



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

GABRIEL ARAUJO DE LIMA

**SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE
NANOPARTÍCULAS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E SUA DOPAGEM COM
LANTÂNIO**

Florianópolis
2021

Gabriel Araujo de Lima

**SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE
NANOPARTÍCULAS DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E SUA DOPAGEM COM
LANTÂNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Coorientador: Gilberto da Silva Falk, Dr.

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Araujo de Lima, Gabriel

Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas de nanopartículas de pentóxido de nióbio e sua dopagem com lantânio / Gabriel Araujo de Lima ; orientador, João Batista Rodrigues Neto, coorientador, Gilberto da Silva Falk, 2021.

67 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Micro-ondas. 3. Pentóxido de Nióbio. 4. Fotocatálise. 5. Nanopartícula. I. Batista Rodrigues Neto, João. II. da Silva Falk, Gilberto. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Gabriel Araujo de Lima

Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas de nanopartículas de pentóxido de nióbio e sua dopagem com lantânio

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Dr^a. Sabrina Arcaro
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Coordenação do Programa

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Orientador

Gilberto da Silva Falk Dr.
Coorientador

Florianópolis, 2021

Aos meus pais, Nena e Dornélio,
pelos sacrifícios e esforços exercidos
para que eu pudesse realizar uma graduação
em uma instituição de excelência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, como uma grande amiga disse “quanto mais agradecemos àquilo que temos em nossas vidas, mais felizes somos”. Portanto, tendo em vista os quase 2 anos de pandemia e isolamento social enfrentados durante este trabalho, gostaria de agradecer não só aos que se fizeram presente durante esta fase, mas àqueles que cruzaram caminhos comigo no passado, e hoje vivem na minha memória ou contato distante, mas que me ajudaram a passar por essa realidade.

Àquele que sempre me impulsionou a questionar, pensar, aprender e evoluir. Sempre preocupado com seus alunos e o bom andamento do Programa.
Obrigado, Professor João Batista.

Ao Professor Berend, que sempre servirá de exemplo para mim. Sou feliz por termos partilhado momentos de trabalho e de lazer, sempre com sua alegria de viver e boas energias.

Àquele que sempre foi um amigo e companheiro de futebol e, ao acaso, tornou-se o meu coorientador. Seus ‘empurrões’ para botar a mão na massa e sabedoria foram extremamente valiosos. Obrigado, Gilberto.

À Kaline Furlan, que nunca deixa de ser minha líder, mentora e grande amiga, mesmo há anos sem nos ver. Obrigado mais uma vez pelos ensinamentos, pelo carinho e pelo apoio. Com certeza mais capítulos virão pela frente, pois as portas estarão sempre abertas.

À melhor bolsista de iniciação científica que o ProCer já teve, Kaoma Betega. Claro, obrigado pela ajuda no trabalho, mas principalmente pelos momentos de descontração e amizade.

Às deusas e aos deuses que conheci e criamos a incrível New EU, que está repleto de energia boa, amigos e amor. Não vejo a hora de reencontrar todos vocês.

Às amigadas e aos amores bons que vieram, mas já se foram. Por me fazerem refletir, aprender e crescer. Aos ruins por me ajudarem a enxergar o que eu não quero na minha vida.

Àqueles 3 que tornam a minha rotina muito mais prazerosa com pedidos de comida se esfregando na perna, abraços peludos e de vez em quando algumas unhas.

Àquele que me possibilitou desfrutar intensamente da minha paixão que é jogar futebol.

Àquele que sempre pergunta quantos doutorados já defendi e porque estou fazendo o 4º mestrado. Obrigado pelas conversas e parceria durante esses anos.

Às 3 pessoas mais importantes da minha vida: mãe, pai e irmão.

A todos os membros da minha família que estão espalhados pelo Brasil.

A verdade é que você não sabe o que acontecerá amanhã.

A vida é uma viagem louca, e nada está garantido.

EMINEM

RESUMO

A presente dissertação de mestrado visa a síntese e a dopagem de nanopartículas de pentóxido de nióbio via tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, bem com avaliar a atividade fotocatalítica e ampliar o campo de aplicação final deste produto. Em uma primeira etapa, realizou-se um estudo preliminar da síntese de nanopartículas de pentóxido de nióbio, com o objetivo de obter o maior rendimento em peso possível a partir do precursor oxalato amoniacal de nióbio. Posteriormente, foi feita a avaliação das propriedades fotocatalíticas das nanopartículas sintetizadas na forma de pó, com o objetivo de determinar o desempenho do material sintetizado na degradação de poluentes emergentes, como o corante RR 141, para purificação da água. Os resultados mostram que a temperatura de síntese influi de forma preponderante na fase cristalina final do material, na sua área superficial específica, no tamanho do cristalito e no rendimento em peso da reação. O tempo de síntese não influencia a formação da fase cristalina final do material, mas tem importância no rendimento em peso da reação. A eficiência da atividade fotocatalítica se mostrou satisfatória na degradação do corante RR141 em cerca de 45% degradado após 150 min sem a necessidade de aplicar tratamento térmico no material. O tamanho médio dos cristalitos é cerca de 13,4 nm, e, combinando com a possível grande quantidade de defeitos presentes em sua superfície, resulta num alto valor de área superficial específica. É viável a produção de nanoestruturas de pentóxido de nióbio via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min com uma proporção de fases cristalina (pseudohexagonal) e majoritariamente desordenada de forma rápida, simples e eficiente. A dopagem do Nb₂O₅ mostrou que se deve utilizar proporções menores de elemento dopante em comparação às quantidades utilizadas neste trabalho.

Palavras-chave: Nanopartículas. Pentóxido de nióbio. Micro-ondas. Fotocatálise.

ABSTRACT

The following Master's Thesis proposal aims at the synthesis and functionalization of niobium pentoxide nanoparticles via microwave assisted hydrothermal treatment, as well as assess the photocatalytic activity and expand the field of final application of this product. In a first step, a preliminary study of the synthesis of niobium pentoxide nanoparticles was carried out, with the objective of obtaining the highest possible weight yield from the ammonium niobium oxalate precursor. Subsequently, the photocatalytic properties of the nanoparticles synthesized in powder form were evaluated, with the objective of determining the performance of the synthesized material in the degradation of emerging pollutants, such as the dye RR 141, for water purification. The results show that the synthesis temperature influences predominantly in the final crystalline phase of the material, in its specific surface area, in the crystallite size and in the weight yield of the reaction. The efficiency of the photocatalytic activity was satisfactory in the degradation of dye RR141 in about 45% degraded after 150 min without the need of applying heat treatment to the material. The average crystallites size is about 13,4 nm, and, combing the possibly elevated number of defects present in its surface, result in a high specific surface area value. It is feasible to produce niobium pentoxide nanostructures via microwave-assisted hydrothermal route at 180 C in 10 min with a proportion of crystalline (pseudo-hexagonal) and disordered phases in a fast, simple and efficient route. Dopping of Nb₂O₅ showed that smaller proportions of dopant element should be used when compared to the quantities used in this study.

Keywords: Nanoparticles. Niobium pentoxide. Microwave. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores.	23
Figura 2: Dois mecanismos principais de aquecimento da irradiação por micro-ondas: (a) polarização dipolar; (b) condução iônica.	27
Figura 3: Esquema da rota de formulação da mistura de síntese com seus respectivos reagentes, intervalos e ordem para cada etapa.	32
Figura 4: (a) Equipamento forno micro-ondas utilizado para realizar a síntese hidrotermal. (b) Vaso de borossilicato utilizado para estocar o reagente.	34
Figura 5: Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TGA) do precursor de nióbio utilizado, o oxalato amoniacal de Nióbio. Duas amostras foram analisadas: uma em posse da UFSC e outra em posse da UNESC.	40
Figura 6: Espectro Raman das amostras obtidas via tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas com variação da temperatura.	41
Figura 7: Espectro Raman da amostra sintetizada a 180 °C em 10 min analisada em dois equipamentos Raman distintos. Comprimento de onda do equipamento no LabMat $\lambda = 514$ nm. Comprimento de onda do equipamento no LINDEN $\lambda = 785$ nm.	41
Figura 8: Distribuição do tamanho de partícula dos pós sintetizados a (a) 160 °C em 10 min e a (b) 180 °C em 10 min.	43
Figura 9: Micrografias representativas de MEV das amostras obtidas via tratamento hidrotermal com variação da temperatura e do tempo. (a) 170 °C em 10 min. (b) 180 °C em 5 min. (c) 180 °C em 10 min. (d) 180 °C em 20 min.	44
Figura 10: Padrão de difração de raio-X com os planos cristalográficos da fase pseudo-hexagonal (TT-Nb ₂ O ₅) identificados e o Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O identificado como (*) das amostras obtidas do tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas com variação da temperatura e do tempo.	46
Figura 11: Padrão de difração de raio X da fase pseudo-hexagonal (TT-Nb ₂ O ₅ , JCPDS 28-0317) do pentóxido de nióbio.	46
Figura 12: Micrografias capturadas via Microscopia Eletrônica de Transmissão em campo claro a) da amostra sintetizada via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min destacando com círculos alguns cristalitos identificados a olho nu. E b) do Nb ₂ O ₅ sintetizado por via rota hidrotermal convencional a 175 °C em 12 h.	47
Figura 13: Curva de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do pentóxido de nióbio sintetizado via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min.	50

Figura 14: Curvas de cinética da degradação fotocatalítica de diferentes corantes. Concentração de corante em função do tempo de irradiação para amostras de Nb₂O₅ sintetizadas.	51
Figura 15: Padrões de DRX dos pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 400 °C e 800 °C. (*: pseudo-hexagonal, O: ortorrômbica, X: monoclinica).....	52
Figura 16: Estrutura molecular dos respectivos corantes utilizados nos trabalhos. a) Rodamina B (Lopes). b) RR141. c) Azul Metileno (Falk).....	52
Figura 17: Curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) do pentóxido de nióbio sintetizado a 180 °C em 10 min.	53
Figura 18: Micrografias representativas de MEV das amostras de Nb₂O₅ puro e dopado com Lantânio, obtidas via tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas.	54
Figura 19: Mapa de cores da distribuição dos elementos Nb e La presentes na amostra sintetizada a 180 °C em 10 min via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.	55
Figura 20: Espectros Raman ($\lambda = 785$ nm) de amostras de Nb₂O₅ puro e dopado com Lantânio sintetizados via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min.	56
Figura 21: Difractometria de raios-X de amostras de Nb₂O₅ puro e dopado com Lantânio sintetizados via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min.....	57

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1: Denso mapa de cátions ou elementos utilizados para dopagem de nanopartículas de Nb₂O₅, seus respectivos métodos de dopagem, precursor de Nióbio utilizado, autores e aplicações finais dos produtos obtidos.....	29
Tabela 2: Continuação: Denso mapa de cátions ou elementos utilizados para dopagem de nanopartículas de Nb₂O₅, seus respectivos métodos de dopagem, precursor de Nióbio utilizado, autores e aplicações finais dos produtos obtidos.....	30
Tabela 3: Comparação entre as principais particularidades de cada trabalho usados como referência para a síntese de Nb₂O₅.....	31
Tabela 4: Matéria-prima utilizada para formulação da mistura de síntese.....	33
Tabela 5: Mapeamento composicional e semiquantitativo por espectroscopia de energia dispersiva de nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas a 180 °C por 10 min.	45
Tabela 6: Tamanho do cristalito das nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 170 °C em 10 min, 180 °C em 10 min e 180 °C em 20 min. Tamanho estimado através da equação de Scherrer aplicada às respectivas curvas no difratograma de raio X de cada amostra.....	48
Tabela 7: Porcentagem de fases desordenada e cristalina que compõem a estrutura das nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas..	48
Tabela 8: Valores de área superficial específica determinados aplicando os dados de adsorção de N₂ ao modelo matemático BET para as amostras sintetizadas a 170 °C em 10 min e 180 °C em 10 min.	49
Tabela 9: Valores de porcentagem de fases desordenada e cristalina das amostras pura e dopadas de Nb₂O₅ sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BC	Bandas de condução
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BV	Bandas de valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DH	Diâmetro hidrodinâmico
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DRX	Difratometria de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LabMat	Laboratório de Materiais
LINDEN	Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OAN	Oxalato Amoniacal de Nióbio
PDF	Portable document file
POA	Processos Oxidativos Avançados
ProCer	Laboratório de Processamentos Cerâmicos
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
TGA	Análise Termogravimétrica
U.A.	Unidades arbitrárias
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
UNICEF	United Nations Children's Fund
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1	Introdução	17
1.1	Objetivos	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	Revisão de Literatura	20
2.1	O Pentóxido de Nióbio	20
2.2	Fotocatálise Heterogênea	22
2.3	Dopagem de Nanopartículas	23
2.4	Métodos de Síntese	24
2.4.1	Método Sol-Gel	25
2.4.2	Métodos Hidrotérmico Convencional e Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas	25
3	Metodologia	31
3.1	Metodologia de Síntese	31
3.1.1	Reagentes	33
3.2	Procedimento Experimental	33
3.2.1	Dopagem	34
3.3	Caracterização das Amostras Produzidas	35
3.3.1	Morfologia e Tamanho de Partícula	35
3.3.2	Fases Cristalinas e Tamanho Aparente de Cristalito	36
3.3.3	Modos Vibracionais das Moléculas	37
3.3.4	Área Superficial Específica	37
3.3.5	Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria	38
3.3.6	Propriedades Fotocatalíticas	38
4	Resultados e Discussão	39
4.1	Análise Termogravimétrica do Oxalato	39
4.2	Espectroscopia Raman	40
4.3	Distribuição do Tamanho de Partícula	43
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	44
4.5	Difração de Raios-X	45
4.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão	47
4.7	Calorimetria Diferencial de Varredura	50
4.8	Atividade Fotocatalítica	50
4.9	Análise Termogravimétrica do Nb ₂ O ₅	52
4.10	Dopagem do Nb ₂ O ₅ com Lantânio	53
5	Conclusões	58
6	Sugestões para trabalhos futuros	59
	Referências	60

1 INTRODUÇÃO

O Brasil detém os maiores recursos e reservas minerais mundiais de Nióbio (Nb), representado pelo minério denominado pirocloro, com jazidas localizadas nos municípios de Araxá e Tapira, em Minas Gerais, Catalão e Ouvidor, em Goiás, e em São Gabriel da Cachoeira, no Amazonas.

