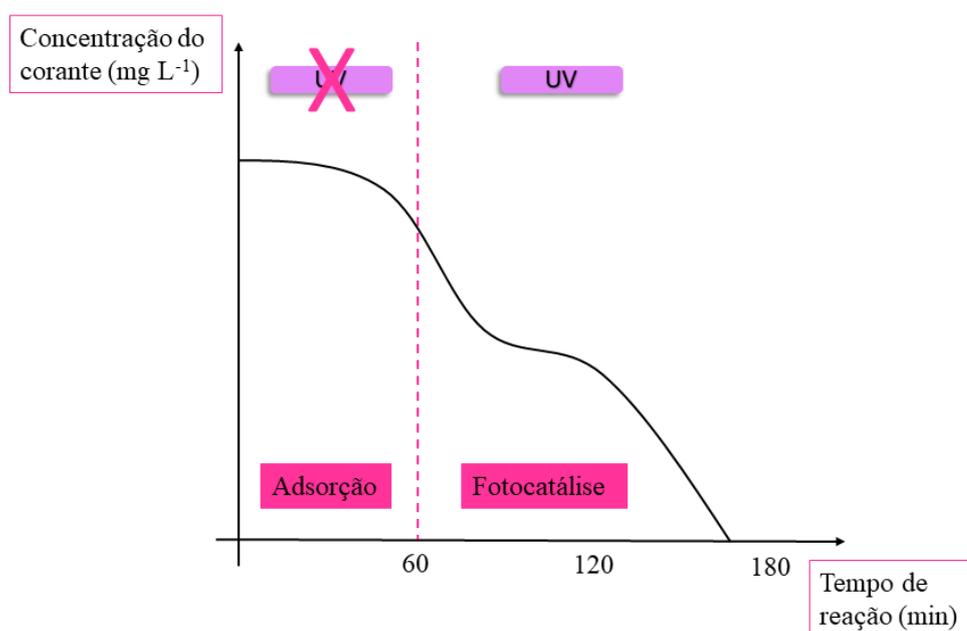


**Figura 13.** Esquema reacional utilizado para as reações de fotocatalise, onde 1 corresponde à fonte de radiação, 2 ao reator fotocatalítico, 3 ao sistema de resfriamento e 4 ao sistema de agitação. Autoria própria.

Anteriormente aos ensaios fotocatalíticos propriamente ditos, a solução aquosa de corante foi mantida em contato com o material sólido sob agitação magnética de forma a se avaliar a remoção do corante pelo mecanismo de adsorção. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 min. Após esse período de 60 min relativo à adsorção, a fonte de radiação foi imediatamente acionada e mantida por 2 horas. Alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60 e 120 min para se avaliar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação do corante.

Testes fotocatalíticos foram realizados empregando-se a mesma metodologia descrita para os testes fotocatalíticos, mas, nesse caso, foram conduzidos sem a presença de

fotocatalisador para se quantificar a influência do fenômeno de fotólise na degradação do corante. Uma alíquota adicional em relação ao processo fotocatalítico foi coletada após 90 min do início da fotocatalise. Ainda foram realizados testes com o fotocatalisador comercial P25 da Degussa Evonik com o intuito de se comparar a eficiência catalítica dos materiais sintetizados com a do fotocatalisador considerado padrão. Todas as alíquotas coletadas foram analisadas por espectrofotometria UV Vis em equipamento Shimadzu UV-1800. Na Figura 14, é apresentado o esquema explicativo dos testes reacionais.



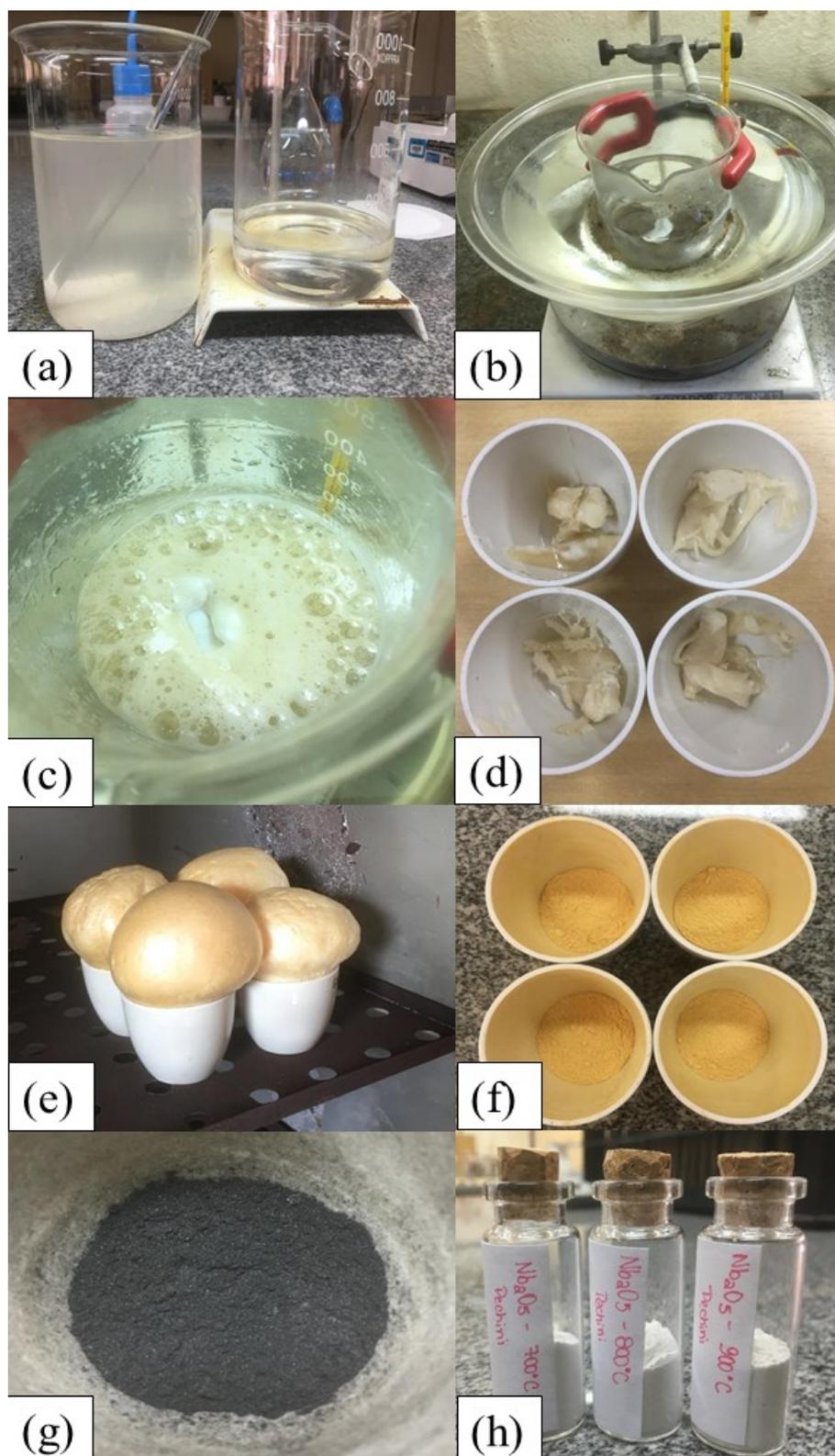
**Figura 14.** Exemplo demonstrativo de uma curva de remoção do corante, exemplificando como foram conduzidos os testes reacionais. O retângulo sobre a curva representa a fonte de radiação UV. Autoria própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

As nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos conforme descrição no item 4.1.2. Na Figura 15(a), verifica-se a solução aquosa preparada com AC e OAN antes e após ser completamente solubilizada e filtrada. A Figura 15 (b) representa o sistema reacional empregado para a síntese e a Figura 15 (c) mostra a formação da resina polimérica, que foi então acondicionada em cadinhos de porcelana (Figura 15 (d)) e seca em estufa a 110 °C *overnight*. A resina seca é apresentada na Figura 15 (e).

Após a secagem, o polímero foi macerado (Figura 15 (f)) O “*puff*” e o material calcinado são apresentados, respectivamente, nas Figuras 15 (g) e 15 (h).



**Figura 15.** Processo de síntese do polímero, onde (a) solução de AC e OAN a esquerda e a direita a solução filtrada. (b) Sistema de reacional para produção da resina. (c) Resina sendo formada. (d) Resina retirada do sistema e preparada para secagem. (e) Polímero após secagem à 110°C em estufa. (f) Polímero macerado e preparado para mufla. (g) “Puff”. (h) Material calcinado.

Os materiais retirados da mufla são pós brancos e finos, o que corresponde às características qualitativas citadas na literatura para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o que mais tarde foi confirmado pelas análises de caracterização.

A Figura 16 compara o aspecto visual das nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos com aquelas as obtidas pela decomposição térmica em atmosfera de ar.



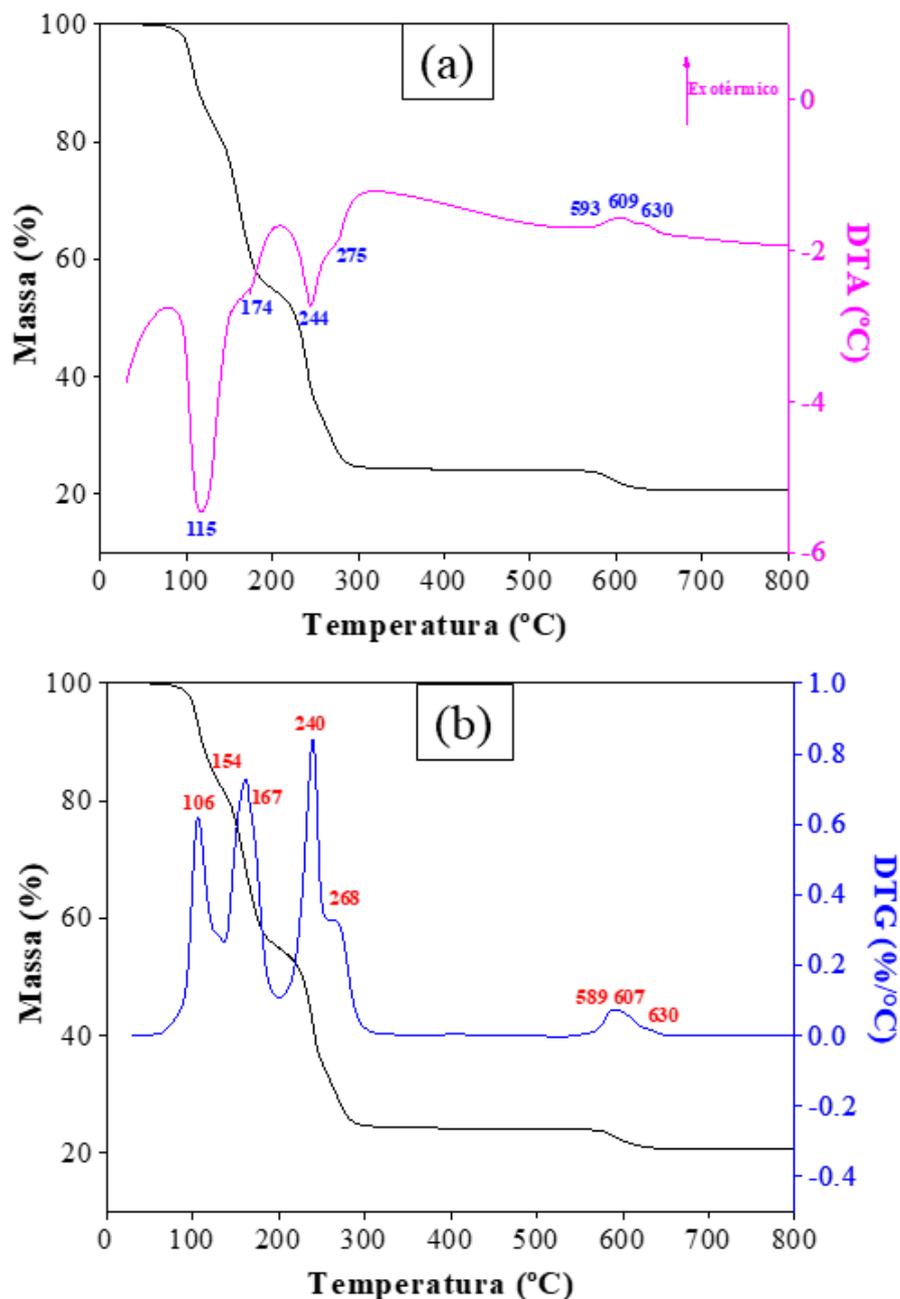
**Figura 16.** Nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidas após calcinação.

Visualmente é possível notar que as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos se apresentam mais compactas e densas em relação às amostras preparadas pela decomposição térmica do OAN.

## 5.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.2.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TGA-DTA)

A Figura 17 apresenta o perfil de perda de massa juntamente com a curva de DTA (Fig. 17 (a)) do oxalato amoniacal de nióbio (OAN) cedido pela CBMM. Na Figura 17 (b), o perfil de perda de massa é comparado com a curva de DTG.



**Figura 17.** (a) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTA (em rosa), (b) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTG (em azul) obtidos para o oxalato amoniacal de nióbio (OAN) cedido pela CBMM, precursor dos óxidos de nióbio DT.

Verifica-se, na Figura 17, que os picos endotérmicos registrados no perfil de DTA em temperaturas inferiores a 275 °C apresentam um pico correspondente no perfil de DTG, o que indica que os fenômenos térmicos e de perda de massa estão associados. Como se trata de picos endotérmicos, possivelmente se refere a processos de absorção de calor para eliminação de água adsorvida, de hidratação ou estrutural e também eliminação

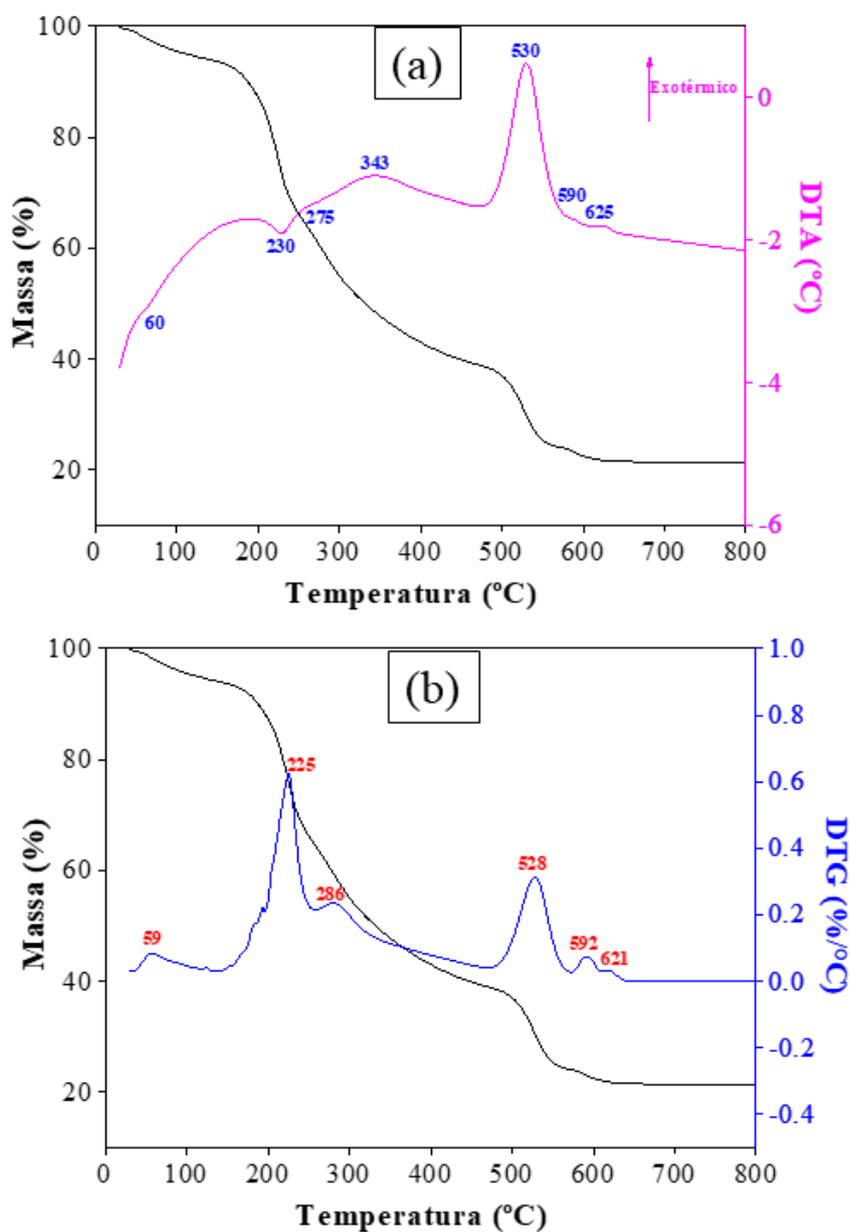
de amônia uma vez que se trata de um complexo amoniacal de nióbio. Até 275 °C, 75 % da massa do complexo foi eliminada.

Na faixa de temperaturas correspondidas entre 589 e 630 °C são registrados eventos de perda de massa associados com eventos exotérmicos. Após a temperatura de 630 °C, encerra-se a perda de massa, que fica então constante em 21 % da massa inicial, ou seja, nessa segunda região de perda de massa, apenas cerca de 4 % da massa do complexo é diminuída.

Na Figura 18 é apresentado o perfil de perda de massa associado com a curva DTA (Fig. 18 (a)) e com a curva DTG (Fig. 18 (b)) registradas para o polímero seco obtido pelo método dos precursores poliméricos como precursor dos óxidos de nióbio. O perfil de perda de massa do polímero seco difere muito do OAN no sentido de que a perda de massa é mais lenta para o polímero do que para o complexo. Na temperatura de 275 °C, por exemplo, enquanto o oxalato já tinha sua massa reduzida em 75 % da original, o polímero perdera apenas 40 % da massa original. Assim como para o oxalato, picos de DTA e DTG estão associados, no entanto, no caso do polímero, há eventos endo e também exotérmicos. Em temperaturas inferiores a 300 °C, verificam-se fenômenos endotérmicos possivelmente referente à dessorção de água e compostos voláteis. No entanto, a partir dessa temperatura, eventos exotérmicos são reportados, sendo os mais evidentes nas temperaturas de 343 e 530 °C, que provavelmente se devem à reação de combustão da matéria orgânica presente no polímero. Em 625 °C, se registrou o último evento exotérmico. A partir de então, a massa permaneceu constante em 21 % da massa original.

Su et al. (2009) investigaram o mecanismo e a cinética de degradação do oxalato amoniacal de nióbio e obtiveram um perfil de perda de massa semelhante ao verificado neste trabalho. Os autores definiram que a perda de massa se deu em três principais regiões. A primeira região (entre 30 e 145 °C), em que se registrou uma perda de massa de 21,59 % foi atribuída à desidratação do oxalato e conseqüente formação de um complexo anidro. A segunda região (145-330 °C) registrou uma perda de massa de 38,81 % e se deve à decomposição dos ligantes do oxalato e liberação de amônia, produzindo,  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (óxido de nióbio hidratado ou ácido nióbico). A terceira região, em que se registrou uma perda de massa de 4,98 %, foi verificada em 560 °C. Os autores atribuem essa perda de massa à formação do pentóxido de nióbio anidro ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e é nessa região de temperatura em que ocorre a cristalização do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , passando de amorfo para uma estrutura pseudo-hexagonal, conhecida como estrutura TT.

As temperaturas de calcinação empregadas neste trabalho foram de 700, 800 e 900 °C de forma a se garantir que a decomposição tanto do polímero quanto do complexo amoniacal tenha se completado.



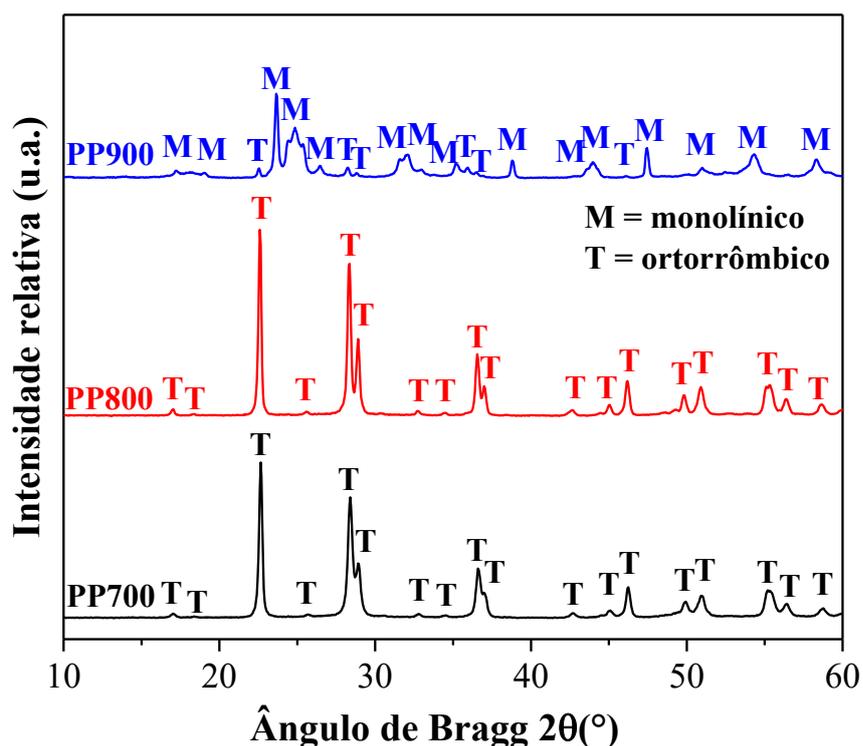
**Figura 18.** (a) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTA (em rosa), (b) Perfil de perda de massa (em preto) e curva de DTG (em azul) obtidos para o polímero seco obtido pelo método dos precursores poliméricos, precursor dos óxidos de nióbio PP.

### 5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras de óxido de nióbio sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos são apresentados na Figura 19. Todas as amostras se apresentaram cristalinas, conforme pôde ser constatado também pela técnica de TG-DTA, que revelou a cristalização das amostras em temperaturas acima de 600 °C.

Verifica-se que as amostras PP700 e PP800 apresentam um único polimorfo do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a fase T (ortorrômbica) indexada à ficha cristalográfica JCPDS71-0336 com grupo espacial *Pbam*. De acordo com Joya et al. (2017), quando cristalizadas nesta estrutura, os átomos de Nb são cercados por átomos de oxigênio, formando octaedros distorcidos ou bipirâmides pentagonais. A diferença entre as amostras PP700 e PP800 diz respeito à cristalinidade. A amostra PP800 se apresenta mais cristalina do que a PP700 conforme pode ser constatado na Tabela 4, em que se verifica que os picos de difração da amostra PP800 são mais estreitos, ou seja, possuem menores valores de largura à meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) e maiores tamanhos de cristalito, o que se deve à coalescência das partículas provocada pelo aumento da temperatura de calcinação, fenômeno conhecido como sinterização.