Três empresas brasileiras respondem pela totalidade da produção mineral: a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), a Anglo American Brasil Ltda (com sede na Inglaterra) – ambas lavram o pirocloro – e por último, a Mineração Taboca. As empresas brasileiras, mesmo representando 98% na participação no mercado mundial quanto à produção mineral, não comercializam o nióbio sob a forma de minério e concentrados, mas sim o principal produto advindo do processamento integrado à metalurgia, a liga de ferro-nióbio e outros produtos como óxido e metais especiais.

Visando explorar outras frentes de comercialização do minério, tem-se a patente de Monteiro, Pereira & Oliveira (2006), a qual descreve o processo de produção que utiliza matéria-prima ambientalmente sustentável do Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN) de alta pureza, de estrutura cristalina monoclinica, teor de Nb na faixa de 10 a 30% em peso, estável em contato com o ar à temperatura ambiente e solúvel em água na ordem de 60 a 160 gramas de Nb por litro de água, em temperaturas de 20 a 80 °C. Seu uso se dá como precursor de Nióbio, adequado à síntese de materiais funcionalizados tais como cerâmicas, lentes óticas, catalisadores, óxidos de nióbio de alta pureza, filmes finos e cristais de escala macro e nanométrica. Incorpora-se este precursor em métodos de preparação tais como *sol-gel*, precipitação, deposição, impregnação e decomposição, em que o Nióbio é o constituinte principal ou é adicionado na composição como promotor ou dopante.

Os diferentes precursores de nióbio, extensivamente citados na literatura são pentacloretos, niobatos, oxalatos, tartaratos, citratos, ácido nióbico, alcóxidos do tipo etóxido e butóxido de nióbio e semelhantes. Alguns desses produtos necessitam de cuidados especiais de manuseio, como atmosfera controlada e ausência de umidade, outros apresentam solubilidade em solventes orgânicos. Poucos compostos são solúveis em água, outros podem gerar, ao serem decompostos, gases e substâncias tóxicas, inviabilizando muitas vezes a produção e o uso destes precursores de nióbio em escala industrial.

Outro aspecto relevante é o processo de produção industrial do precursor de Nióbio, que, para muitos dos precursores citados acima, utiliza matérias-primas que requerem cuidados na armazenagem, manuseio e uso devido ao impacto causados no meio ambiente e de saúde

ocupacional, gerando custos no monitoramento e tratamento de rejeitos, bem como no controle do nível de exposição e de equipamentos de proteção para as pessoas envolvidas no processo produtivo.

Nos dias de hoje, tem-se também a necessidade de soluções ambientais para o tratamento de águas e de descartes industriais, devido à escassez e à contaminação da água, que afetam grandes populações. Além disso, o acesso à água se dá de forma diferenciada, o que leva milhões de pessoas a viverem em condições sub-humanas. A falta de saneamento adequado causa contaminação dos recursos hídricos em todo o mundo, tornando-se uma das causas mais significativas de poluição da água (UNICEF, 2018). É a partir dessas circunstâncias que o oxalato amoniacal de nióbio se encaixa no desenvolvimento de novos materiais e tecnologias ambientalmente amigáveis.

As tecnologias convencionais de tratamento de águas, como precipitação, coagulação, adsorção e filtração, podem ser eficientes para remover grande parte dos contaminantes dispersos, mas não são suficientes para remover todos os contaminantes dissolvidos em níveis seguros. Além disso, ainda que a eficiência de remoção seja elevada, alguns desses processos, como a precipitação e a adsorção, somente transfere o poluente da fase aquosa para uma fase sólida. Métodos químicos destrutivos, como os Processos Oxidativos Avançados (POA), permitem que os contaminantes sejam destruídos e/ou transformados em produtos menos tóxicos, quando adequadamente aplicados e gerenciados.

Dentre os POAs, a fotocatalise tem merecido destaque na descontaminação do ar e da água. O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de luz com comprimentos de onda específicos na superfície de um semicondutor em presença de água, gerando radicais livres hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são capazes de oxidar não seletivamente diversos compostos orgânicos. A vantagem na utilização desta técnica é que os produtos finais, após uma série de reações intermediárias, são: CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

Neste trabalho, buscou-se sintetizar nanopartículas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), ou nióbia, pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, utilizando um precursor inovador disponível no mercado nacional e barato, e dopado com lantânio (La).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar via rota hidrotermal assistida por micro-ondas pentóxido de nióbio nanoparticulado puro e dopado com lantânio, e avaliar o potencial fotocatalítico dos materiais obtidos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Obter, caracterizar e funcionalizar nanoparticulados de pentóxido de nióbio por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas.
- b) Avaliar diferentes parâmetros de síntese para obtenção do Nb₂O₅.
- c) Aplicar os materiais preparados frente à degradação de poluentes emergentes por meio de processos fotocatalíticos para purificação de água.
- d) Dopar o óxido de nióbio com La e avaliar as alterações estruturais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo tem por fim apresentar brevemente as características do pentóxido de nióbio, de fotocatalise heterogênea e dos conceitos de dopagem e de síntese de nanopartículas. Tais conhecimentos serão utilizados para fundamentação e interpretação das análises e resultados a serem obtidos.

2.1 O PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor do tipo “n” com *band gap* variando de 3,1 a 4,0 eV, é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água (Greenwood & Earnshaw, 1997; Nowak & Ziolk, 1999). O Nb_2O_5 geralmente possui em sua estrutura cristalina octaedros de NbO_6 , estrutura esta que pode ser distorcida em diferentes graus. Em algumas fases podem ser encontradas diferentes estruturas para os poliedros de coordenação, como a hepta-coordenada (NbO_7) e a octa-coordenada (NbO_8). O Nb_2O_5 possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo temperatura de processamento (Ko & Weissman, 1990).

O Nb_2O_5 apresenta as formas mais estáveis do sistema nióbio-oxigênio, do ponto de vista termodinâmico. O Nb_2O_5 gera diferentes fases, defeitos e estruturas distintas, que influenciam diretamente nas propriedades e, por extensão, nas aplicações finais do material. Dessa forma, o pentóxido de nióbio demonstra um grande polimorfismo, sendo que a formação das diferentes fases e estruturas é dependente da temperatura e do tempo do tratamento térmico, bem como, do material de partida, do método de síntese, dos níveis de impurezas e das interações com outros componentes. A origem das diferentes propriedades físicas e químicas, magnéticas e elétricas são caracterizadas pela riqueza estrutural do Nb_2O_5 (Nico *et al.*, 2011; Valencia-Balvín *et al.*, 2014; Lopes *et al.*, 2015).

Vários estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb_2O_5 foram realizados e diferentes resultados foram obtidos. As estruturas cristalinas de Nb_2O_5 utilizam, com frequência, a classificação baseada nos estudos realizados por Brauer (1941) e Schäfer, Gruehn & Schulte (1966), onde alguns polimorfos foram classificados com base na temperatura obtida: TT, T, M e H (do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium*, *Hoch*, significando baixo-baixo, baixo, médio e alto), enquanto outros polimorfos foram nomeados de acordo com a forma das partículas B, N e R

(do alemão *Blätter*, *Nadeln* e *Prismen*, que significa folhas, agulhas e prismas) (Lopes *et al.*, 2015).

Essas fases cristalográficas possuem diferentes temperaturas: fase T (até 900 °C), fase M (900 à 1100 °C) e fase H (acima de 1100 °C). Já a fase TT é formada em temperaturas inferiores à fase T. As duas fases cristalinas do Nb₂O₅ que se forma em temperaturas baixas, TT e T, possuem estruturas semelhantes observadas em padrões de difração de raios X similares, em que a maioria das reflexões existentes na fase T (ortorrômbica), ocorrem também na fase TT (pseudo-hexagonal). Entretanto, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como material precursor. Esta observação sugere que a fase TT é estabilizada por impurezas e apresentar menor cristalinidade, além disso, é, simplesmente, uma fase metaestável da fase T (Lopes *et al.*, 2015).

O Nb₂O₅ é um material cerâmico de grande importância do ponto de vista tecnológico (Goncalves, Oliveira & Guerreiro, 2008). Suas notáveis propriedades químicas e físicas fazem dele um material promissor para aplicação como adsorvente (Rodrigues & Silva, 2009; Cavalcanti *et al.*, 2013), sensor de gases (Moon *et al.*, 2011), células solares (Yao *et al.*, 2014) e em componentes eletrocromicos (Maranhão & Torresi, 1998). São também conhecidas várias aplicações catalíticas dos óxidos de nióbio (Florentino *et al.*, 1997; Brandão *et al.*, 2009) utilizados como fase ativa (Carvalho *et al.*, 2009; Cantão *et al.*, 2010) ou como suporte (Oliveira *et al.*, 2007; Cardoso *et al.*, 2012). Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e também prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades (Silva *et al.*, 1998). O Nb₂O₅ tem sido largamente estudado como catalisador em vários tipos de reações tais como a esterificação (Aranda *et al.*, 2009; Rocha *et al.*, 2010), hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação (Nowak & Ziolk, 1999; Prado *et al.*, 2008). Além disso, o Nb₂O₅ apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea (Prado *et al.*, 2008). Portanto, nos próximos tópicos serão descritos os principais métodos de síntese utilizados na obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ e as potencialidades de aplicação em fotocatalise heterogênea (Lopes *et al.*, 2015).

Nas fases e estruturas citadas, a utilização de Nb₂O₅ nanoestruturados com elevada área superficial e morfologia controlada apresentam-se como pontos consideráveis para uma maior atividade fotocatalítica desse semicondutor, podendo gerar atividade única e maior seletividade para as reações químicas (Valencia-Balvín *et al.*, 2014).

2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A estrutura eletrônica de um semicondutor é caracterizada por bandas de valência (BV) preenchidas e bandas de condução (BC) vazias, tal que a diferença de energia entre estas bandas (estados energéticos) é chamada de banda proibida (em inglês *band gap*), na qual não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Quando um fóton com energia igual ou superior a energia do *band gap* incide sobre a superfície de um semicondutor, ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com a geração concomitante de um buraco (h^+) na banda de valência (Herrmann, 1999; Henderson, 2011).