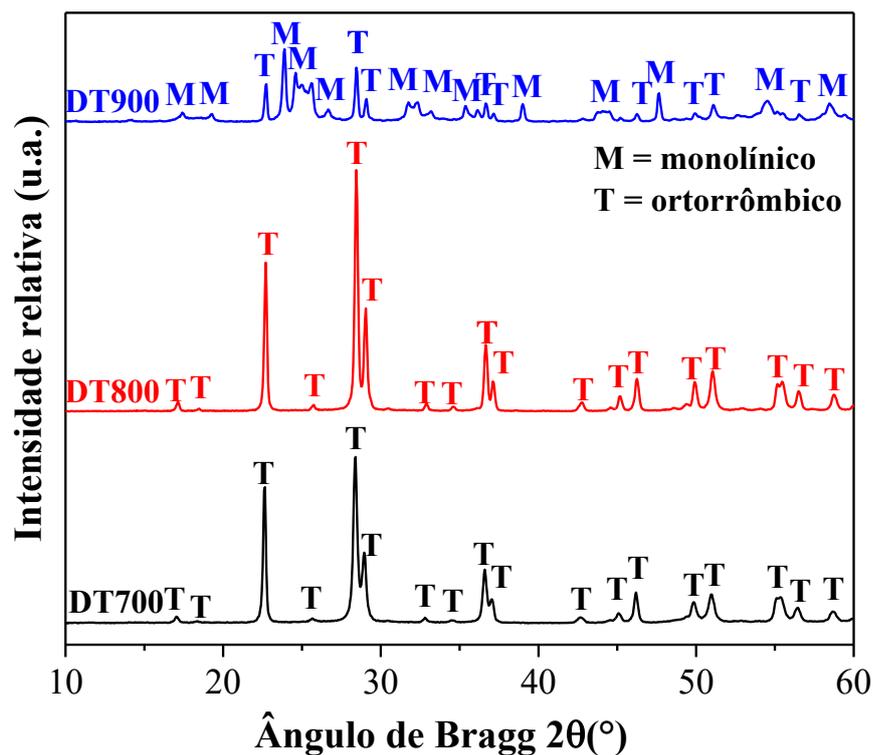
A amostra PP900, por sua vez, apresenta resquícios da fase T, no entanto a fase majoritária de sua composição é o polimorfo monoclinico (M) do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> indexado à ficha cristalográfica JCPDS37-1468, com grupo espacial *P2*. Raba et al. (2016) sintetizaram nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo método dos precursores poliméricos e promoveram a calcinação em temperaturas variando de 500 a 750 °C. Os autores verificaram que as amostras calcinadas a 500 °C apresentaram unicamente a fase pseudo-hexagonal TT, já as amostras calcinadas a 650 e a 750 °C apresentaram unicamente a fase ortorrômbica T. Os autores também reportam um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação das amostras. Joya et al. (2017) também reportaram a existência da fase T em nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas em temperaturas acima de 750 °C; temperaturas de calcinação inferiores levaram à formação da fase pseudo-hexagonal TT.



**Figura 19.** Difratogramas de raios X das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

No que tange às amostras preparadas pelo método da decomposição térmica de precursor metálico, verifica-se as mesmas fases identificadas para as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Figura 20). Na Tabela 4, são mostrados, para cada amostra, as fases majoritárias e os dados utilizados na equação de Scherer para determinação do tamanho de cristalito.

Joya et al. (2017) reportaram valores de tamanho de cristalito para amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e calcinadas na faixa de 650-750 °C de cerca de 71 nm, valores superiores aos encontrados neste trabalho. Sreethawong et al. (2013), que prepararam nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por método sol-gel modificado com surfactante, observaram um aumento progressivo na cristalinidade e no tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de calcinação, que aumentou de 19 para 32 nm quando a temperatura de calcinação foi elevada de 500 para 700 °C.



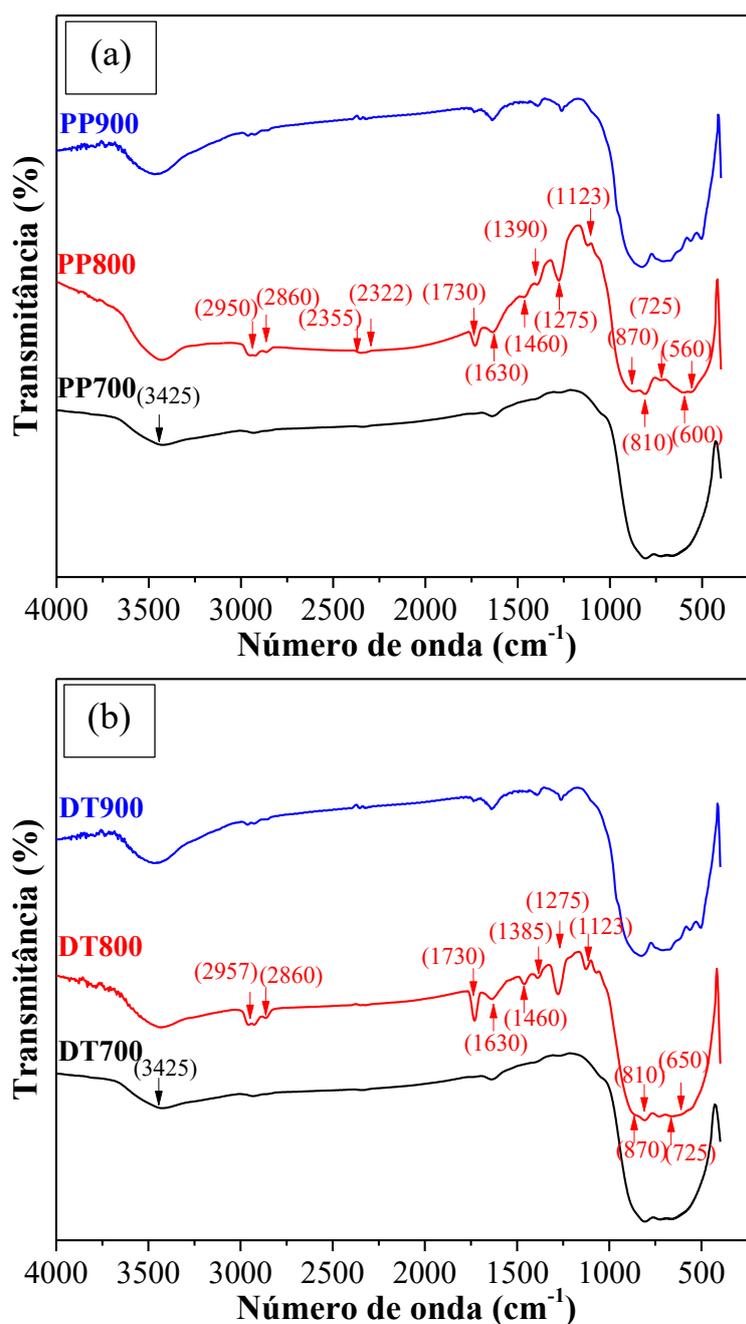
**Figura 20.** Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparadas pela decomposição térmica de precursor metálico.

Amostra	Fase majoritária	Eq. Scherer		Tamanho de cristalito (nm)
		$2\theta$ (°)	FWHM (°)	
PP700	T	22,65	0,219	41,6
PP800	T	22,60	0,186	51,8
PP900	M	23,66	0,216	42,4
DT700	T	22,62	0,180	54,2
DT800	T	22,70	0,171	58,3
DT900	M	23,87	0,216	42,4

**Tabela 4.** Determinação do tamanho de cristalito das fases majoritárias dos polimorfos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Autoria própria.

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

Os espectros obtidos pela técnica de FTIR para as amostras de óxido de nióbio sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico são apresentados na Figura 21.



**Figura 21.** Espectros de FTIR registrados para os óxidos de nióbio sintetizados (a) pelo método dos precursores poliméricos e (b) pela decomposição térmica de precursor metálico, calcinados a 700, 800 e a 900 °C.

Nos espectros de todas as amostras sintetizadas, verifica-se a presença de bandas largas em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , típicas de espécies hidroxilas. Segundo Lopes et al. (2013), a concentração dessas espécies na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é de extrema importância em processos fotocatalíticos uma vez que atuam diretamente na formação de radicais hidroxila. Os autores verificaram a presença de duas bandas de absorção nessa região, centradas em  $3400$  e  $3150\text{ cm}^{-1}$ , as quais os autores associaram, respectivamente, ao

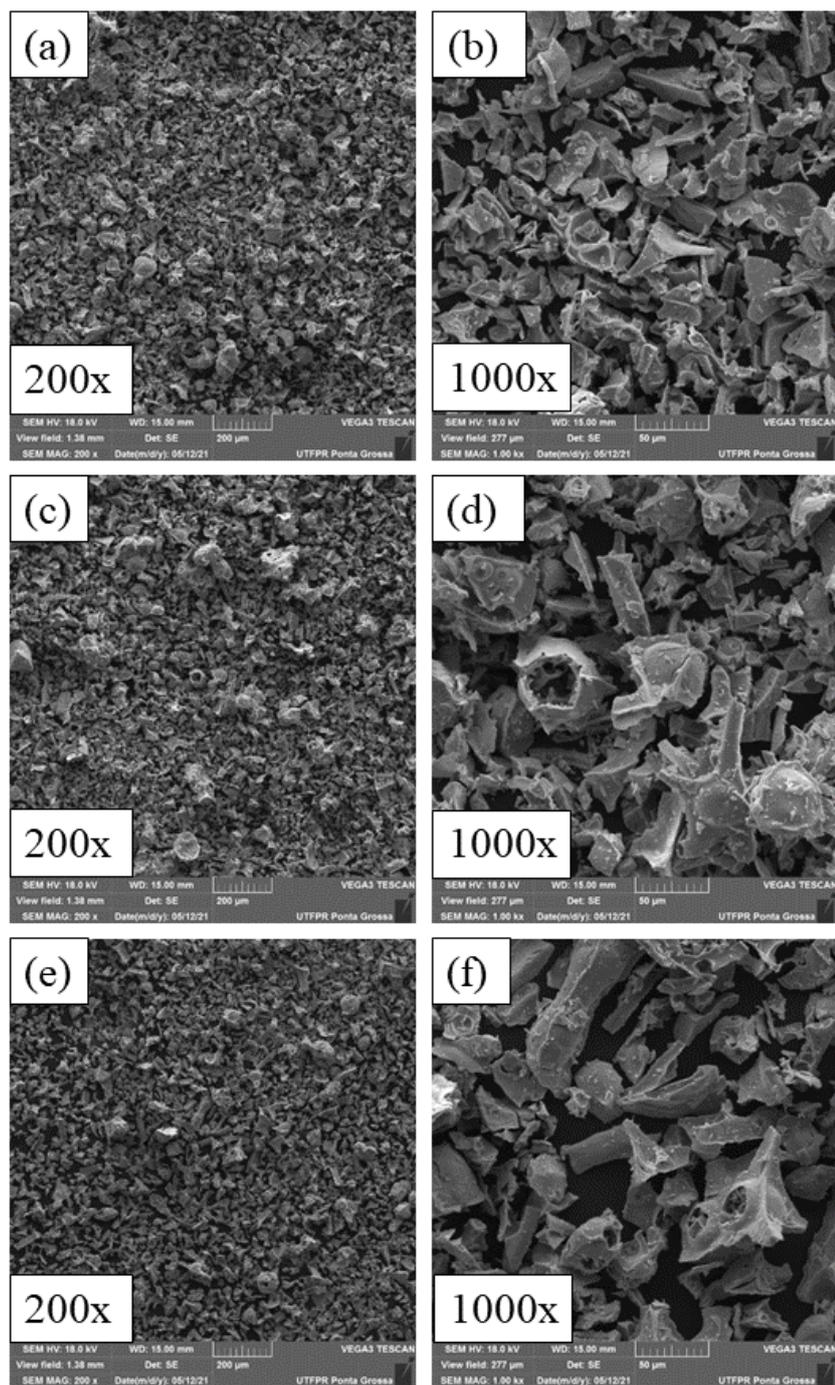
alongamento de moléculas de água adsorvidas e ligações Nb-OH (hidroxilação superficial).

As bandas identificadas em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  se referem ao modo angular de vibração do grupo Nb-O-Nb, já as bandas centradas em  $810\text{ cm}^{-1}$  são decorrentes de estiramentos Nb=O. Em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , verifica-se a presença de uma banda em todos os espectros e se refere ao modo angular de vibração da molécula de água H-O-H. As bandas observadas em  $2322$  e  $2355\text{ cm}^{-1}$  são típicas da presença de  $\text{CO}_2$  adsorvido. A sua presença pode se dever a  $\text{CO}_2$  atmosférico presente no momento da análise ou a resíduo de material carbonáceo que ficou retido na superfície do material mesmo após a calcinação. Por fim, as bandas identificadas em  $2860$  e  $2957\text{ cm}^{-1}$  são decorrentes de ligações C=O, que podem ser originadas pela presença de material carbonáceo ou resíduos do próprio oxalato amoniacal de nióbio empregado (Junior, 2014).

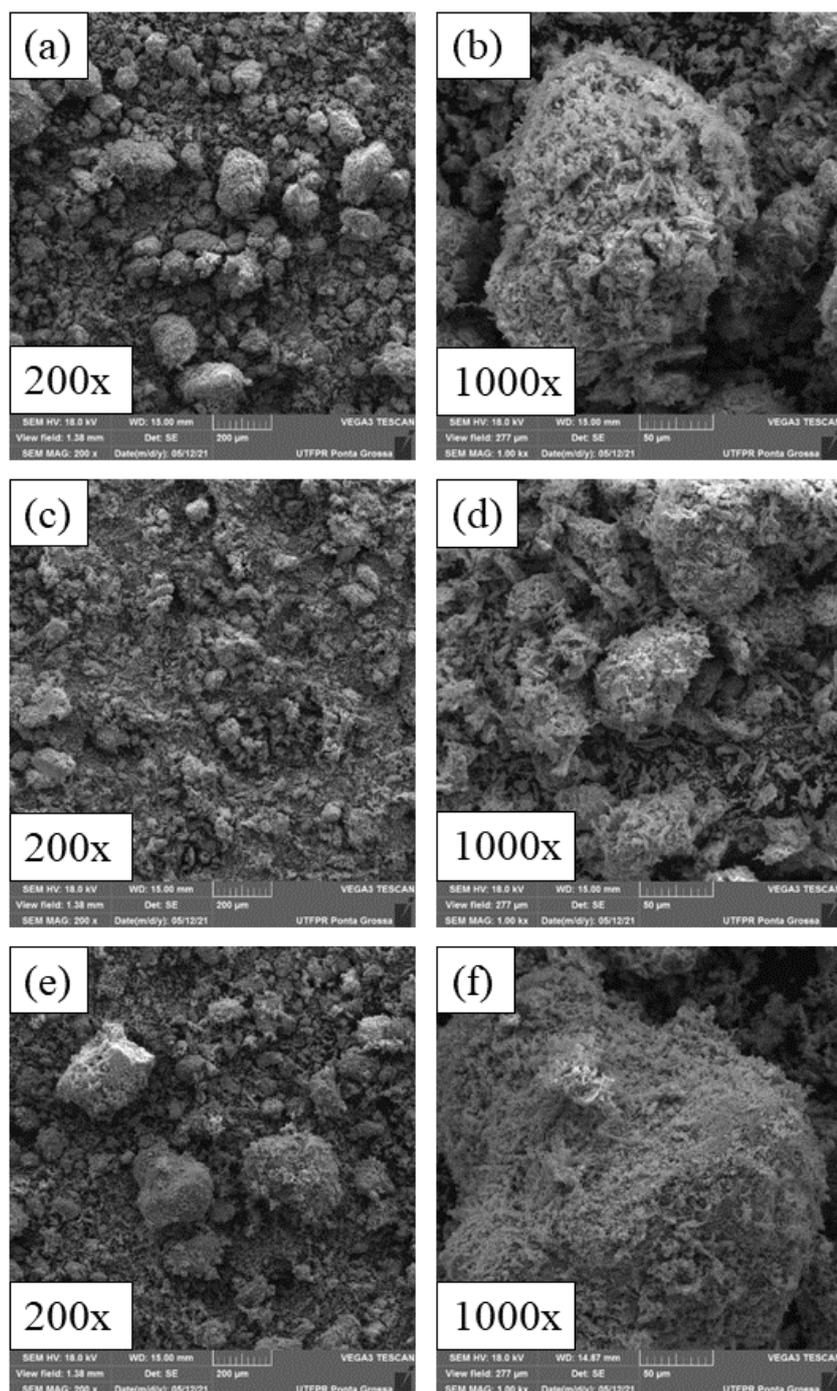
#### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV para os óxidos de nióbio PP com magnificações de 200 e 1000x são apresentadas na Figura 22, enquanto as imagens registradas para as amostras sintetizadas pela decomposição térmica do precursor metálico são mostradas na Figura 23.

As imagens de MEV revelam que a morfologia das nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é dependente do método de síntese. Ambos os métodos levaram à formação de aglomerados de partículas, mas com formatos diferentes. A aglomeração foi maior para as amostras obtidas pela decomposição térmica de precursor metálico. Raba et al. (2014), que sintetizaram nanopartículas de pentóxido de nióbio pelo método dos precursores poliméricos e calcinaram em temperaturas compreendidas entre  $500$  e  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , também observaram a formação de aglomerados.



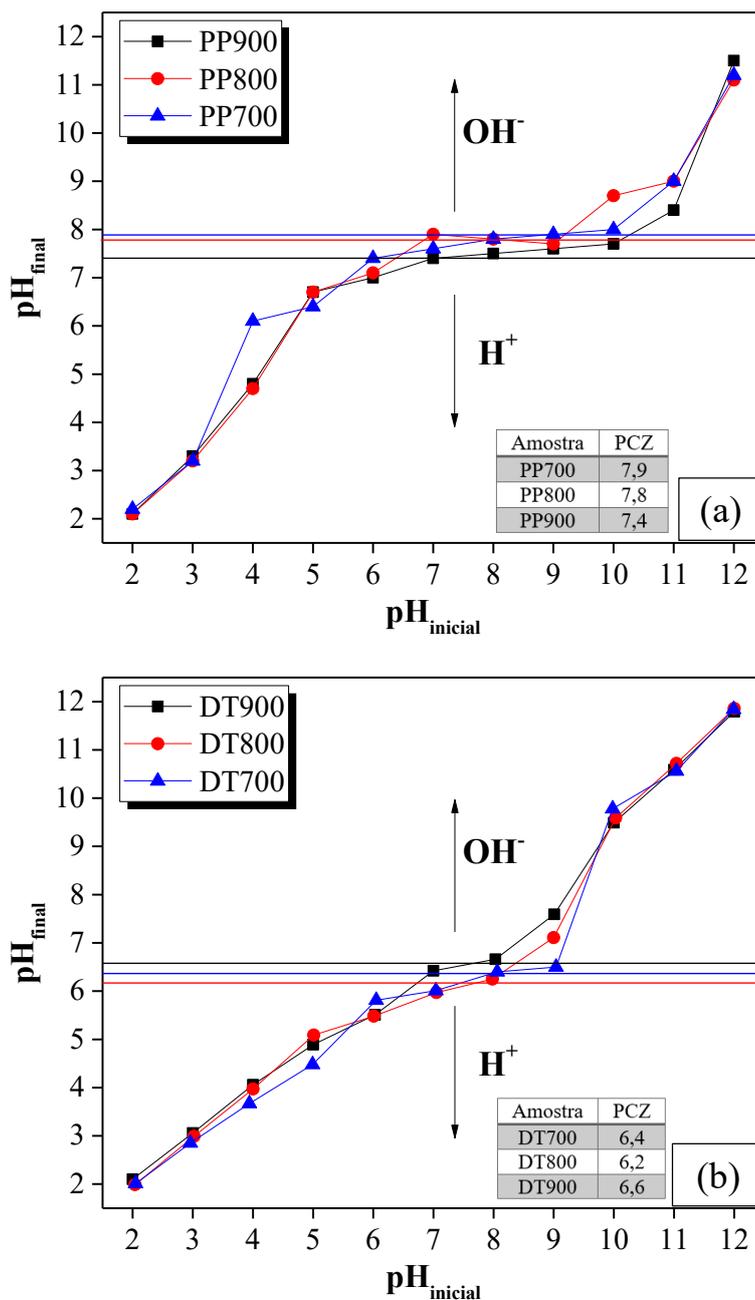
**Figura 22.** Imagens de MEV obtidas para os óxidos de nióbio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a (a-b) 700 °C, (c-d) 800 °C e (e-f) 900 °C com magnificações de 200 e 1000x.



**Figura 23.** Imagens de MEV obtidas para os óxidos de nióbio obtidos pela decomposição térmica de precursor metálico e calcinados a (a-b) 700 °C, (c-d) 800 °C e (d-e) 900 °C com magnificações de 200 e 1000x.

### 5.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)

Os gráficos representando o pH final de soluções salinas que permaneceram em contato, por 24 h em agitação orbital, com as amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico em função do pH inicial são apresentados nas Figuras 24 (a) e (b), respectivamente.



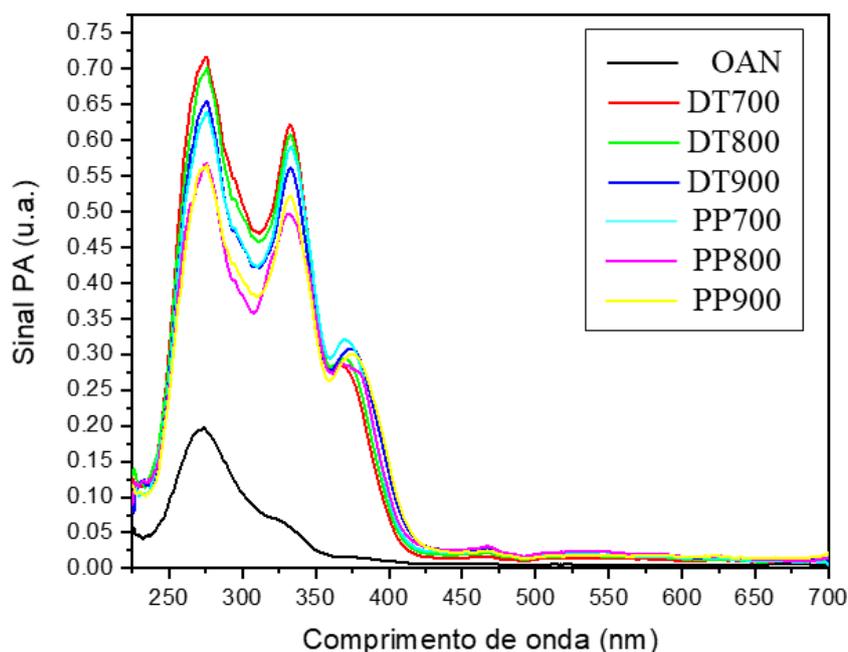
**Figura 24.** Determinação do valor de PCZ das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (a) e pela decomposição térmica de precursor metálico (b). Autoria própria.

Observa-se que os valores de PCZ variaram entre 7,0 e 8,0 para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos e entre 6,0 e 7,0 para as amostras preparadas por meio da decomposição térmica de precursor metálico. De qualquer maneira, o valor de PCZ para ambos os métodos de síntese está muito próximo da neutralidade. Dessa maneira, valores acima de 7,0 tendem a deixar as superfícies das amostras negativamente carregadas ao passo que, em meio ácido, a superfície é positivamente carregada.

Nesse sentido, visto que o corante amarelo reativo BF-4G é caracterizado como um corante aniônico em função da presença de grupos sulfato e sulfonato em sua molécula, é interessante que, durante os testes fotocatalíticos, o pH da solução seja ácido, dessa forma, promove-se a atração eletrostática entre o adsorvente (nesse caso, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) positivamente carregado e a molécula do corante, negativamente carregada. Essa atração é desejada uma vez que facilita o processo de adsorção do corante na superfície do pentóxido de nióbio, o que possui o potencial de aumentar a atividade fotocatalítica do material. Por esse motivo, definiu-se que o pH da solução de corante a ser degradado fotocataliticamente pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  será igual a 3.