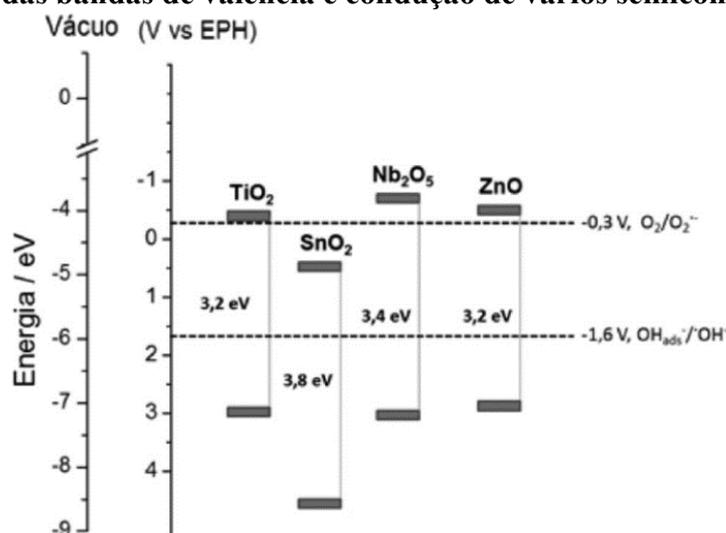
Em 1972, Fujishima & Honda (1972) observaram em um trabalho pioneiro, que uma suspensão de TiO_2 em H_2O , quando irradiada em uma célula eletroquímica, promovia a sua oxidação, gerando H_2 e O_2 . Desde então muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e, posteriormente, de compostos orgânicos, promovida por semicondutores, especialmente aquele em escala nanométrica, devido à sua elevada área superficial específica (Lopes *et al.*, 2015).

De modo geral, a degradação de contaminantes orgânicos por fotocatalise heterogênea se baseia na formação de radicais com alto poder oxidante, catalisado por um semicondutor irradiado, tais como $\cdot OH$ e $O_2\cdot^-$, capazes de promover a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos (Mourão *et al.*, 2009; Moravia, Lange & Amaral, 2011; Lopes *et al.*, 2015).

O processo de fotodegradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea pode ocorrer por dois principais mecanismos: oxidação direta ou indireta (Hoffmann *et al.*, 1995). O mecanismo de oxidação direta ocorre quando, em uma etapa inicial, o contaminante é adsorvido no semicondutor e ocorre a oxidação deste diretamente pelo buraco da banda de valência do semicondutor. No mecanismo de oxidação indireta, após o par elétron/buraco ser formado, o buraco migra para a superfície do semicondutor oxidando grupos superficiais, como as hidroxilas ligadas ao metal (M-OH), água adsorvida e outros, formando radicais livres. As espécies radicalares comumente formadas são $\cdot OH$, $HO_2\cdot$ e $O_2\cdot^-$ que, ao migrarem para a solução, são capazes de oxidar os contaminantes orgânicos (Lopes, Paris & Ribeiro, 2014). Independente do mecanismo de degradação do poluente orgânico, os buracos na banda de valência do semicondutor devem possuir um potencial de redução adequado para que ocorra a oxidação das espécies, sejam elas o próprio poluente ou as outras espécies mais comuns, como grupos hidroxila ou água ligadas à superfície do sólido. Como pode ser observado na Figura 1,

a banda de valência do Nb₂O₅ contendo buraco possui potencial de redução suficiente para oxidar as espécies e gerar os radicais hidroxila ($\text{OH}_{\text{ads}}/\text{OH}_{\text{ads}}^- = 1,6 \text{ V vs eletrodo padrão de hidrogênio}$) (Teoh, Scott & Amal, 2012), e para oxidar vários poluentes orgânicos diretamente, possuindo, portanto, as características básicas que um semicondutor necessita para ser aplicado em fotocatalise heterogênea (Lopes *et al.*, 2015).

Figura 1: Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores.



Fonte: (Lopes *et al.*, 2015).

2.3 DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS

Para aumentar a eficiência de um sistema fotocatalisador, é necessário que o fotocatalisador degrade os poluentes utilizando irradiação de luz visível e/ou solar. Para que esse objetivo seja alcançado, é preciso otimizar a síntese do catalisador, de modo a obter nanopartículas de tamanho menores, com uma estrutura cristalina definida e a utilização de dopantes. A dopagem de um semicondutor com íons de metais de transição pode levar a uma maior eficiência dos sistemas fotocatalíticos (Choi, Termin & Hoffmann, 1994).

O mecanismo fotofísico dos semicondutores dopados nem sempre é bem entendido, os problemas relacionam-se com a estrutura da superfície e com a contribuição dos transportadores de carga. Este método de melhorar a atividade fotocatalítica é usado principalmente em meios aquosos (Carp, Huisman & Reller, 2004).

As partículas cerâmicas podem ser simplesmente dopadas de maneira substitucional ou intersticial, com diferentes cátions, podendo formar óxidos mistos ou uma mistura de óxidos.

Os parâmetros dominantes incluem o caráter e a concentração de dopantes e o tratamento térmico aplicado (Soria *et al.*, 1991; Palmisano *et al.*, 1994).

À medida que a concentração do dopante aumenta, a região de carga espacial torna-se menor, e a profundidade de penetração da luz nas nanopartículas de Nb₂O₅ excede a camada de carga espacial. A recombinação de pares de e⁻/h⁺ fotogerados no semicondutor aumenta porque não há força motriz para separá-los. Conseqüentemente, existe uma concentração ótima de íons dopantes para tornar a espessura da camada de carga espacial substancialmente igual à profundidade de penetração da luz (Li & Li, 2002).

A dopagem dos semicondutores do tipo n é obtida pela dissolução de cátions de valências superiores a Nb⁵⁺ (W⁶⁺) na rede de Nb₂O₅, enquanto dopagem do tipo p é obtida por cátions de valências menores que as de Nb⁵⁺ (Ti⁴⁺, Au³⁺, Zn²⁺, Cu⁺, entre outros). O efeito de inibição é atribuído a um aumento na taxa de recombinação de elétrons-buraco (Palmisano *et al.*, 1988; Mu, Herrmann & Pichat, 1989). Mais precisamente, os dopantes do tipo p atuam como centros aceptores, que aprisionam elétrons e, uma vez carregados negativamente, atraem buracos, formando assim centros de recombinação (Herrmann, Disdier & Pichat, 1984; Li, Li & Hou, 2004). Ao contrário, os dopantes do tipo n atuam como centros doadores. Aumenta, a concentração de elétrons de condução, porém, em alguns casos, podem favorecer a recombinação de e⁻/h⁺ (Li *et al.*, 2004).

O objetivo principal da dopagem é induzir um deslocamento batocrômico, *i. e.* deslocar a banda de absorção para um comprimento de onda maior, resultando em absorção de luz visível. Vários trabalhos relatam a dopagem de Nb₂O₅ com diferentes íons metálicos como Ti⁴⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cu⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, além de *carbon quantum dots* (Ghouri & Ahmed, 2019), bem como Au³⁺ e Cu²⁺ (Wolski *et al.*, 2019), Pt⁴⁺ (Tran *et al.*, 2019) e Fe³⁺ (Brasileiro *et al.*, 2020).

2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE

O principal interesse na utilização de materiais nanoestruturados decorre do fato de que novas e interessantes propriedades são adquiridas quando os materiais estão em tal escala (Silva *et al.*, 2010), e de que estas propriedades podem ser sensivelmente alteradas variando-se o tamanho e morfologia das partículas. Um crescimento exponencial das atividades de pesquisa nesta área nas últimas décadas foi impulsionado tanto pelo entendimento desta nova ciência quanto pela esperança do impacto econômico decorrente de aplicações tecnológicas. Os maiores esforços têm sido despendidos no aprimoramento da síntese controlada de nanopartículas com diferentes tamanhos e formas – exibindo, portanto, diferentes propriedades

(Burda *et al.*, 2005). Especificamente para aplicações em fotocatalise heterogênea, diversas propriedades são requeridas, tais como: elevada área superficial específica, morfologia controlada, fase cristalina e grau de cristalinidade do material, natureza e quantidade de grupos superficiais, propriedades texturais, dentre outras. Estas propriedades podem ser finamente controladas ao se aplicar adequadas metodologias de síntese (de Mendonça & Ribeiro, 2011; Mourão *et al.*, 2014; Lopes *et al.*, 2015). A seguir são descritas resumidamente as metodologias clássicas para síntese de nanopartículas de semicondutores e a aplicação na obtenção de compostos de nióbio.

2.4.1 Método Sol-Gel

A terminologia *sol-gel* é utilizada para descrever uma larga classe de processos de síntese de materiais no qual uma fase sólida (denominada *gel*) é formada por meio da gelificação de uma suspensão coloidal (denominada *sol*) (Hiratsuka, Santilli & Pulcinelli, 1995; Benvenuti *et al.*, 2009). A secagem deste gel pode então gerar um gel seco e um subsequente tratamento de aquecimento/calцинаção é utilizado para remover resíduos de síntese, estabilizar o gel, densificar ou cristalizá-lo (Livage, Henry & Sanchez, 1988; Hench & West, 1990).

Esta metodologia de síntese tem sido empregada na obtenção de diversos óxidos, dentre eles, o Nb₂O₅. O primeiro relato do emprego da metodologia *sol-gel* na síntese de Nb₂O₅ é de 1986, em que foram estudadas três diferentes rotas para obtenção de tal material (Alquier, Vandenborre & Henry, 1986). Posteriormente, diversas variantes do processo foram desenvolvidas (Ristić, Popović & Musić, 2004; Buha *et al.*, 2010; Sreethawong, Ngamsinlapasathian & Yoshikawa, 2012; Falk *et al.*, 2016; Granados *et al.*, 2017).

2.4.2 Métodos Hidrotérmico Convencional e Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo assim pressões superiores a 1 atm (Shi, Song & Zhang, 2013). A água a temperaturas elevadas desempenha um papel essencial nas transformações de um material precursor, uma vez que propriedades como a constante dielétrica (capacidade de ser polarizado por um campo elétrico), densidade e viscosidade, são alteradas em tais condições. A água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura, a

solubilidade das espécies iônicas é aumentada e, com a baixa viscosidade da água, passam a ter maior mobilidade, permitindo a rápida formação dos núcleos, com alta uniformidade (Mourão *et al.*, 2009). O controle preciso sobre as condições de síntese hidrotérmica é a chave para o sucesso da preparação de semicondutores nanoestruturados com as características desejáveis (Felício-Fernandes & Laranjeira, 2000; Burda *et al.*, 2005).

Diversas metodologias de preparação de compostos de nióbio por meio de tratamento hidrotérmico têm sido relatadas na literatura (Lopes *et al.*, 2014). Algumas destas podem levar 96 h ou mais para finalizar a síntese (Leite *et al.*, 2006). E, é consenso que a síntese hidrotermal apresenta dificuldades relacionadas à cristalização do material, resultando em materiais com baixa cristalinidade (Lopes *et al.*, 2015).

O tratamento térmico assistido por micro-ondas fornece uma maneira mais eficiente de aquecimento em comparação à síntese hidrotérmica convencional, uma vez que o trabalho é imediatamente direcionado para a solução enquanto, que em um forno convencional, o calor precisa se dissipar do forno para o reator e depois para a solução real. Sendo, portanto, um método mais rápido, geralmente minutos, comparado ao hidrotermal que pode chegar a diversas horas, como apontado anteriormente (Corradi *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2005).

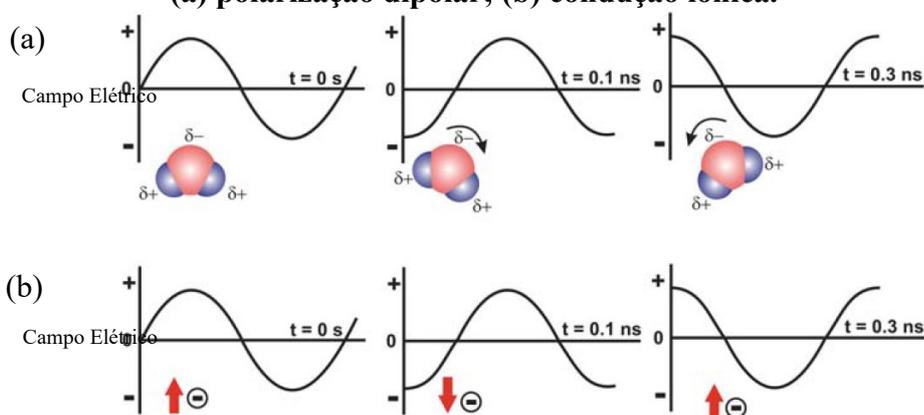
A irradiação por micro-ondas é radiação eletromagnética na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz, que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. Uma grande fração do espectro de micro-ondas é reservada para aplicações em telecomunicações e tecnologia de radar. Todos os fornos de micro-ondas de cozinha e a grande maioria dos reatores de micro-ondas dedicados disponíveis comercialmente operam a uma frequência de 2,45 GHz (corresponde a um comprimento de onda de 12,25 cm) (Bilecka & Niederberger, 2010).

A química das micro-ondas é baseada no aquecimento eficiente da matéria pelo aquecimento dielétrico das micro-ondas, ou seja, na capacidade de um material específico (por exemplo, solvente e/ou reagentes) absorver a energia das micro-ondas e fazer aumentar a temperatura do sistema (entalpia). A energia de um fóton de micro-ondas a uma frequência de 2,45 GHz é de apenas $1,0 \times 10^{-5}$ eV (ou de aproximadamente $1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), que é muito baixa para separar ligações químicas (Kappe, Dallinger & Murphree, 2008).

O mecanismo de aquecimento envolve dois processos principais, nomeados de polarização dipolar e condução iônica. A irradiação de uma amostra com micro-ondas resulta em um alinhamento dos dipolos (Figura 2a) ou dos íons (Figura 2b) no campo elétrico. Devido ao fato de que a radiação eletromagnética produz um campo oscilatório, os dipolos ou os íons tentam continuamente a se realinharem com o campo elétrico. Dependendo das escalas de tempo dos fenômenos de orientação e desorientação em relação à frequência da irradiação,

diferentes quantidades de calor são produzidas por atrito molecular e perda dielétrica. Se o dipolo não tiver tempo suficiente para realinhar, ou acompanhar facilmente as mudanças do campo, então o aquecimento não ocorre (Bilecka & Niederberger, 2010).

Figura 2: Dois mecanismos principais de aquecimento da irradiação por micro-ondas: (a) polarização dipolar; (b) condução iônica.



Fonte: (Kappe *et al.*, 2008).

A frequência de 2,45 GHz está bem entre esses dois extremos. As rotações das inúmeras moléculas polares no líquido começam ficar atrasadas em relação às oscilações do campo elétrico nessa frequência, produzindo aquecimento resistivo no meio. Isso é descrito como perda dielétrica, que é a quantidade de energia de micro-ondas perdida na amostra por ser dissipada como calor. No caso da condução iônica, as partículas carregadas dissolvidas oscilam para frente e para trás sob influência da irradiação da micro-onda, colidindo com moléculas vizinhas, e, assim, cria energia. É importante ressaltar que o mecanismo de condução iônica representa um efeito muito mais forte do que a polarização dipolar em relação à capacidade de geração de calor. Isso tem grandes consequências para a síntese de nanopartículas em líquidos iônicos (Kappe *et al.*, 2008).

Dois parâmetros definem as propriedades dielétricas de uma substância: (i) a constante dielétrica ϵ' , descrevendo a capacidade de ser polarizada pelo campo elétrico, e (ii) a perda dielétrica ϵ'' , indicando a eficiência em que a radiação eletromagnética é convertida em calor. A razão entre estes dois parâmetros define a tangente de perda dielétrica $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Este fator de perda fornece uma medida para a habilidade de um material converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura. Um meio reacional com um alto fator de perda, ou seja, com um alto valor de $\tan \delta$ (maior que 0,5), é necessário para uma eficiente absorção e um rápido aquecimento (Kappe *et al.*, 2008; Bilecka & Niederberger, 2010).

Os valores da tangente de perda dependem da frequência e da temperatura. Como a profundidade de penetração é inversamente proporcional à tangente de perda, estes dois parâmetros afetam também a profundidade de penetração, a qual é definida como o ponto onde 37% da potência da micro-ondas irradiada inicialmente ainda está presente. Como consequência, solventes e materiais com relativa alta tangente de perda são caracterizados por baixa profundidade de penetração e, assim, apenas a camada mais externa é aquecida de forma eficiente. No caso da água, a profundidade de penetração é de apenas alguns centímetros, e isso tem, é claro, uma série de implicações ao escalonar os procedimentos de micro-ondas. Para a água pura e a maioria dos solventes orgânicos, a tangente de perda diminui com a temperatura, em outras palavras, a absorção da irradiação da micro-ondas diminui com a temperatura. Do ponto de vista prático, isto significa que o aquecimento por micro-ondas em temperaturas mais altas pode se tornar um pouco difícil (Kappe *et al.*, 2008).

Dadas as condições especiais impostas por tratamentos hidrotérmicos, diversos precursores são passíveis de serem utilizados nesta via de síntese para fornecer o metal formador do óxido. Para melhor visualização, montou-se a Tabela 1 e a Tabela 2. Elas têm como objetivo mapear os cátions, elementos e precursores utilizados na dopagem do Nb₂O₅, seus respectivos métodos de dopagem, bem como sua aplicação final. Todas essas informações foram condensadas a partir de um apanhado geral de artigos pesquisados em periódicos e revistas em diversas bases de dados utilizando ferramentas de pesquisas sistemáticas.

Tabela 1: Denso mapa de cátions ou elementos utilizados para dopagem de nanopartículas de Nb₂O₅, seus respectivos métodos de dopagem, precursor de Nióbio utilizado, autores e aplicações finais dos produtos obtidos.

Cátion ou Elemento	Precursor do dopante	Precursor do Nióbio	Método de dopagem	Aplicação final	Fonte
Ti ⁴⁺	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Reação estado-sólido	Bateria de íon de lítio	(Zhai <i>et al.</i> , 2020)
Au ³⁺	HAuCl ₄		Redução-deposição		
Au ³⁺	HAuCl ₄	CAN	Ancoramento	Fotoxidação de metanol	(Wolski <i>et al.</i> , 2019)
Cu ²⁺	Cu(CO ₂ CH ₃) ₂		Impregnação úmida		
Pt ⁴⁺	H ₂ PtCl ₆	NbCl ₅	Impregnação úmida	Oxidação de CO	(Tran <i>et al.</i> , 2019)
W ⁶⁺	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆	CAN	Sol-gel	Combustão de monoclorobenzeno	(Tao <i>et al.</i> , 2020)
Cu ²⁺	[Cu(NO ₃) ₂ .2.5H ₂ O]		Impregnação úmida		
Zn ²⁺	[Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O]	Nb ₂ O ₅	Coprecipitação	Reação de deslocamento de gás-água	(Silva <i>et al.</i> , 2020)
Cu ²⁺	[Cu(NO ₃) ₂ .2.5H ₂ O]				
In ³⁺	InCl ₃	Nb ₂ O ₅	<i>Spin coating</i>	Filmes finos para transporte de elétrons	(Raknual <i>et al.</i> , 2020)
Zn ²⁺	[Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O]	Nb ₂ O ₅	Impregnação úmida	Fotodegração do azul de bromofenol	(Costa <i>et al.</i> , 2020)
Zn ²⁺	[Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O]	CAN	Peróxido oxidante	Fotodegradação de rodamina B e ácido cafeico	(Oliveira <i>et al.</i> , 2019)
Sr ³⁺	SrCO ₃				
Bi ³⁺	Bi ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Reação estado-sólido	Estudos dielétricos e condutividade	(Kumar <i>et al.</i> , 2019)
Na ³⁺	Na ₂ CO ₃				
K ³⁺	K ₂ CO ₃	Nb ₂ O ₅	Sinterização dupla	Capacitores e piezoelectricidade	(Kirana, Gangadhar & Prasad, 2019)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Continuação: Denso mapa de cátions ou elementos utilizados para dopagem de nanopartículas de Nb₂O₅, seus respectivos métodos de dopagem, precursor de Nióbio utilizado, autores e aplicações finais dos produtos obtidos.

Cátion ou Elemento	Precursor do dopante	Precursor do Nióbio	Método de dopagem	Aplicação final	Fonte
Ta ⁵⁺ V ⁵⁺	Ta ₂ O ₅ V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Forno ótico de zona flutuante	Estudo das propriedades térmicas	(Hidde, Gugushev & Klimm, 2019)
N C S	(NH ₂) ₂ CO C ₆ H ₈ O ₇ (NH ₂) ₂ CS				
MoS C Ti ⁴⁺ Zn ²⁺ Cd ²⁺ Cu ⁺ Ni ²⁺ Mg ²⁺	MoS ₂ Grafeno TiO ₂ ZnO CdO Cu ₂ O NiO MgO	Nb ₂ O ₅	Hidrotermal	Estudo das propriedades estruturais, óticas, dielétricas e fotocatalíticas dos compósitos sintetizados	(Ghouri & Ahmed, 2019)
Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃ e FeSO ₄				
Sn ²⁺	SnCl ₂	Nb ₂ O ₅	Hidrotermal	Catalisador de H ₂ por luz visível	(Zhou <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Próprio autor.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho está dividido em três etapas principais: (1) Estudo preliminar do rendimento em peso da reação (2) Avaliação da atividade fotocatalítica do produto sintetizado. (3) Dopagem do óxido de nióbio com cátions La^{+3} . Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos selecionados para conduzir a parte experimental deste trabalho de mestrado, além das técnicas e equipamentos de caracterização presentes no escopo deste trabalho. As atividades foram realizadas no Laboratório de Processamentos Cerâmicos (ProCer) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, e no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 METODOLOGIA DE SÍNTESE

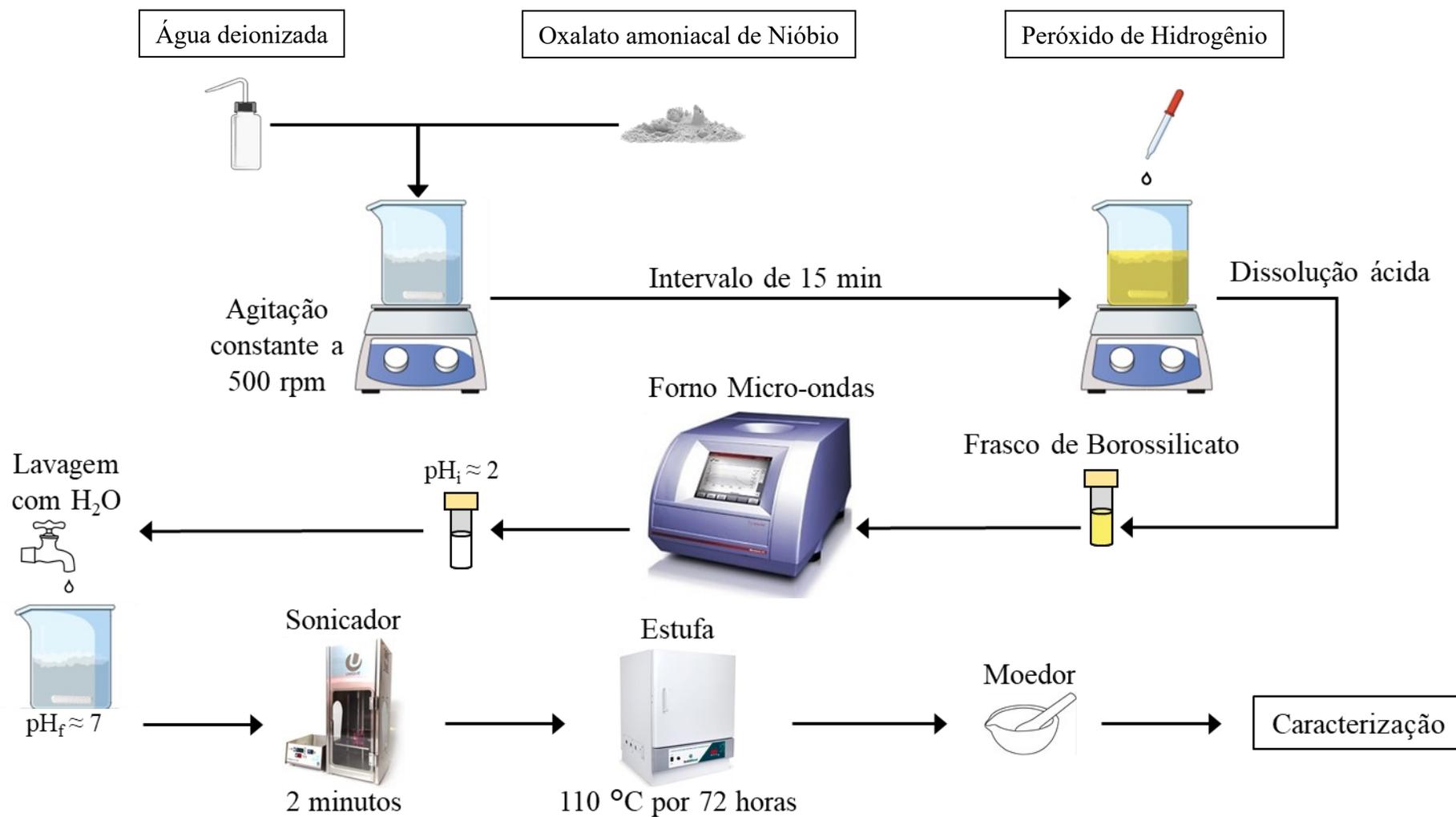
A rota hidrotermal assistida por micro-ondas selecionada para a síntese de nanopartículas de pentóxido de nióbio foi inspirada e adaptada por três trabalhos: do método descrito por Leite *et al.* (2006) e posteriormente estudada em mais detalhes por Lopes *et al.* (2014) e do método descrito por Falk *et al.* (2017). Seu esquema está exposto na Figura 3. Para melhor compreender este trabalho, comparam-se na Tabela 3 os principais aspectos de cada síntese estudada nos trabalhos citados.