### 5.2.6 Espectroscopia fotoacústica (EF)

Os espectros de absorção fotoacústica UV-Vis obtidos para as amostras de pentóxido de nióbio sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos e preparadas pela decomposição térmica de precursor metálico são apresentados na Figura 25.

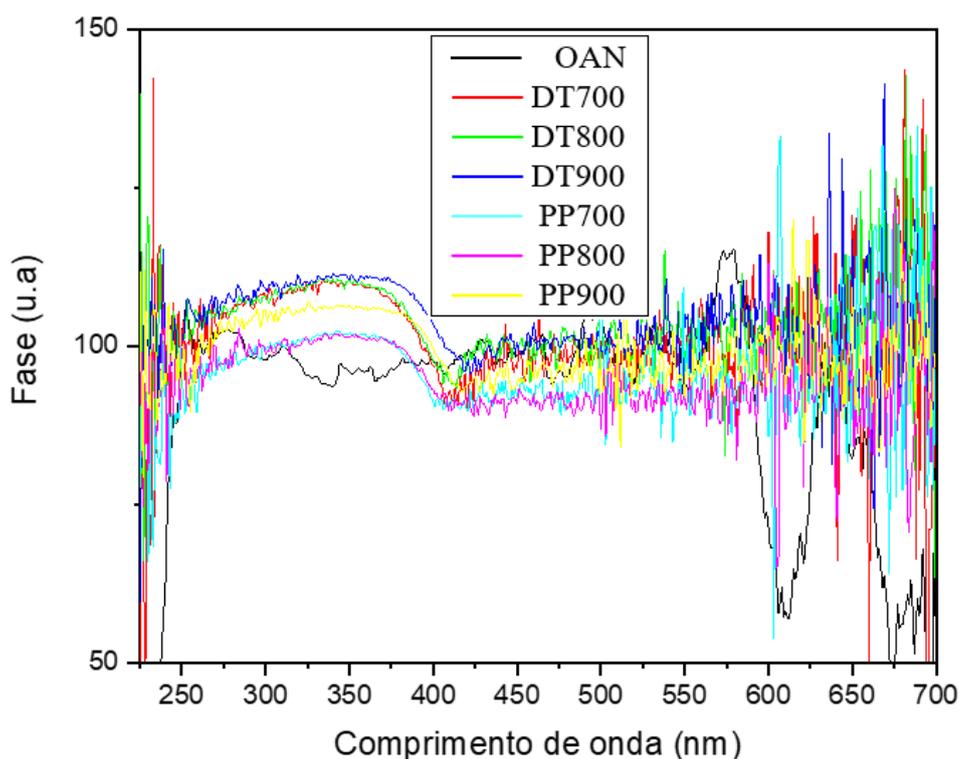


**Figura 25.** Espectros fotoacústicos (PA) das amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. Autoria própria.

Verifica-se que todas as amostras apresentaram banda larga de absorção entre 250 e 425 nm, que se origina das transições eletrônicas de elétrons da BV O 2p para a banda de condução Nb 5d (Sreethawong et al., 2013). A amostra que mais absorveu radiação na faixa do UV foi a DT700. Nota-se que as bandas de absorção diminuem com o aumento

da temperatura de calcinação, sendo menor a intensidade do sinal fotoacústico para as amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos do que as preparadas por decomposição térmica de precursor metálico.

Não foram verificadas diferenças de fase (Figura 26) na região entre 250-425 nm, portanto pode-se afirmar que não há centros absorvedores diferentes nesta região, o que significa que as três bandas de absorção que aparecem nos espectros se devem a diferentes transições de um único cromóforo.



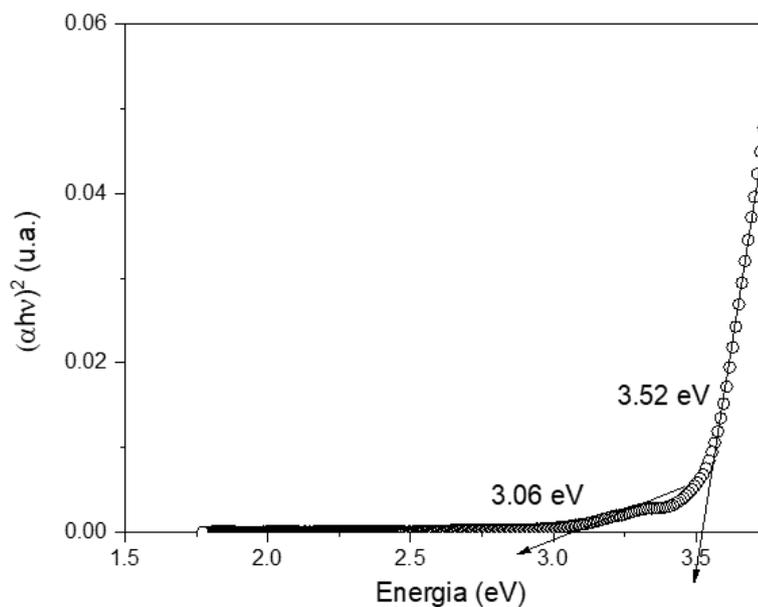
**Figura 26.** Fase do sinal (PA) para as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. Autoria própria.

As Figuras 27 e 28 apresentam, respectivamente, o método de determinação dos valores de energia de *band gap* das amostras pelos métodos linear e derivada, considerando-se transição direta ( $n=1/2$ ) para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O método linear se baseia na equação de Tauc:

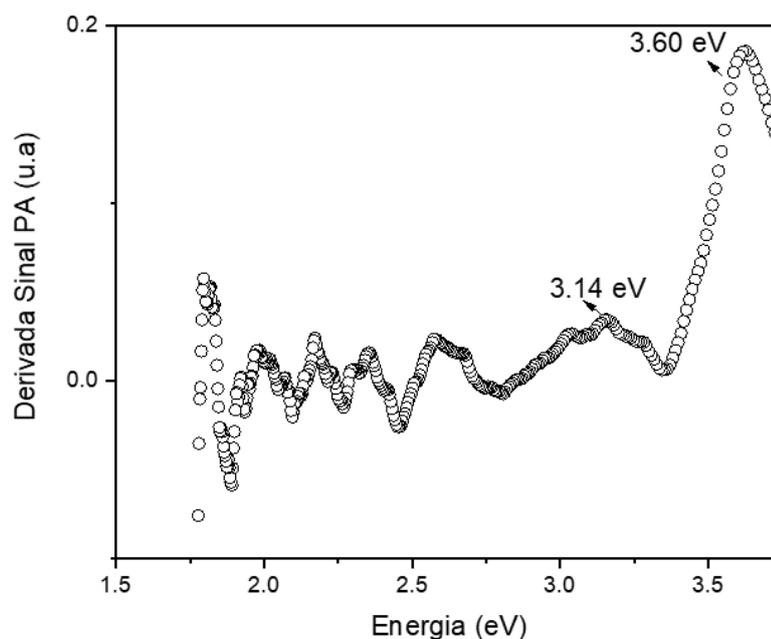
$$\alpha \cdot h \cdot \nu = A \cdot (h \cdot \nu - E_g)^{n/2} \quad \text{Equação 12}$$

Em que  $\alpha$ ,  $h$ ,  $\nu$ ,  $E_g$  e  $A$  representam, respectivamente, o coeficiente de absorção, a constante de Planck, a frequência da radiação, a energia de *band gap* e uma constante

de ajuste. A constante  $n$ , na verdade, é função do tipo de transição eletrônica que ocorre nas bandas dos semicondutores. Para transições diretas, que é o caso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $n=1$  e, para transições indiretas,  $n=4$ . O valor da energia de *band gap* do material pode ser obtido pela interseção da reta tangente a um gráfico de  $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$  vs energia com o eixo das abcissas conforme exemplificado na Figura 27.



**Figura 27.** Determinação da energia de *band gap* pelo linear. Autoria própria.



**Figura 28.** Determinação da energia de *band gap* pelo método da derivada. Autoria própria.

Os valores de energia de *band gap* determinados para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por ambos os métodos são reportados na Tabela 5.

Amostra	Método linear		Método Derivada	
	E <sub>g2</sub> (eV)	E <sub>g1</sub> (eV)	E <sub>g2</sub> (eV)	E <sub>g1</sub> (eV)
<b>OAN</b>	3,06	3,52	3,14	3,60
<b>DT700</b>	3,13	3,46	3,21	3,56
<b>DT800</b>	3,13	3,47	3,20	3,56
<b>DT900</b>	3,07	3,45	3,11	3,56
<b>PP700</b>	3,12	3,43	3,20	3,56
<b>PP800</b>	3,11	3,40	3,19	3,56
<b>PP900</b>	3,05	3,45	3,09	3,54

**Tabela 5.** Valores de *band gap* determinados para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. A determinação se deu pelos métodos linear e da derivada. Autoria própria.

A presença de dois valores de energia de *band gap* se deve, de acordo com Lopes et al. (2014), à coexistência das fases Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O. Os autores reportaram valores de *band gap* na faixa de 2,9 a 3,1 eV para amostras sintetizadas por método hidrotermal, que se caracteriza por ocorrer em baixas temperaturas, na faixa de 100 a 200 °C.

Os valores de energia de *band gap* apresentados na Tabela 5 não apresentam uma clara tendência de modificação com a temperatura de calcinação e método de síntese. Os valores obtidos para todas as amostras são muito próximos entre si, no entanto os valores determinados pelo método da derivada sempre se mostram superiores aos obtidos pelo método linear.

Pode-se, a partir dos valores determinados para a energia de *band gap*, calcular, por meio da Eq. 13, o valor do comprimento de onda da radiação máximo de excitação, ou seja, o valor de comprimento de onda limite capaz de excitar os elétrons da BV do material para a BC e, dessa forma, iniciar o processo fotocatalítico.

$$\lambda_{m\acute{a}x} = \frac{1240}{E_g} \quad \text{Equação 13}$$

Em que  $\lambda_{m\acute{a}x}$  é o valor máximo de comprimento de onda capaz de causar a excitação eletrônica e  $E_g$  é a energia de *band gap*, em eV.

Se formos realizar uma média dos valores obtidos pelo método linear e pelo método da derivada de  $E_{g1}$  e  $E_{g2}$  e empregarmos a Eq. 13, obtemos os valores apresentados na Tabela 6.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>
<b>OAN</b>	3,33	372
<b>DT700</b>	3,34	371
<b>DT800</b>	3,34	371
<b>DT900</b>	3,30	375
<b>PP700</b>	3,33	372
<b>PP800</b>	3,31	374
<b>PP900</b>	3,28	378

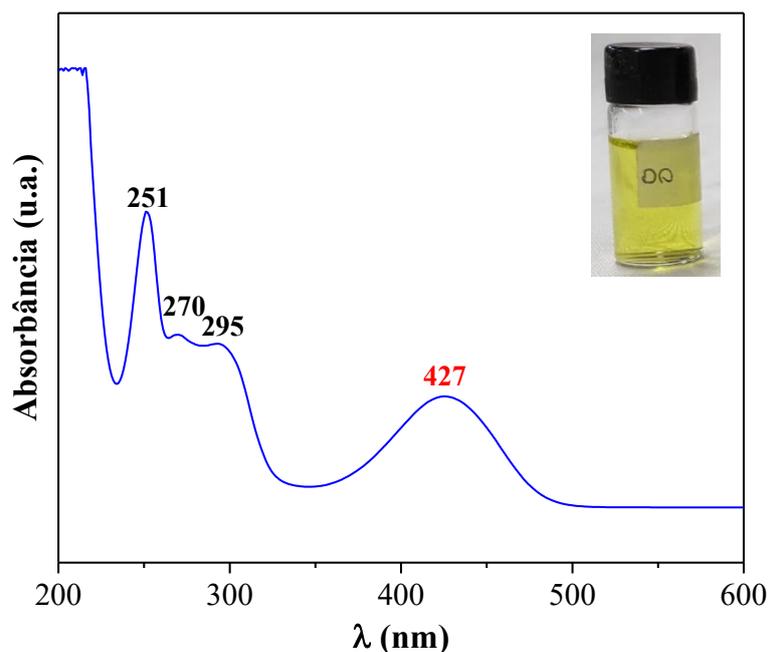
**Tabela 6.** Determinação dos valores máximos de comprimento de onda capazes de promover a excitação eletrônica do  $Nb_2O_5$  sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e pela decomposição térmica de precursor metálico. Autoria própria.