Tabela 3: Comparação entre as principais particularidades de cada trabalho usados como referência para a síntese de Nb_2O_5 .

Referência	Método de síntese	Precursor de Nióbio	Meio líquido	Parâmetros de síntese
Leite <i>et al.</i> (2006)	Hidrotermal convencional	Oxalato amoniacal de Nióbio	$H_2O + H_2O_2$	120 e 140 °C por diversas horas
Lopes <i>et al.</i> (2014)	Hidrotermal convencional	Oxalato amoniacal de Nióbio	$H_2O + H_2O_2$	100, 125, 150 e 175 °C por 12 h
Falk <i>et al.</i> (2017)	Hidrotermal assistido por micro-ondas	Pentacloroeto de Nióbio	$H_2O + HNO_3 + C_2H_4O_2$	180 e 200 °C por 20 min
Presente trabalho	Hidrotermal assistido por micro-ondas	Oxalato amoniacal de Nióbio	$H_2O + H_2O_2$	160, 170 e 180 °C por 5, 10 e 20 min

Fonte: Próprio autor.

Figura 3: Esquema da rota de formulação da mistura de síntese com seus respectivos reagentes, intervalos e ordem para cada etapa.



Fonte: Próprio autor.

3.1.1 Reagentes

A Tabela 4, apresenta os materiais utilizados como reagentes da mistura de síntese e seus respectivos fornecedores.

Tabela 4: Matéria-prima utilizada para formulação da mistura de síntese.

Reagente	Fornecedor
Água deionizada	ProCer
Complexo amoniacal de Nióbio hidratado	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
Peróxido de Hidrogênio	Neon Comercial

Fonte: Próprio autor.

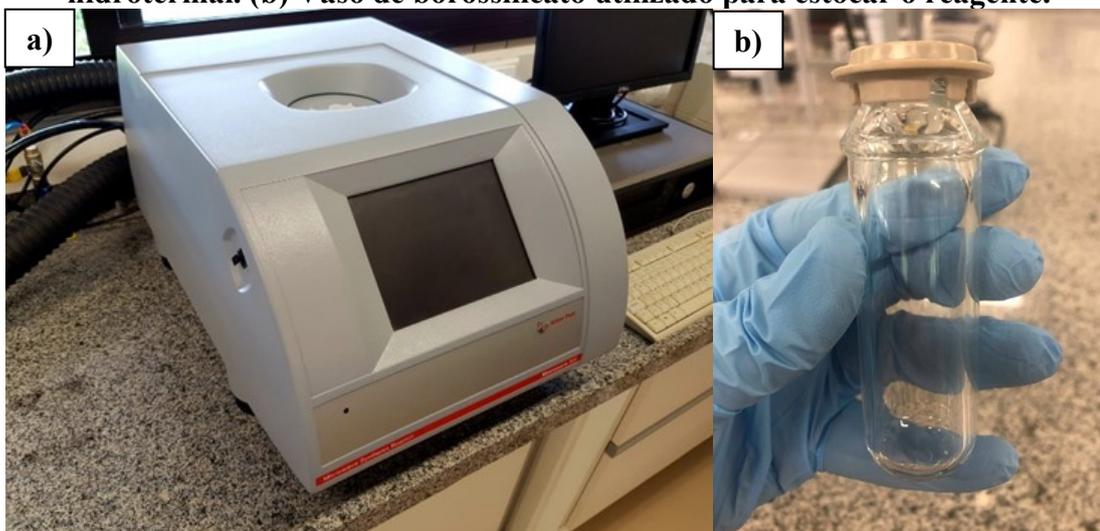
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização da síntese, testou-se, com base no trabalho de Falk *et al.* (2017), a seguinte proporção de reagentes na mistura de síntese: 100 mL de água deionizada, 10 g de oxalato amoniacal de nióbio hidratado ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, e 1 mL de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , 30% volume (Neon Comercial). Com isso, a síntese foi investigada variando-se os parâmetros de entrada do equipamento micro-ondas, sendo eles: temperatura de síntese e tempo de síntese. Numa primeira etapa, variou-se a temperatura de síntese em 160 °C, 170 °C e 180 °C, e, numa segunda etapa, o tempo de síntese em 5 min, 10 min e 20 min, com o intuito de obter o maior rendimento em peso possível. Utilizou-se o equipamento forno micro-ondas multimodo da *AntonPaar*, modelo *Monowave 300* (Áustria), conforme Figura 4a, no qual as reações hidrotérmicas ocorreram a uma frequência de micro-ondas de 2,45 GHz.

Colocou-se em um béquer de 500 mL, contendo uma barra magnética, água deionizada e o oxalato amoniacal de nióbio, nas quantidades desejadas, sob agitação constante para misturar e homogeneizar a solução. Nesta etapa, uma solução transparente e incolor é obtida. Após 15 minutos de agitação, adiciona-se o peróxido de hidrogênio. A homogeneização é quase instantânea e o resultado é uma solução amarela transparente ($\text{pH} \cong 2$), indicando a formação da solução complexo peróxido de Nióbio (Narendar & Messing, 1997). Em seguida, utiliza-se um frasco de borossilicato (Figura 4b) para armazenar o reagente, o qual é posicionado no interior do reator micro-ondas para, finalmente, iniciar a síntese das nanopartículas. Durante o

tratamento hidrotérmico, a solução amarela tornou-se incolor com a liberação de gás, indicando decomposição do complexo peróxido de nióbio, seguido da precipitação de um material particulado branco e fino. O sistema apresenta $pH \cong 1$.

Figura 4: (a) Equipamento forno micro-ondas utilizado para realizar a síntese hidrotérmica. (b) Vaso de borossilicato utilizado para estocar o reagente.



Fonte: Próprio autor.

Ao término da síntese, realizou-se a lavagem das partículas com água em uma centrífuga a 4500 rpm (marca *Kasvi*, modelo *K140815C*, Brasil) para a estabilização do pH em torno de 7 e a eliminação de íons presentes na solução. Segue-se a lavagem, com o objetivo de dispersar ainda mais as partículas, usou-se, por 2 min, um sonicador de ponteira da marca *Unique*, modelo *DES500* (Brasil). Por fim, realiza-se o processo de secagem por 72 h a 110 °C (estufa de secagem *Quimis*) com posterior moagem manual (macerador com pistilo) e, por fim, pesagem em uma balança semi analítica com precisão de 0,001 g (marca *Weblaborsp*, modelo *S423*, Brasil). Assim, o material sintetizado está preparado para a etapa de caracterização.

3.2.1 Dopagem

O procedimento experimental para a dopagem do pentóxido de nióbio é conduzido de forma bastante similar. Utilizaram-se os mesmos materiais listados na seção anterior mais o precursor do elemento dopante, que neste caso é o lantânio e seu precursor o nitrato de lantânio hexahidratado [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$], fornecido pela *Sigma-Aldrich*.

Em um béquer de 500 mL, com a quantidade desejada de água deionizada, adicionou-se o oxalato amoniacal de Nióbio sob agitação constante para obter uma solução transparente e

incolor. Após 15 min, o balanço em peso do precursor do elemento dopante foi adicionado à solução na proporção de Nb:La previamente calculada em molar. A solução permanece transparente e incolor após homogeneização do sistema. Em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio e tem-se uma solução transparente e amarelada com o pH em torno de 2. A solução é então armazenada em um frasco de borossilicato, o qual foi posicionado no interior do forno micro-ondas para execução da síntese do material.

Ao término da síntese, tem-se uma solução incolor com particulados finos precipitados ao fundo, e o pH do sistema encontra-se em torno de 1. Dessa forma, realizou-se a lavagem do material para a estabilização do pH em torno de 7 e a eliminação de íons presentes na solução. Seguida da lavagem, com o objetivo de dispersar ainda mais as partículas, usou-se, por 2 min, um sonificador de ponteira. Por fim, realizou-se o processo de secagem por 72 h a 110 °C com posterior moagem manual (macerador com pistilo) e, por fim, pesagem em uma balança semi analítica com precisão de 0,001 g. Assim, o material sintetizado está preparado para a etapa de caracterização.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS

As técnicas para caracterizar as nanopartículas de Nb₂O₅ foram realizadas em equipamentos de Difração de Raio X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Distribuição do Tamanho de Partícula, Espectrometria Ultravioleta/Visível-Infravermelho, Espectroscopia Raman, Análise Termogravimétrica, Varredura Diferencial de Calorimetria e Área Superficial Específica.

3.3.1 Morfologia e Tamanho de Partícula

As técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV) utilizam um feixe de elétrons como fonte de “iluminação” sobre uma amostra a ser observada, ao invés de luz visível. Esta incidência de elétrons produz diversas interações passíveis de serem coletadas fazendo estas técnicas irem muito além da simples obtenção de imagens.

Em ambos os casos (MET e MEV) a coleta dos raios X característicos pode ser empregada para se estudar sua composição elementar através do mapeamento composicional e semiquantitativo – EDS, espectroscopia de energia dispersiva.

A técnica de MEV foi realizada num equipamento da marca *Tescan*, modelo *VEGA3 LMU* utilizando filamento de tungstênio. As imagens das partículas foram obtidas em aumento

de 40.000 vezes a 20 kV. Já o MET foi realizado num equipamento da marca *JEOL*, modelo *JSM-6390LV* (Japão). As amostras foram preparadas por meio da moagem das nanopartículas em um almofariz de ágata e, em seguida, dispersadas em acetona, aplicando 1 min de ultrassom e, em seguida, uma gota da suspensão foi vertida sobre uma grade de cobre revestida de carbono.

A metodologia de espalhamento de luz dinâmico (DLS) permite determinar o diâmetro hidrodinâmico (DH) das partículas em suspensão pelo espalhamento de luz decorrido do 46 movimento Browniano das partículas. Quando uma partícula é dispersa em um meio líquido, forma-se uma camada de solvatação em sua superfície. O DH inclui essa camada de solvatação, o que faz com que esse dado possa ser superestimado quando comparado, por exemplo, com técnicas de microscopia, que medem o diâmetro das partículas secas. Percebe-se também que esse dado é representativo apenas para partículas de forma esférica.

Além disso, destaca-se que partículas com o tamanho maior do que 1 μm estarão sujeitas ao movimento gravitacional, além do Browniano, o que faz com que essa técnica seja adequada apenas para a caracterização de partículas $< 1 \mu\text{m}$.

Os ensaios foram realizados em um equipamento da marca *MALVERN*, modelo *MPT-2* (Reino Unido).

3.3.2 Fases Cristalinas e Tamanho Aparente de Cristalito

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n * \lambda = 2 * d * \sin \theta$. Para maior compreensão das informações extraídas de um ensaio de difração de raios X, realizar-se-á um cálculo com base na equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,91 * \lambda}{(\beta_L - \beta_{st}) * \cos \theta}$$

Sendo, D o tamanho de cristalito, dado em \AA , λ como o comprimento de onda do raio X (constante), 0,91 é o fator de forma, β_L como a largura à meia altura do pico mais intenso presente no difratograma, β_{st} como a largura à meia altura instrumental (constante) e θ como sendo o ângulo de Bragg. Dessa forma, os valores aqui calculados serão confrontados com os valores extraídos do MET e do DRX.

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um equipamento da marca *Rigaku*, modelo *MiniFlex600* (Japão), usando uma radiação $\text{Cu-K}\alpha$ a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados num intervalo 2θ de $10\text{--}80^\circ$, com um passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2 s. As análises dos difratograma foram realizadas com o auxílio do programa computacional *X'Pert High Score Plus*, da *Panalytical B.V.*, com o banco de dados JCPDS-ICDD PDF-2 2001 e 2004 e a base de dados ICSD.

3.3.3 Modos Vibracionais das Moléculas

A Espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia molecular que utiliza a interação da luz com a matéria para determinar a constituição ou composição de um material. Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz que, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente daquela incidente. No segundo caso, espalhamento inelástico, é possível obter informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia.

Essa técnica foi realizada em dois equipamentos distintos: um da marca *Renishaw*, modelo *inVia* (Reino Unido), acoplado a um microscópio *Olympus*, modelo *BX41 TM*, o qual foi utilizado para focar o laser para o ponto desejado da amostra e para coletar a radiação dispersa. O comprimento de onda utilizado foi de $\lambda = 514$ nm. O segundo espectrômetro Raman é da marca *Anton Paar*, modelo *5200*, com um comprimento de onda $\lambda = 785$ nm. Para aquisição dos espectros, selecionou-se a região de $100\text{--}2300$ cm^{-1} e foram realizadas 3 aquisições por amostra.