A Tabela 6 revela que a energia de *band gap* do pentóxido de nióbio sintetizado por ambas as metodologias se situa na faixa de 3,3 eV, valor superior ao reportado na literatura para o  $TiO_2$ , que é da ordem de 3,2 eV, o que implica que os materiais sintetizados neste trabalho são incapazes de absorver radiação na faixa de 378-387,5 nm, enquanto o  $TiO_2$  é capaz, o que pode representar uma desvantagem do  $Nb_2O_5$  quando comparado ao  $TiO_2$  no que tange ao aproveitamento de fótons menos energéticos.

### 5.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

#### 5.3.1 Varredura espectral do corante

Uma solução aquosa com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de corante amarelo reativo BF-4G foi preparada e analisada por espectrofotometria na região do UV-Vis com o objetivo de se inferir o comprimento de onda referente à banda de máxima absorção do corante. O resultado pode ser visto na Figura 29, que revela que a máxima absorção de energia na região do visível se dá em 427 nm. Esse foi, pois, o comprimento de onda utilizado para quantificar a remoção do corante por meio dos processos adsorptivos, fotolíticos e fotocatalíticos nas próximas seções descritos.

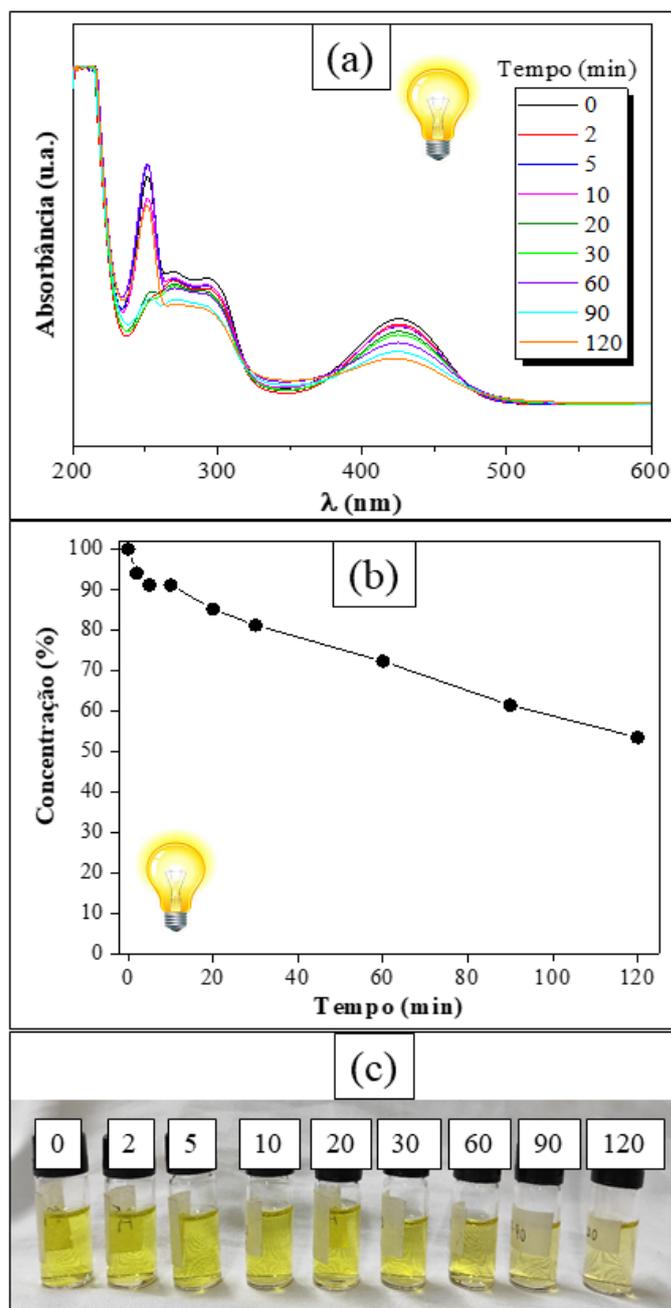


**Figura 29.** Varredura espectral da solução aquosa de corante amarelo reativo BF-4G. Autoria própria.

### 5.3.2 Ensaio fotolítico

Em estudos em que a fotocatalise heterogênea é definida como o POA a ser utilizado para a degradação de um composto, é de fundamental importância que se avalie inicialmente o efeito do emprego apenas da radiação, sem a presença de semicondutor, sobre a degradação do corante, ou seja, é imprescindível a avaliação da participação da fotólise no processo fotocatalítico. Com esse intuito, investigou-se, nesse trabalho, a influência do fenômeno de fotólise sobre a degradação do corante amarelo reativo BF-4G por meio da irradiação de uma solução aquosa do corante à concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  por uma fonte de radiação ultravioleta, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Os resultados são apresentados na Figura 30.

Verifica-se que a fotólise apresenta grande importância no processo uma vez que foi capaz de degradar cerca de 47 % do corante após 120 min de reação fotoquímica. Esse valor não pode ser desconsiderado no processo fotocatalítico. É visível a diminuição da cor do corante ao longo do processo de tratamento (Figura 30 (c)). De acordo com a curva de concentração do corante (Figura 30 (b)), a tendência é de que o processo fotolítico continue atuando em tempos superiores aos investigados neste trabalho, que se restringiu a 120 min.



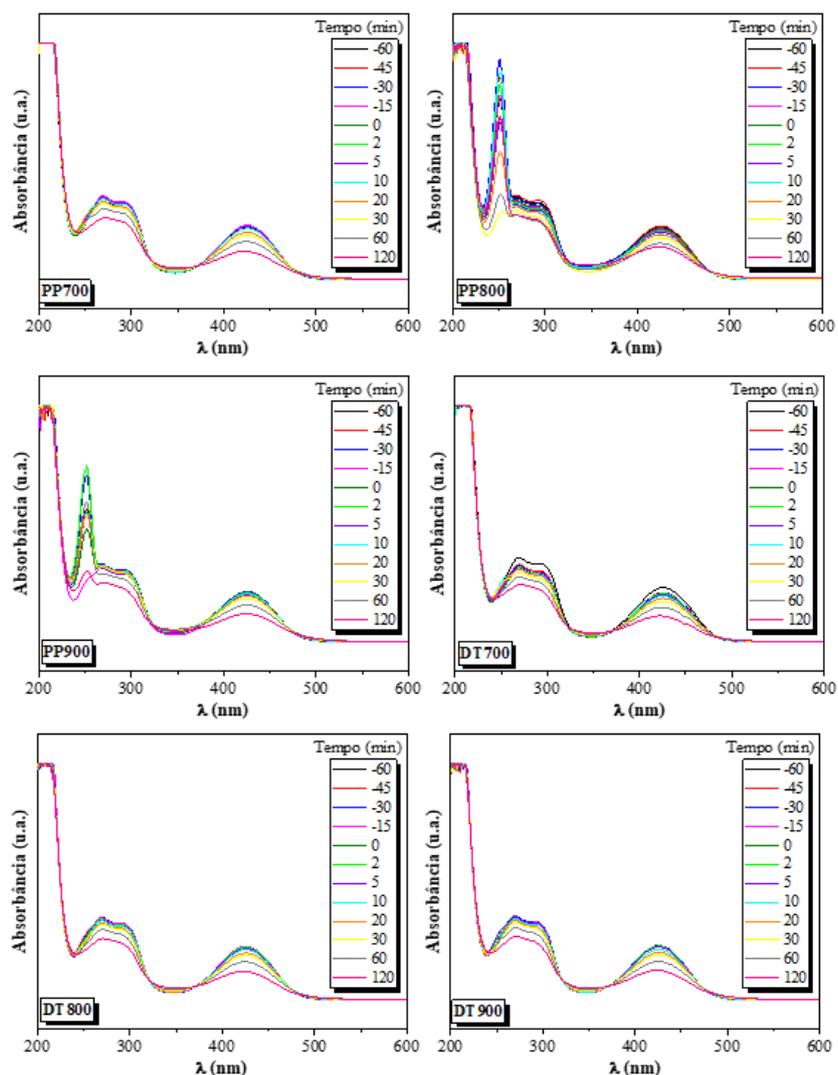
**Figura 30.** Teste fotolítico com radiação ultravioleta, [corante] = 50 mg L<sup>-1</sup> e pH = 3: (a) variação temporal dos espectros da solução de corante, (b) curva de degradação fotolítica, (c) alteração temporal da coloração da solução de corante amarelo reativo BF-4G.

### 5.3.3 Ensaio fotocatalítico

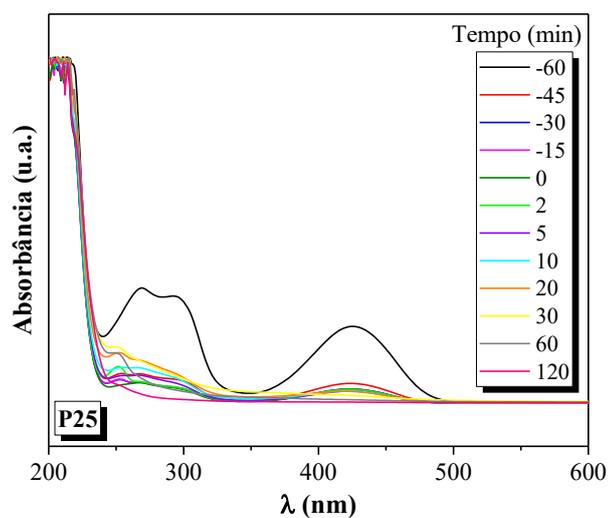
#### 5.3.3.1 Influência da temperatura de calcinação sobre a atividade fotocatalítica

A Figura 31 apresenta a variação dos espectros coletados da solução de corante em função do tempo durante o processo de fotocatalise heterogênea empregando-se os óxidos de nióbio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e os obtidos pela decomposição térmica de precursor metálico. Para efeitos de comparação, também são apresentados (Figura 32) os espectros coletados da solução tratada com o fotocatalisador P25, utilizado como padrão para os resultados.