3.3.4 Área Superficial Específica

A teoria de Brunauer–Emmett–Teller (BET) busca explicar a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para técnicas de análises importantes para mensurar a área de superfície específica de um material. A área de superfície específica é uma propriedade dos sólidos, que é a área de superfície total de um material por unidade de massa, volume sólido ou área da seção transversal.

A análise BET fornece uma avaliação precisa da área de superfície dos materiais por adsorção multicamada de nitrogênio medida em função da pressão relativa usando um analisador totalmente automatizado. A técnica abrange avaliações de área de externa e área de poros para determinar a área superficial total em $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, fornecendo informações importantes

no estudo dos efeitos da porosidade da superfície e tamanho das partículas em muitas aplicações.

A análise foi realizada em um equipamento da marca *Monosorb Surface Area Analyzer MS-13*, da *Quantachrome* (Estados Unidos). Antes das medidas, as amostras foram moídas em um almofariz de ágata e, posteriormente, desgaseificados a 100 °C durante 2 horas.

3.3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria

Tanto as técnicas de Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TGA/DTG) quanto a análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas por meio de um analisador térmico da marca *NETZSCH*, modelo *STA449 F3* (Brasil). As análises foram realizadas em uma atmosfera controlada de N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até uma temperatura máxima de 1000 °C.

3.3.6 Propriedades Fotocatalíticas

As propriedades fotocatalíticas das nanopartículas foram avaliadas pela degradação do azo-corante RR141 (*reactive red*) em um reator batelada equipado com uma lâmpada 5 W com espectro de emissão no ultravioleta. Com o objetivo de garantir o equilíbrio de adsorção do RR141 na superfície da amostra, antes do início de cada cinética, manteve-se sob agitação 500 mL de uma solução de RR141 com concentração de 10 mg.L⁻¹ de corante e com 0,25 g de nanopartículas durante 30 min em temperatura ambiente, sem a presença da lâmpada.

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro de 800 mL, com temperatura de 25 °C, recoberto com papel alumínio tendo uma fonte de luz UV-B (5 W) imersa dentro do reator. Coletou-se alíquotas de 5 mL em intervalos de 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 minutos. As amostras coletadas foram filtradas em membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF), fornecida pela *Merck Milipore* (Estados Unidos), com porosidade de 0,45 µm para remoção das nanopartículas e em seguida analisadas em cubeta de quartzo no espectrofotômetro UV-Vis, modelo *Shimadzu UV-1650 PC* em comprimento de onda $\lambda = 544$ nm.

A concentração de RR141 nas amostras retiradas durante a reação foi calculada usando uma equação ajustada para a curva de calibração que será realizado ao corante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos apontados na seção 3.2. Os resultados das caracterizações serão sequenciados em uma ordem com o intuito de refinar os melhores parâmetros para a síntese das nanopartículas de pentóxido de Nióbio, para então serem discutidos, correlacionados e comparados com resultados da literatura.

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO OXALATO

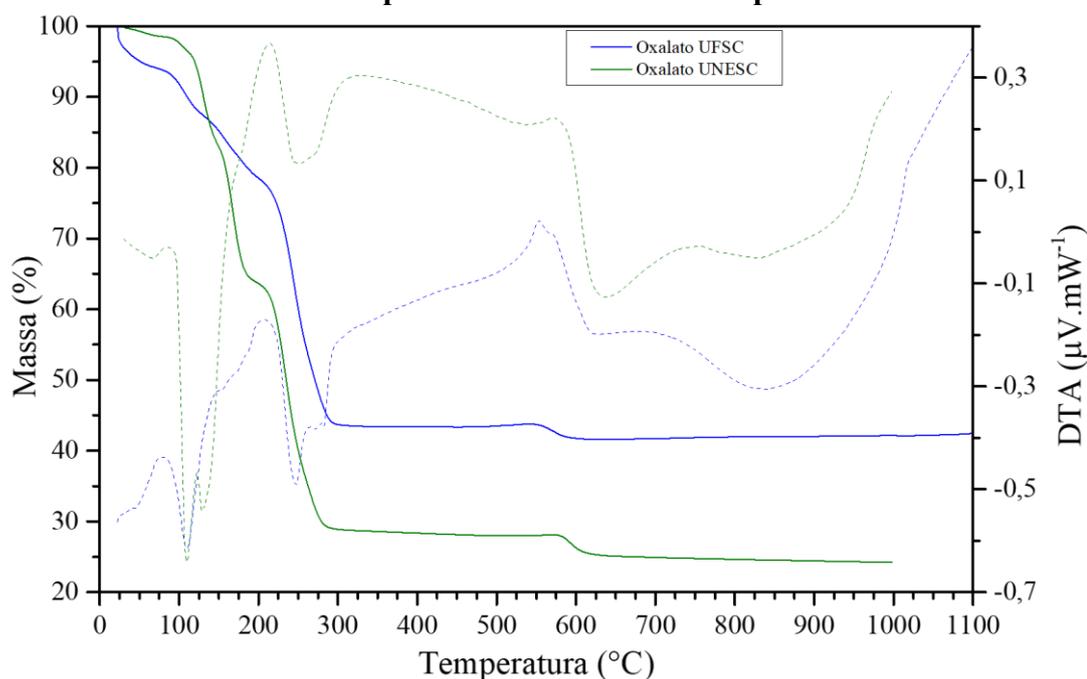
Primeiramente, tem-se a curva de análise térmica diferencial do oxalato amoniacal de nióbio (Figura 5), o qual foi fornecido pela CBMM um total de 2 kg, para identificar a temperatura de extração da água adsorvida e da chamada água ligada no sistema, e se existia qualquer outra informação relevante para o trabalho relacionada à perda de massa e transformação de fase.

Além da nossa equipe, um grupo parceiro que está presente na Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) possuía o oxalato amoniacal de nióbio também fornecido pela CBMM. Eles já haviam realizado esta mesma caracterização no material em sua posse, e o resultado está inserido juntamente com o do autor deste trabalho para efeitos de comparação.

Ambos os resultados são bastante semelhantes. Nota-se um pico característico de perda de água adsorvida e ligada no sistema entre 100 e 110 °C, demonstrando perda de massa em torno de 30% até aproximadamente 250 °C. Próximo de 300 °C tem-se outro pico expressivo que pode estar envolvido com a perda de complexos NH presentes na composição do oxalato amoniacal. Por fim, em torno de 600 °C, tem-se uma ligeira perda de massa que pode estar associada à decomposição amoniacal do composto.

Sabendo disso, com um propósito investigativo, calculou-se o valor de mols de água presente na composição do oxalato amoniacal de nióbio e este valor é de 7 mols de H₂O. No que diz respeito à dopagem de nanopartículas, esta informação é crucial para que a formulação de misturas seja feita corretamente com as devidas proporções de precursores e reagentes.

Figura 5: Curvas de Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TGA) do precursor de nióbio utilizado, o oxalato amoniacal de Nióbio. Duas amostras foram analisadas: uma em posse da UFSC e outra em posse da UNESC.



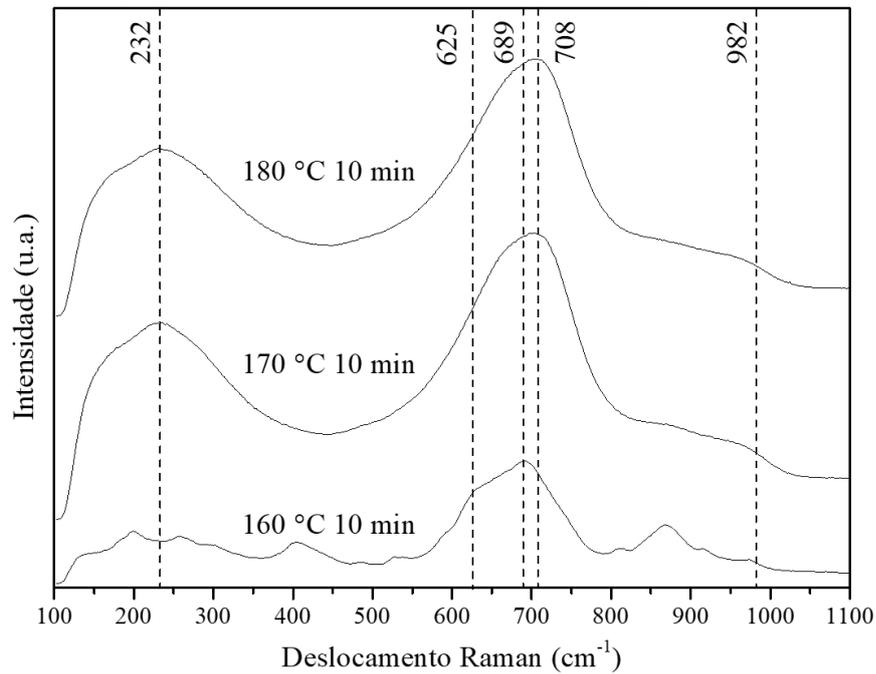
Fonte: Próprio autor.

A partir deste parágrafo, toda a atenção está voltada para a investigação da síntese de Nb_2O_5 . Como destacado na seção 3.2, na primeira etapa variou-se apenas a temperatura de síntese para ter certeza se ocorria a formação do Nb_2O_5 no sistema e qual o rendimento em peso final, dada as proporções fixas de precursor e reagentes utilizadas. Tem-se que a porcentagem do rendimento em peso para as amostras sintetizadas a 160 °C, 170 °C e 180 °C é de, aproximadamente, 26%, 50% e 64%, respectivamente. O tempo de síntese foi fixo em 10 min para cada temperatura seguindo as orientações do trabalho concluído por Falk *et al.* (2017).

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

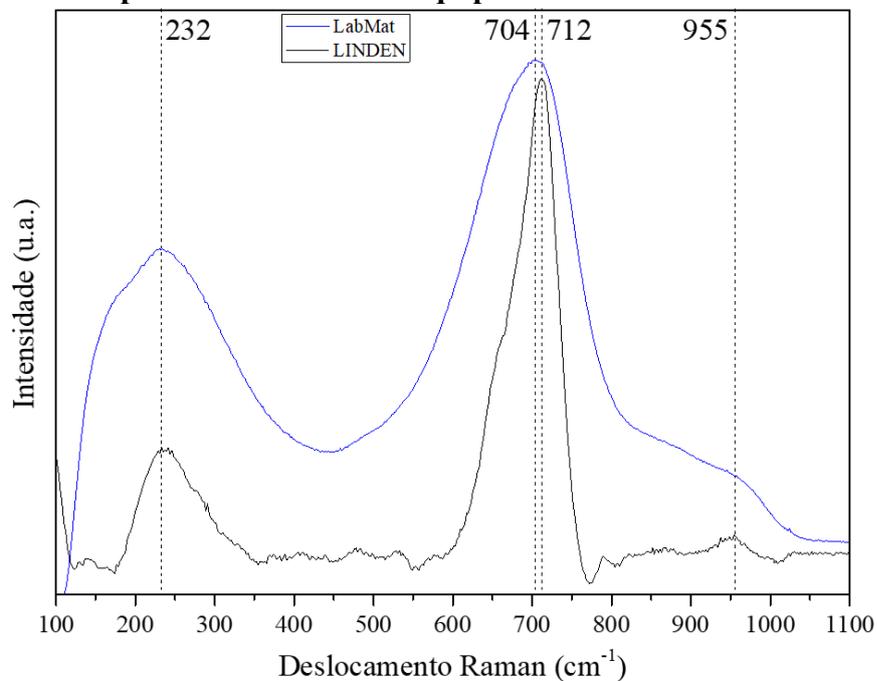
Buscando confirmar se houve a formação de Nb_2O_5 e de qual fase se trata, realizou-se análise no espectro Raman das amostras sintetizadas a 160 °C, 170 °C e 180 °C, sendo seu resultado apresentado na Figura 6. Além disso, dois equipamentos distintos foram utilizados para analisar a amostra sintetizada a 180 °C com a intenção de verificar a repetibilidade dos equipamentos (Figura 7). Um localizado na infraestrutura do LabMat, tendo um comprimento de onda $\lambda = 514$ nm, e outro localizado no LINDEN (Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas), com um comprimento de onda $\lambda = 785$ nm.

Figura 6: Espectro Raman das amostras obtidas via tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas com variação da temperatura.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7: Espectro Raman da amostra sintetizada a 180 °C em 10 min analisada em dois equipamentos Raman distintos. Comprimento de onda do equipamento no LabMat $\lambda = 514 \text{ nm}$. Comprimento de onda do equipamento no LINDEN $\lambda = 785 \text{ nm}$.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 6 mostra o espectro Raman das amostras sintetizadas via tratamento hidrotermal em diferentes temperaturas. O pico entre 650 e 750 cm^{-1} está relacionado ao modo de alongamento simétrico do poliedro Nb–O (NbO_6^{-7} , NbO_9^{-9} e NbO_8^{-11}) (Jehng & Wachs, 1991; Brayner & Bozon-Verduraz, 2003). O ombro largo em 982 cm^{-1} está relacionado ao alongamento dos grupos superficiais Nb=O. A intensidade da banda indica o grau de amorfismo e a presença de grupos ácidos na amostra (Maurer & Ko, 1992; Ayudhya *et al.*, 2008). O modo vibracional em 232 cm^{-1} está ligado ao alongamento das ligações Nb–O–Nb. A amostra 160 °C 10 min apresentou um espectro com um pico largo em 625 cm^{-1} , o qual é característico de óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), e o ombro fracamente definido em 689 cm^{-1} juntamente com o modo vibracional em 232 cm^{-1} , sabe-se que é a fase pseudo-hexagonal TT- Nb_2O_5 . No entanto, tem-se diversos outros picos que não condizem com um espectro característico do pentóxido de nióbio e suas respectivas fases. Isso pode ser explicado pela baixa energia fornecida por um curto período de tempo, resultando num material não identificado que está possivelmente associado aos reagentes não convertidos. O aumento na temperatura de síntese causou uma diminuição no pico em 625 cm^{-1} e um aumento e deslocamento na banda de 689 cm^{-1} para 708 cm^{-1} . Logo, o aumento na temperatura de síntese aumenta a proporção de fase pseudo-hexagonal relativa à $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ko & Weissman, 1990; Maurer & Ko, 1992; Ayudhya *et al.*, 2008).

A Figura 6 mostra também que o aumento da temperatura de síntese causa uma diminuição no pico em 982 cm^{-1} . Isso indica que o aumento da temperatura de síntese diminuiu a quantidade de Nb=O e grupos ácidos superficiais e aumentou a cristalinidade do material. Em outras palavras, materiais sintetizados a menores temperaturas (170 °C) apresentaram uma cristalinidade mais baixa e maiores quantidades de grupos ácidos superficiais, além de impurezas. Dessa forma, um aumento na temperatura de síntese resultou em picos definidos; isso está relacionado ao aumento da cristalinidade, de acordo com os valores de tamanho de cristalito que foram estimados pela equação de Scherrer e serão discutidos mais adiante (Tabela 6).

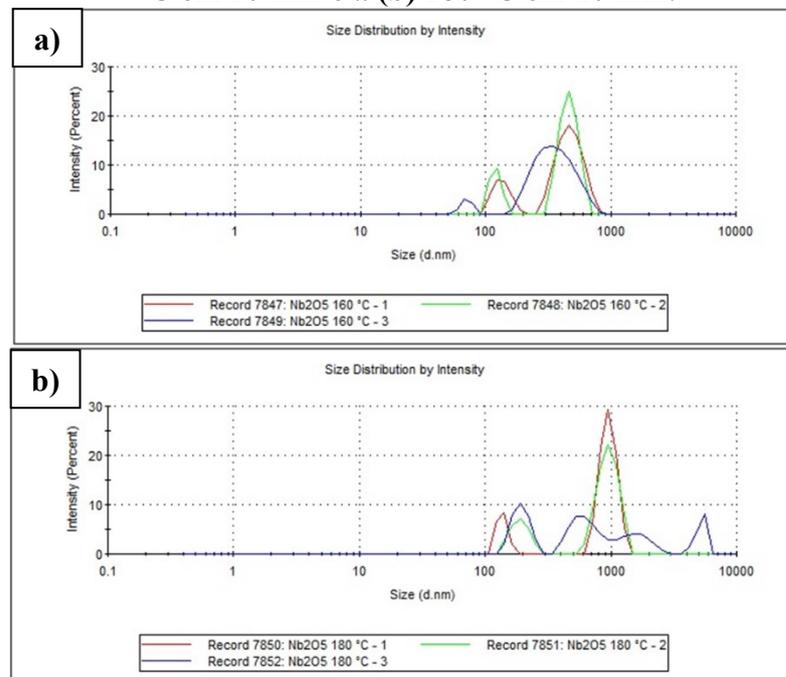
A Figura 7 mostra os modos vibracionais característicos da fase pseudo-hexagonal TT- Nb_2O_5 , sendo as bandas presentes em 232 cm^{-1} e 704 a 712 cm^{-1} , e o ombro fracamente definido em 955 cm^{-1} , relacionado ao alongamento dos grupos superficiais Nb=O. Comparando as duas curvas, tem-se que a repetibilidade apresenta um nível satisfatório para análises realizadas em equipamentos diferentes para caracterizar o material sintetizado via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.

4.3 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

A distribuição do tamanho de partícula das amostras sintetizadas a 160 °C e 180 °C é apresentada nas Figura 8a e Figura 8b, respectivamente. Os resultados a 160 °C apresentam uma distribuição de probabilidade com duas modas diferentes. Estas aparecem como picos distintos na função de densidade de probabilidade, indicada no eixo y pela porcentagem (intensidade do pico). As três leituras realizadas na amostra preparada encontram-se num intervalo bastante próximo e que os picos de maior intensidade representam aglomerados que são formados por partículas de tamanho representado pelos picos de menor intensidade. Já a amostra 180 °C apresentou duas leituras bimodais, *i.e.* com duas modas diferentes, e uma leitura com quatro picos de probabilidade distintos. Com base nos valores individuais de cada probabilidade, tem-se que o diâmetro médio das partículas é de aproximadamente 340 nm para 160 °C e de aproximadamente 670 nm para 180 °C.

A amostra sintetizada a 170 °C não foi analisada supondo que apresentaria uma distribuição do tamanho de partículas em um intermédio entre a amostra 160 °C e a amostra 180 °C.

Figura 8: Distribuição do tamanho de partícula por DLS dos pós sintetizados a (a) 160 °C em 10 min e a (b) 180 °C em 10 min.

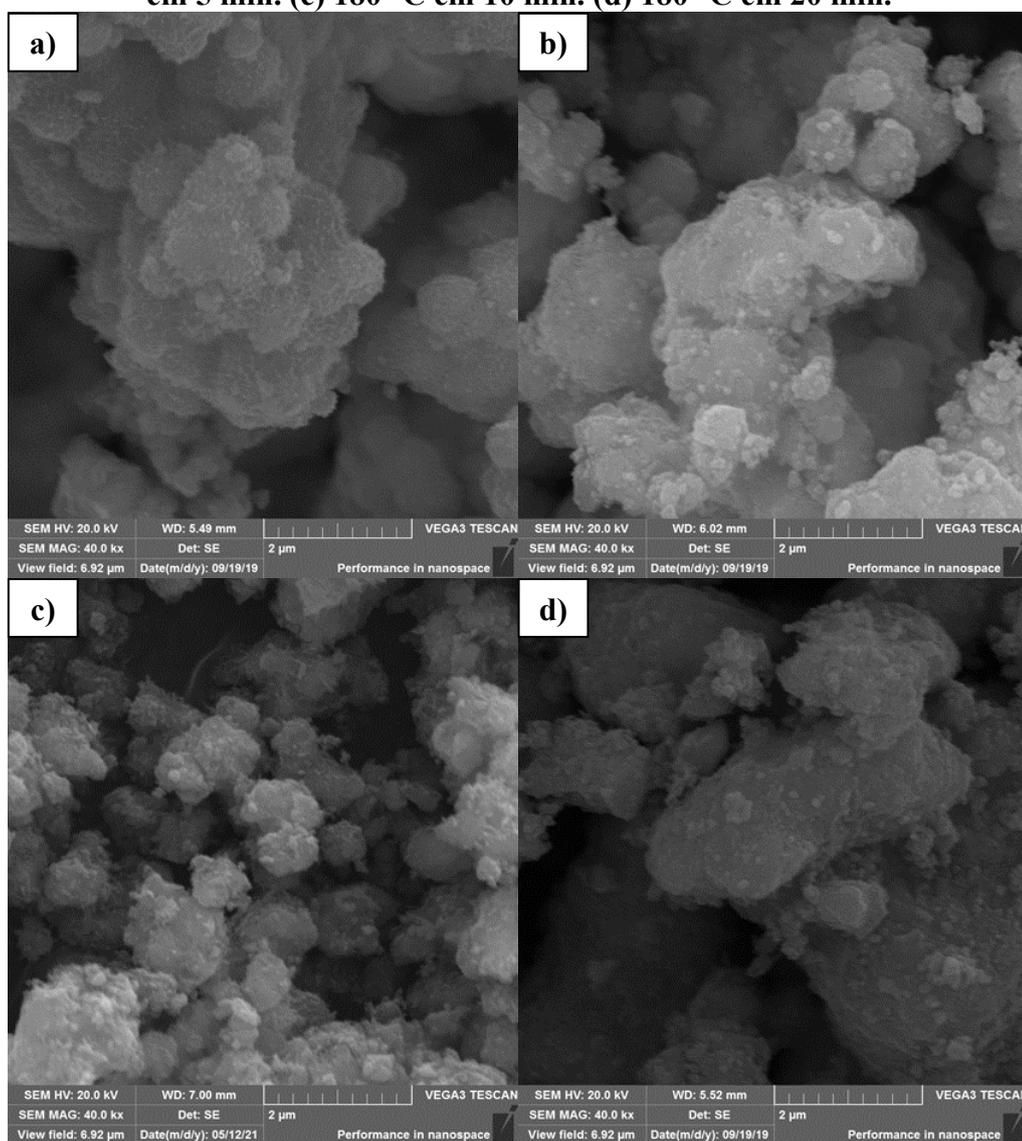


Fonte: Próprio autor.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Tendo em vista que a amostra sintetizada a 160 °C não apresentou as características desejadas já na análise Raman, esta foi descartada de análises posteriores. A partir deste ponto do trabalho e relembrando a seção 3.2, realizou-se a segunda etapa de investigação dos parâmetros de síntese no equipamento micro-ondas. Nesta, o tempo de síntese foi variado em 5 min, 10 min e 20 min apenas para a temperatura de 180 °C, visto que apresentou o maior rendimento em peso em comparação com a de 170 °C. As respectivas porcentagens de rendimento em peso foram de 56%, 64% (como apresentado anteriormente) e 83%.

Figura 9: Micrografias representativas de MEV das amostras obtidas via tratamento hidrotermal com variação da temperatura e do tempo. (a) 170 °C em 10 min. (b) 180 °C em 5 min. (c) 180 °C em 10 min. (d) 180 °C em 20 min.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 9 apresenta imagens representativas de microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas. As quatro amostras são formadas por aglomerados estruturando unidades com tamanho variando de aproximadamente 90 nm até 2 μm . Acredita-se que a etapa de cominuição com macerador e pistilo influencie no tamanho final dos aglomerados. O Nb_2O_5 dispõe-se de maneira não uniforme e suas partículas não apresentam tamanho único. Além disso, apresentam um alto grau de aglomeração. Aparentemente, todas as amostras consistem em aglomerados com tamanhos muito superiores àqueles apresentados na análise de espalhamento de luz dinâmico. De forma suplementar, através da espectroscopia de energia dispersiva, coletou-se os raios X característicos para se estudar a composição elementar da amostra sintetizada a 180 °C em 10 min. Um valor médio de um total de 10 espectros mapeados é apresentado na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5: Mapeamento composicional e semiquantitativo por espectroscopia de energia dispersiva de nanopartículas de Nb_2O_5 sintetizadas a 180 °C por 10 min.