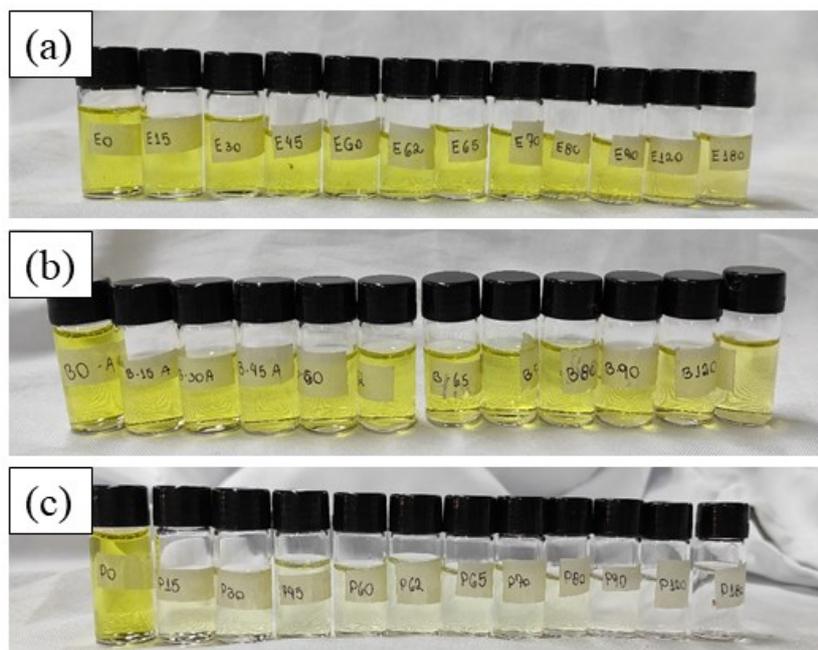
De acordo com a Figura 31, em todos os ensaios fotocatalíticos, ocorre uma redução da intensidade das bandas de absorção ao longo do tempo, o que significa que a concentração de corante na solução aquosa está sendo, de fato, diminuída pelo processo de tratamento. Além disso, não se verificam deslocamentos expressivos das bandas de absorção, o que significa que compostos intermediários não foram detectados pela técnica de espectrofotometria UV-Vis. Com este resultado, não se pode afirmar a ausência desses compostos, mas também não é possível confirmar a sua presença. Sem sombra de dúvidas, o tratamento com o fotocatalisador padrão P25 foi o mais efetivo já que, depois de 120 min de tratamento, não é mais possível verificar a presença da banda de absorção centrada em 427 nm. Tal fato pode ser comprovado mediante análise da Figura 33, em que se observa que, ao final do processo de tratamento, a solução de corante tratada com o fotocatalisador P25 se tornou incolor à medida que cor remanescente foi verificada ao final da fotocatalise heterogênea para as soluções tratadas com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 31.** Variação temporal dos espectros coletados para a solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os ensaios de fotocatalise heterogênea empregando-se  $1 \text{ g L}^{-1}$  de fotocatalisador,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de corante em  $\text{pH} = 3$ .  
Fotocatalisadores: (a) PP700, (b) PP800, (c) PP900, (d) DT700, (e) DT800, (f) DT900.



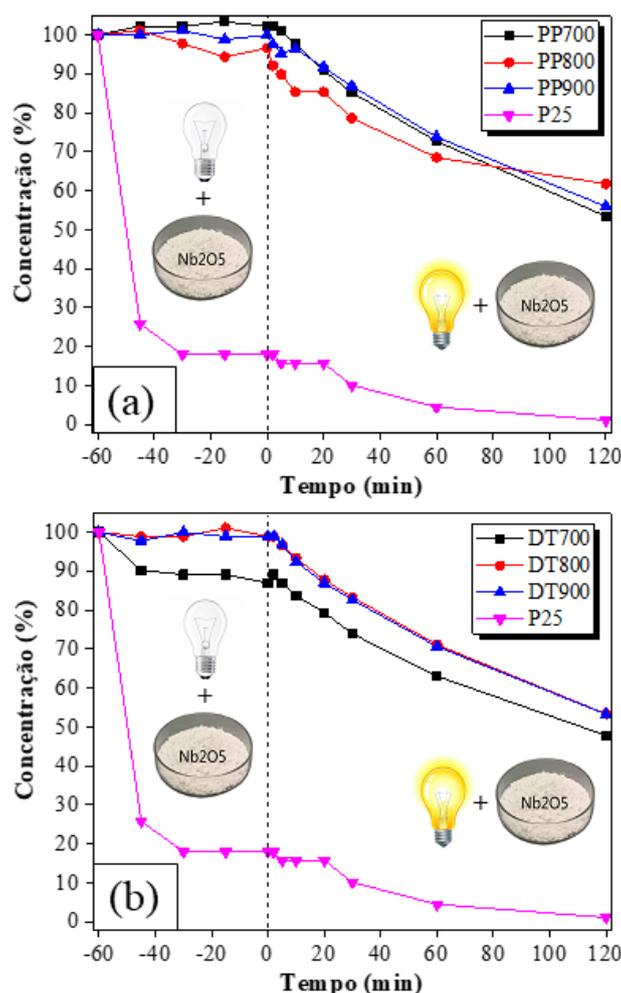
**Figura 32.** Variação temporal dos espectros coletados para a solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os ensaios de fotocatalise heterogênea empregando-se  $1 \text{ g L}^{-1}$  de fotocatalisador P25,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de corante em  $\text{pH} = 3$ .



**Figura 33.** Alteração temporal da coloração da solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os testes fotocatalíticos conduzidos com  $1 \text{ g L}^{-1}$  de fotocatalisador,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de corante em  $\text{pH} = 3$ . Fotocatalisadores empregados: (a) PP700, (b) DT700, (c) P25.

A Figura 34 (a) resume os resultados obtidos para a degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G, empregando-se, como fotocatalisadores, os óxidos de nióbio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Observa-se que, independentemente da temperatura de calcinação, esse método de síntese não levou à formação de adsorventes adequados para o corante, mesmo que se tenha atentado para a necessidade de ajuste de pH. Por outro lado, a amostra P25 removeu, do meio aquoso, cerca de 80 % do corante por meio da adsorção. Após os 120 min de processo fotocatalítico, a remoção do corante com esse material foi de 100 %. Dentre os óxidos de nióbio sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, a maior eficácia foi atingida pelo fotocatalisador PP700, que removeu 46 % do corante. Vale ressaltar que esse foi o mesmo resultado encontrado para a fotólise, o que implica que a adição do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparado pelo método dos precursores poliméricos não aumentou a degradação do corante em relação à fotólise.

A Figura 34 (b), por sua vez, reporta os resultados obtidos com os óxidos de nióbio preparados pela decomposição térmica de precursor metálico. Diferentemente do PP700, a amostra DT700 removeu, por meio de adsorção, 13 % do corante. Essa foi também a amostra mais ativa dentre as preparadas por essa metodologia, convertendo cerca de 53 % do corante. Visto que, do ponto de vista fotocatalítico, esta foi a amostra mais eficiente, avaliou-se o efeito da sua concentração no meio reacional sobre a degradação do corante.

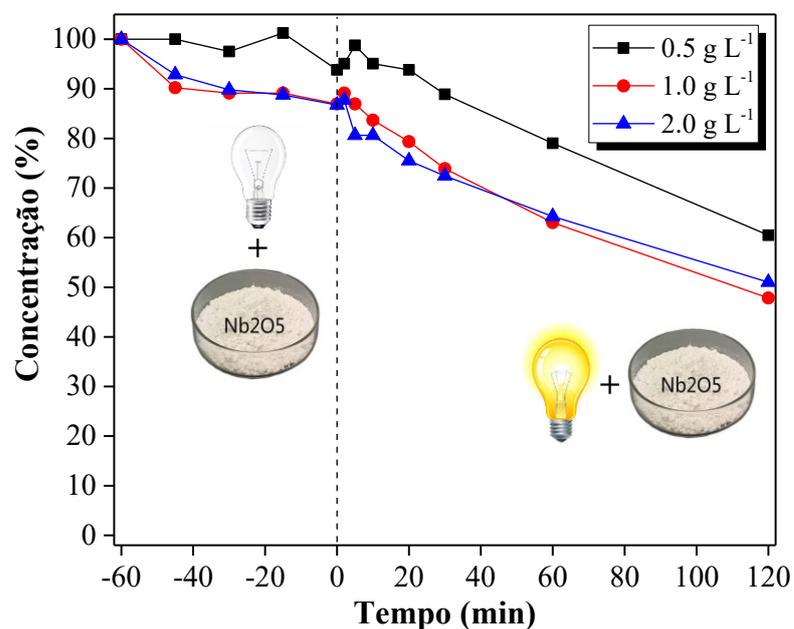


**Figura 34.** Degradação do corante amarelo reativo BF-4G em função do tempo do processo fotocatalítico realizado com  $1 \text{ g L}^{-1}$  de fotocatalisador,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de corante em  $\text{pH} = 3$ . Fotocatalisadores empregados: (a) sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, (b) obtidos pela decomposição térmica de precursor metálico.

### 5.3.3.2 Influência da concentração de fotocatalisador sobre a atividade fotocatalítica

A Figura 36 apresenta o efeito da concentração de fotocatalisador na degradação do corante amarelo reativo BF-4G. Três concentrações foram avaliadas:  $0,5$ ;  $1,0$  e  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ . Os resultados mostraram que, com a utilização da menor concentração, foi removido, do meio aquoso,  $40 \%$  do corante. Já o uso da maior concentração não aumentou a atividade fotocatalítica em relação à concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , anteriormente testada. Nesse sentido, é provável que a concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$  seja a mais adequada para os testes fotocatalíticos, pois concentrações menores tendem a diminuir a atividade e concentrações superiores podem turvar demasiadamente a solução, resultando em prejuízo na absorção de fótons. A Figura 37 apresenta o aspecto visual da solução de corante ao longo do processo fotocatalítico empregando diferentes concentrações de

fotocatalisador. De forma visual, torna-se uma tarefa árdua detectar uma diferença significativa na coloração das soluções tratadas.



**Figura 35.** Degradação do corante amarelo reativo BF-4G em função do tempo do processo fotocatalítico realizado com concentrações de fotocatalisador DT700 de 0,5; 1,0 e 2,0 g L<sup>-1</sup>, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3.



**Figura 36.** Alteração temporal da coloração da solução de corante amarelo reativo BF-4G durante os testes fotocatalíticos conduzidos com fotocatalisador DT700, 25 mg L<sup>-1</sup> de corante em pH = 3. Concentrações de fotocatalisador empregadas: (a) 0,5, (b) 1,0, (c) 2,0 mg L<sup>-1</sup>.

## 6 CONCLUSÃO

A amostra produzida pelo método da decomposição térmica de precursor metálico e calcinada a 700 °C foi a que apresentou o melhor desempenho na degradação do corante amarelo reativo BF-4G, o que pode se dever a sua maior absorção de energia na região do ultravioleta e a sua menor energia de *band gap*, características determinadas neste trabalho. As demais amostras apresentaram desempenhos fotocatalíticos muito semelhantes e próximos à eficiência da fotólise, o que inviabiliza a sua utilização. Além disso, todas as amostras sintetizadas apresentaram desempenho fotocatalítico inferior ao do fotocatalisador padrão P25, que degradou completamente o corante após 2 h de reação sob radiação ultravioleta.

Esses resultados indicam que o método de síntese e a temperatura de calcinação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> influenciam na eficiência fotocatalítica do material. No entanto, estudos complementares precisam ser conduzidos no sentido de se promover um aumento na absorção de energia pelo fotocatalisador na região do ultravioleta. Temperaturas de calcinação mais baixas devem ser testadas de forma a se avaliar a influência das propriedades texturais e estruturais no desempenho dos fotocatalisadores.

O nióbio é o “elemento brasileiro” e, nesse sentido, novas pesquisas empregando esse elemento precisam ser conduzidas para se promover a substituição de precursores metálicos de alto custo por esse elemento extremamente barato, o que poderia resultar em uma maior valorização deste elemento.

## 7 REFERÊNCIAS

ABIT – TÊXTIL E CONFECÇÃO. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2021. Disponível em <<https://www.abit.org.br/>>. Acesso em 02 de março de 2021.

ARAÚJO, K. S., MALPASS, G. R. P., URIAS P. M., CUNHA, P. C. R. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. **Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM**, Minas Gerais, 2014.

BOND, G. C. Heterogeneous Catalysis: Principles and applications. **Clarendon Press-Oxford**, v. 2. New York, 1987.

BORGES, K. A. Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio. Tese de doutorado Instituto de Química, **Universidade Federal de Uberlândia**, Uberlândia – MG, 2015.

BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1–4, p. 264–269, 2011.

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Disponível em <<https://www.cbmm.com/>>. Acesso em 02 de maio de 2019.

COHA, M., FARINELLI, G., TIRAFERRI, A., MINELLA, M. VIONE, D. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produces water: Potential, configurations, and research needs. **Chemical Engineering Journal**, p. 128668, 2021.

COLPANI, G. L.; ZANETTI, J. T.; CECCHIN, F.; DAL'TOÉ, A.; FIORI, M. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; SOARES, C. Carboxymethyl-β-cyclodextrin functionalization of TiO<sub>2</sub> doped with lanthanum: characterization and enhancement of photocatalytic activity. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, p. 2636-2647, 2018.

DAL'TOÉ, A. T., COLPANI, G. L., PADOIN, N., FIORI, M. A., SOARES, C. Lanthanum doped titânia decorated with silver plasmonic nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under UV-visible light. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 1057-1071, 2018.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L.A. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Eng. San. Amb.**, 2004.

FIDELIS, M.; ABREU, E.; DOS SANTOS, O.; et al. Experimental Design and Optimization of Triclosan and 2,8-Diclorodibenzeno-p-dioxina Degradation by the Fe/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/UV System. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 343, 2019.

FIGUEIREDO, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N.; Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão**,

**Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GALVÃO, S. B. Obtenção De Nanopartículas De Hexaferrita De Bário Pelo Método Pechini. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, p. 1–98, 2010.

GLOBAL WATER INTELLIGENCE. Disponível em <<https://www.globalwaterintel.com/global-water-intelligence-magazine/19/2/market-map/potential-of-advanced-oxidation-rises-with-regulatory-developments>>. Acesso em 13 de maio de 2021.

HUANG, Y.; MI, L.; LIU, X.; BI, S.; SEO, H. J. Co-precipitation preparation and photocatalytic performances of BiNb<sub>5</sub>O<sub>14</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterojunction. **Journal of Luminescence**, v. 207, n. August 2018, p. 149–156, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.019>>.

JOYA, M. R.; ORTEGA, J. J. B.; PAEZ, A. M. R.; FILHO, J. G. S.; FREIRE, P. T. C. Synthesis and Characterization of Nano-Particles of Niobium Pentoxide with Orthorhombic Symmetry. **Metals**, v. 7, p. 142, 2017.

JOSUÉ, T.G.; ALMEIDA, L.N.B.; LOPES, M.F.; SANTOS, O.A.A.; LENZI, G.G. Cr (VI) reduction by photocatalytic process: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an alternative catalyst. **Journal of Environmental Management**. V 268, 2020.

JUNIOR, L. F. N. Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para degradação de pesticida. **Universidade Federal de São Carlos**, Departamento de Química. Dissertação de doutorado do programa de pós-graduação em química, São Paulo, 2014.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LACERDA, E. H. C.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R.; FUJIWARA, S. T. Bentonite clay modified with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, 2020.

LEE, E-J.; AN, A. K.; HE, T.; WOO, Y. C.; SHON, H. K. Electrospun nanofiber membranes incorporating fluorosilane-coated TiO<sub>2</sub> nanocomposite for direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 145-154, 2016.

LEINDECKER, G. C. Síntese por Electrospinning de fibras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, 2013. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/87359/000910672.pdf?sequence=1>>.

LOPES, O. F. Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e estudo de suas propriedades fotocatalíticas. **Universidade Federal de São Carlos**, dissertação de mestrado do Programa de pós-graduação em Química, p. 89, São Paulo, 2013.

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.

LOPES, O. F.; DE 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. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P.; OLLER, I.; POLO, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, n. 1, p. 15-23, 2016.

MISSIONIS, A. I.; VAIMAKIS, T. C. The effect of thermal treatment in TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity. **J. Therm. Anal. Calorim.**, 2013.

DE MORAES, N. P.; BACETTO, L. A.; PAIVA, L. K.; et al. Novel and inexpensive Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/tannin-formaldehyde xerogel composites as substitutes for titanium dioxide in photocatalytic processes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 89, n. 2, p. 571–585, 2019. Springer US. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10971-018-4905-6>>.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OLIVEIRA, J. A.; REIS, M. O.; PIRES, M. S.; et al. Zn-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, n. February, p. 160–167, 2019.

OLIVEIRA, J. F. Degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando catalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MoO<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Centro Universitário de Patos de Minas**, dissertação de TCC 2 do curso de Engenharia Química, Patos de Minas, 2014.

OSMAN, N. S.; SULAIMAN, S. N.; MUHAMAD, E. N.; MUKHAIR, H.; TAN, S. T.; ABDULLAH, A. H. Synthesis of an Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photocatalyst for the Degradation of Dye. **Catalysts**, 2021.

PALHARES, H. G. Otimização das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sintetizados por tecnologia sol-gel e processo hidrotermal. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2019.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **United States Patent Office**, 1967.

PEREIRA DA COSTA, G.; RAFAEL, R. A.; SOARES, J. C. S.; GASPAR, A. B. Synthesis and characterization of ZnO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for photodegradation of

bromophenol blue. **Catalysis Today**, n. April 2018, p. 0–1, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.059>>.

QUINELATO, A. L., LONGO, E., LEITE, E. R., et al. Synthesis and sintering of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 36, pp. 3825-3830, 2001.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUÍZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2014.

RABA, A. M.; BAUTISTA, J.; MURILLO, E. Synthesis and characterization of the oxide nanoparticles obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Physics**, 2016.

RATHNASAMY, R.; THANGASAMY, P.; ARAVINDHAN, V.; SATHYANARAYANAN, P.; ALAGAN, V. Facile one-pot solvothermal-assisted synthesis of uniform sphere-like Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures for photocatalytic applications. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 6, p. 3571–3584, 2019. Springer Netherlands. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11164-019-03809-0>>.

RODRIGUES FILHO, G. M. Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, p. 204, 2012.

SACCO, O.; MURCIA, J.J.; LARA, A.E.; HERNÁNDEZ-LAVERDE, M.; ROJAS, H.; NAVÍO, J.A.; HIDALGO, M.C.; VAIANO, V. Pt–TiO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 107, 2020.

SANTOS, L. M. Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. **Universidade Federal de Uberlândia - Programa de Pós-Graduação em Química**. Uberlândia - MG, 2017.

SAUPE, G. B.; ZHAO, Y.; BANG, J.; et al. Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. **Microchemical Journal**, v. 81, n. 1, p. 156–162, 2005.

SIDDIKI, S. M. A. H.; RASHED, N.; ALI, A.; TOYAO, T. Lewis Acid Catalysis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. **ChemCatChem**, p. 383–396, 2019.

SILVA, L. Nióbio: Mercado Nacional e Internacional, 1994.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANÑEZ, P.; DI SOMMA, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.170–171, p. 90-123, 2015.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; LIM, S. H.; YOSHIKAWA, S. Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H<sub>2</sub> production properties of mesoporous-assembled Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a

surfactant-modified sol–gel method. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 322-330, 2013.

SU, T. T.; ZHAI, C. Y.; JIANG, H.; GONG, H. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. **J Therm Anal Calorim**, v. 98, p. 449–455, 2009.

SUNDE, T. O. L., GRANDE, T., EINARSRUD, M. Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. **Sustainable Energy Technology**, v. 1, p. 0373, Oslo, Norway, 2016.

TRACTZ, T., DA LUZ, F. S., ANTUNES, S. R. M., BANCZEK, E. P., DA CUNHA, M. T., RODRIGUES, P. R. P. Síntese e caracterização de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo método Pechini para a aplicação como material de transporte de elétrons em um dispositivo solar. **Solar Energy**, 2021, v. 216, p. 1-6.

TEIXEIRA, C. E J. W. F. **CADERNO TEMÁTICO**. 2004.

ÜCKER, C. L.; GOETZKE, V.; ALMEIDA, S. R.; MOREIRA, E. C.; FERRER, M. M.; JARDIM, P. L. G.; MOREIRA, M. L.; RAUBACH, C. W.; CAVA, S. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments. **Ceramics International**, 2021.

WANG, S.; PAN, L.; SONG, J.; MI, W.; ZOU, J.; WANG, L.; ZHANG X. Titanium-Defected Undoped Anatase TiO<sub>2</sub> with p-Type Conductivity, Room-Temperature Ferromagnetism, and Remarkable Photocatalytic Performance. **J. Am. Chem. Soc.** v. 137, n. 8, p. 2975–2983, 2015.

WU, J.; LI, J.; LIU, J.; BAI, J.; YANG, L. A novel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction photocatalytic oxidative desulfurization catalyst with high visible light-induced photocatalytic activity. **RSC Adv.**, 2017, 7, 51046.

ZHANG, Y.; ZHAO, H.; ZHAO, X.; et al. Narrow-bandgap Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires with enclosed pores as high-performance photocatalyst. **Science China Materials**, v. 62, n. 2, p. 203–210, 2019.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; CHI EDMAN TSANG, S. Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012.

## ANEXOS

## ANEXO A

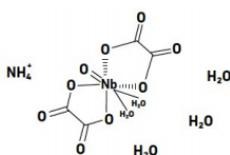
## Especificações do oxalate amoniacal de nióbio cedido pela CBM



## ANO: Ammonium Niobium Oxalate

- **Water soluble niobium** compound

- +  $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$
- + Crystalline, odorless, white powder



- **Chemical** Analysis:

- +  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : ~ 23 wt. %
- + Impurities: Cl + K (< 100 ppm); Ta (100 ppm)

- **H<sub>2</sub>O Solubility**:

- + 430 g.L<sup>-1</sup> at 20 C
- + 780 g.L<sup>-1</sup> at 40 C
- + Turbidity:
  - ~ 10 (100 g/L at 25 C)
  - ~ 27 (300 g/L at 40 C)

- **Solution** Chemistry

- +  $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_x$  species (X = 1 to 3) in solution;
- + Very acidic pH < 1.0
- +  $\text{Nb-OH}_2$  species forms at pH > 3.0
- +  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  forms at pH = 5.0

- **Applications**:

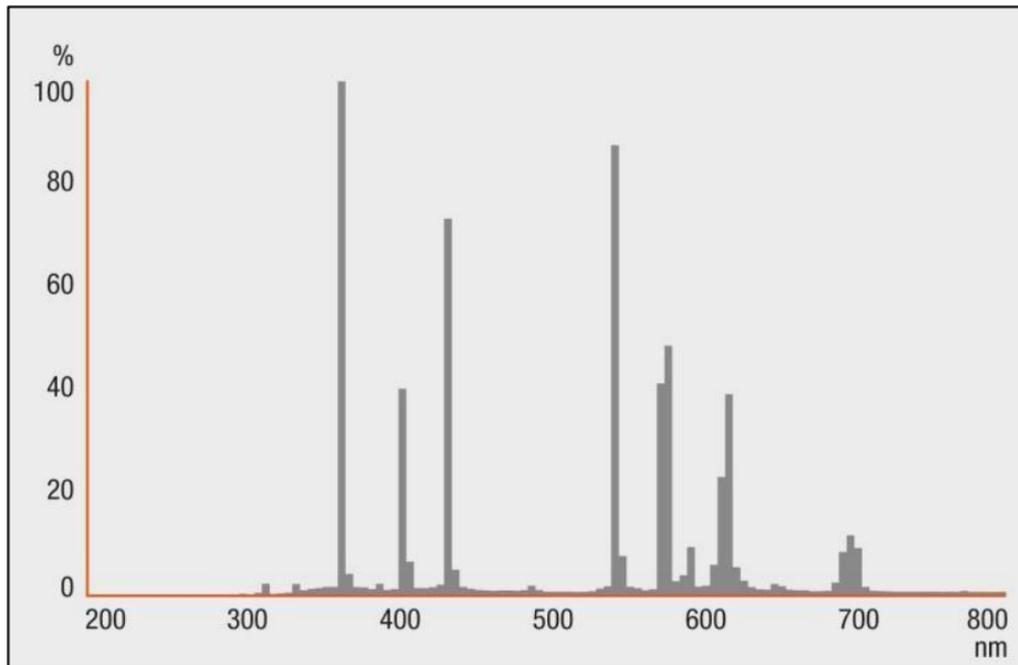
- + **Niobium raw material** for synthesis of performance materials:
  - *Chemical and automotive catalysts*
  - *Energy Materials (batteries; fuel cells; etc.)*

- **ANO Production Capacity**

- + 400 tons per year

## ANEXO B

Espectro de emissão típico de uma lâmpada de vapor de mercúrio



Fonte: Osram.