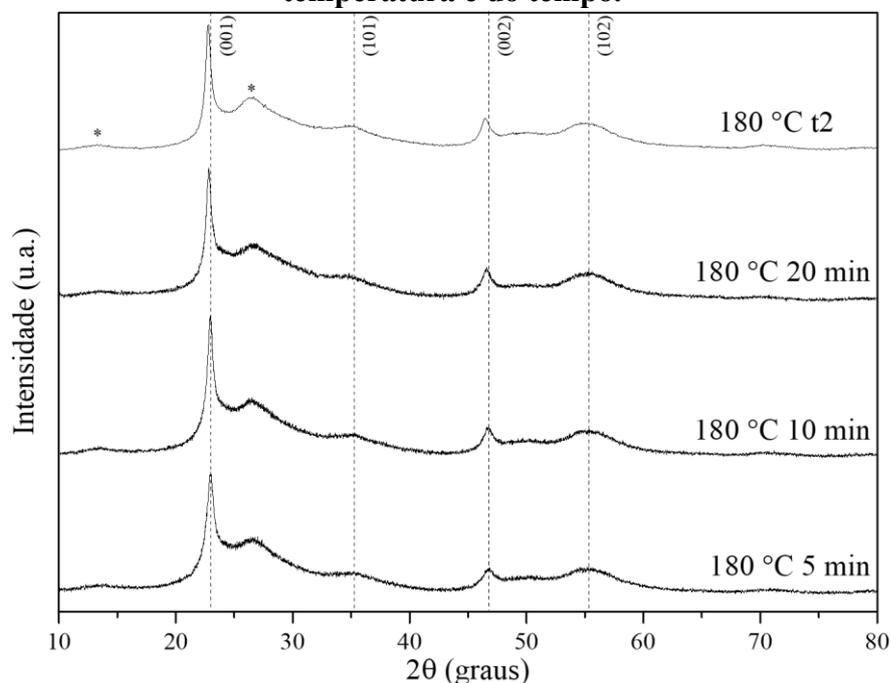
	Porcentagem em peso de Nb	Porcentagem em peso de O
Média	59,10% \pm 5,88	38,60% \pm 9,87
Teórico	69,91%	30,09%

Fonte: Próprio autor.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

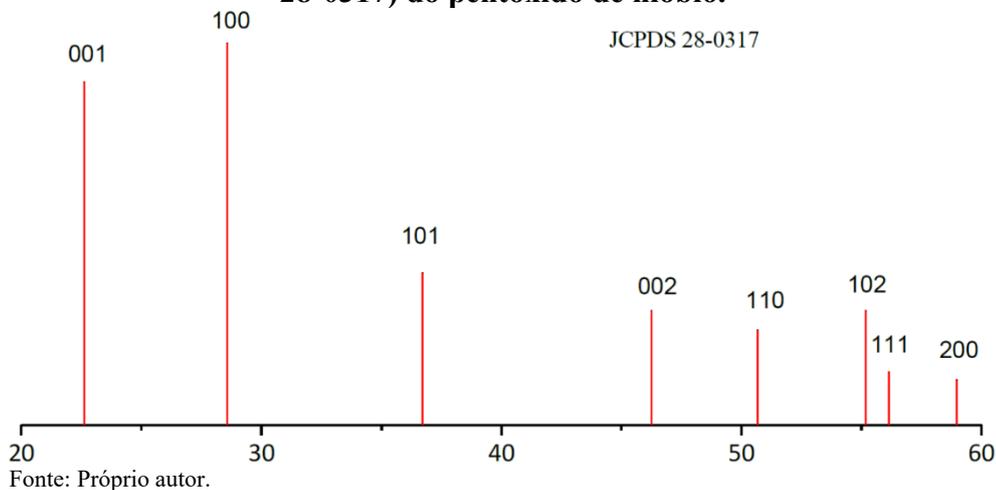
A Figura 10 mostra o padrão de difração de raios-X das amostras em função do tempo do tratamento hidrotermal, sendo 5 min, 10 min e 20 min. Destaca-se que mais uma amostra de Nb_2O_5 (identificada como 180 °C t2) foi sintetizada a 180 °C em 10 min e aqui analisada para efeitos de comparação da repetibilidade do procedimento experimental e da reprodutividade da análise feita num mesmo equipamento, porém em datas com 1 ano de intervalo. Primeiramente, nota-se que estes dois aspectos levantados estão em concordância com as curvas das amostras sintetizadas e analisadas um ano antes. Além disso, o padrão assemelha-se à fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) número 28-0317 (Figura 11), porém com uma porcentagem bastante amorfa presente, evidenciada pelas bases dos picos serem largos.

Figura 10: Padrão de difração de raio-X com os planos cristalográficos da fase pseudo-hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$) identificados e o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ identificado como (*) das amostras obtidas do tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas com variação da temperatura e do tempo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 11: Padrão de difração de raio X da fase pseudo-hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, JCPDS 28-0317) do pentóxido de nióbio.



Fonte: Próprio autor.

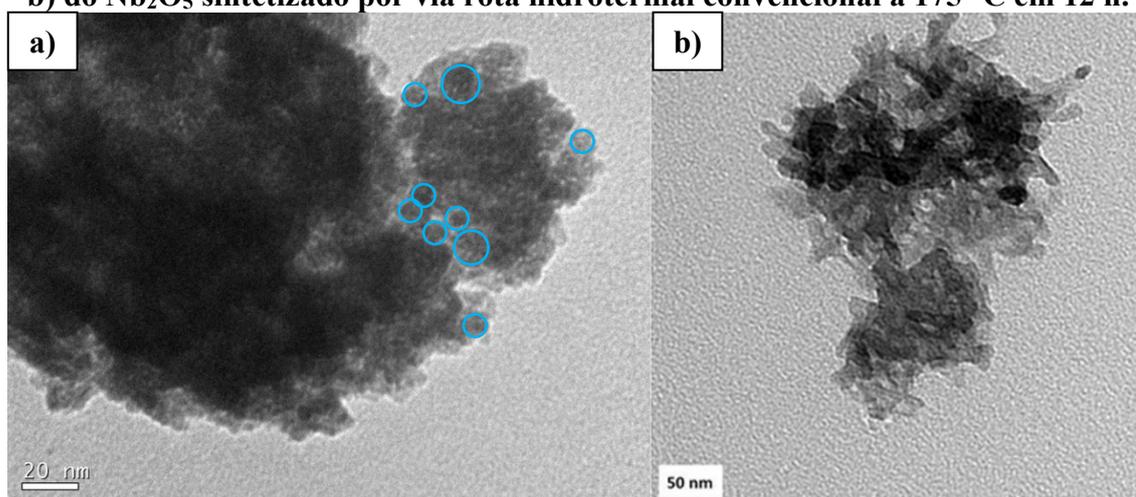
A análise deste difratograma indicou que não há diferença notável entre os difratogramas. Em outras palavras, a variação do tempo de síntese não demonstrou influenciar na cristalinidade do material sintetizado. Os picos largos são relativos ao óxido de nióbio hidratado porque o aparecimento do pico no difratograma em $2\theta \approx 26^\circ$ está ligado às condições intermediárias de cristalização para o HNb_3O_8 (Wang *et al.*, 2012), e o pico em $2\theta \approx 13^\circ$ está relacionado à água de hidratação formando lamelas (Tagliaferro *et al.*, 2011).

Sabe-se, também, que a fase TT é uma forma menos cristalina da fase T (ortorrômbica), a qual é apenas estabilizada por impurezas como OH⁻, Cl⁻ ou vacâncias (Valencia-Balvín *et al.*, 2014; Herval *et al.*, 2015; Falk *et al.*, 2017).

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Buscando melhor compreender as características das nanopartículas, tem-se uma comparação de imagens (Figura 12) entre o Nb₂O₅ sintetizado neste trabalho e o Nb₂O₅ sintetizado por Lopes *et al.* (2014).

Figura 12: Micrografias capturadas via Microscopia Eletrônica de Transmissão em campo claro a) da amostra sintetizada via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min destacando com círculos alguns cristalitos identificados a olho nu. E b) do Nb₂O₅ sintetizado por via rota hidrotermal convencional a 175 °C em 12 h.



Fonte: a) Próprio autor. b) Lopes *et al.* (2014).

Com o auxílio da barra de escala presente na imagem e algumas ferramentas computacionais para destacar o que se julga representar os cristalitos (Figura 12a), é possível ter uma ampla conclusão de que a faixa de tamanho destes seja de 10 a 15 nm, aproximadamente. Para a amostra sintetizada via rota hidrotermal convencional (Figura 12b), temos que os cristalitos apresentam um tamanho na faixa de 15 a 20 nm, aproximadamente.

Para agregar a este tópico, realizou-se o cálculo para estimar o tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer a partir dos dados coletados da análise de DRX. Os valores são apresentados na Tabela 6, juntamente com o cálculo realizado por Lopes *et al.* (2014) em seu trabalho da mesma amostra apresentada anteriormente na microscopia eletrônica de

transmissão, e também com o cálculo realizado por Falk *et al.* (2017) com base nos valores de área superficial específica de sua amostra.

Tabela 6: Tamanho do cristalito das nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 170 °C em 10 min, 180 °C em 10 min e 180 °C em 20 min. Tamanho estimado através da equação de Scherrer aplicada às respectivas curvas no difratograma de raio X de cada amostra.

Amostra	2θ	(h k l)	Tamanho do cristalito
170 °C – 10 min	22,95°	(0 0 1)	11,9 nm
180 °C – 10 min	22,94°	(0 0 1)	12,5 nm
180 °C – 20 min	22,82°	(0 0 1)	16,0 nm
180 °C – 20 min	Calculado pelo valor da área superficial específica		16,0 nm ^(a)
175 °C – 12 h	22,50°	(0 0 1)	25,3 nm ^(b)

Fonte: Próprio autor. (a) Falk *et al.* (2017). (b) Lopes *et al.* (2014).

Nota-se que tanto o aumento da temperatura de processamento quanto o aumento do tempo de processamento influenciam de forma direta no tamanho final do cristalito para as amostras sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas. Ainda, temos que os valores definidos para o tamanho do cristalito a partir das micrografias apresentadas na Figura 12 está relativamente de acordo com os valores estimados pela equação de Scherrer.

Outro dado relevante a ser discutido trata do componente interfacial. É possível estimar sua fração volumétrica a partir do difratograma de DRX com o auxílio do *software OriginLab*. O componente interfacial produz um sinal de espalhamento difuso e não é possível separar sua contribuição do *background* no padrão de DRX. A determinação da contribuição do *background* no padrão de DRX e sua subtração resulta na contribuição das nanopartículas de Nb₂O₅. A razão entre a intensidade integrada das nanopartículas de Nb₂O₅ e a intensidade total integrada do padrão de DRX resulta na fração volumétrica cristalina, e o balanço é o componente interfacial, o qual possui uma estrutura desordenada. A Tabela 7 traz os valores dessas frações calculados a partir do difratograma de raios X de cada material.

Tabela 7: Porcentagem de fases desordenada e cristalina que compõem a estrutura das nanopartículas de Nb₂O₅ sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas

Amostra	Fase desordenada	Fase cristalina
180 °C – 5 min	84,14%	15,86%
180 °C – 10 min	83,71%	16,29%
180 °C – 20 min	84,70%	15,30%
180 °C – 10 min (2021)	88,35%	11,65%

Fonte: Próprio autor.

Ao comparar os números entre si, nota-se que estão numa faixa muito próxima. Para a amostra sintetizada no ano de 2021 temos um aumento na presença de fase desordenada, podendo ser explicado talvez pela pureza do precursor de nióbio, visto que este absorve elevada quantidade de moléculas de água ao longo do tempo quando não armazenado de forma ideal.

Estendendo o raciocínio, com base no difratograma, no valor de porcentagem de fase desordenada apresentado, nas características estruturais e impurezas presentes, que definem a fase TT-Nb₂O₅, levanta-se a hipótese da presença de que este componente representa uma faixa superficial do cristalito, que envolve a fase cristalina (pseudohexagonal) presente em seu centro. Ou seja, a nanoestrutura do Nb₂O₅ é configurada por uma calota de fase completamente desordenada e que, pelas dimensões do cristalito, integra a maior fração do volume do material e, dessa forma, leva a elevadas porcentagens do volume como um todo. Logo, é possível compreender melhor as bandas amorfas exibidas no difratograma de raio X.

Para complementar este raciocínio, fez-se a análise de adsorção de N₂ das amostras 170 °C em 10 min e 180 °C em 10 min para conhecer quão reativas as nanopartículas são com base nos valores de área superficial específica (Tabela 8), os quais foram obtidos pelo modelo BET. Seus resultados foram comparados com o do trabalho realizado por Falk *et al.* (2017). Tem-se que o aumento da temperatura atua sobre a reatividade final do material sintetizado de forma direta, ou seja, quanto maior a temperatura de processamento, maior é a reatividade do produto final.

Para concluir o raciocínio, ao confrontar todos os pontos levantados deve-se atentar que este não é um resultado direto e simples de se tirar conclusões apenas com os valores e imagens analisadas. A soma das análises leva a suposição de que existe uma faixa de fase desordenada com uma dada espessura e defeitos, e que juntamente com o tamanho extremamente pequeno de cristalito deriva numa reatividade mais alta quando comparado ao Nb₂O₅ sintetizado e analisado por Falk (2017).

Tabela 8: Valores de área superficial específica determinados aplicando os dados de adsorção de N₂ ao modelo matemático BET para as amostras sintetizadas a 170 °C em 10 min e 180 °C em 10 min.

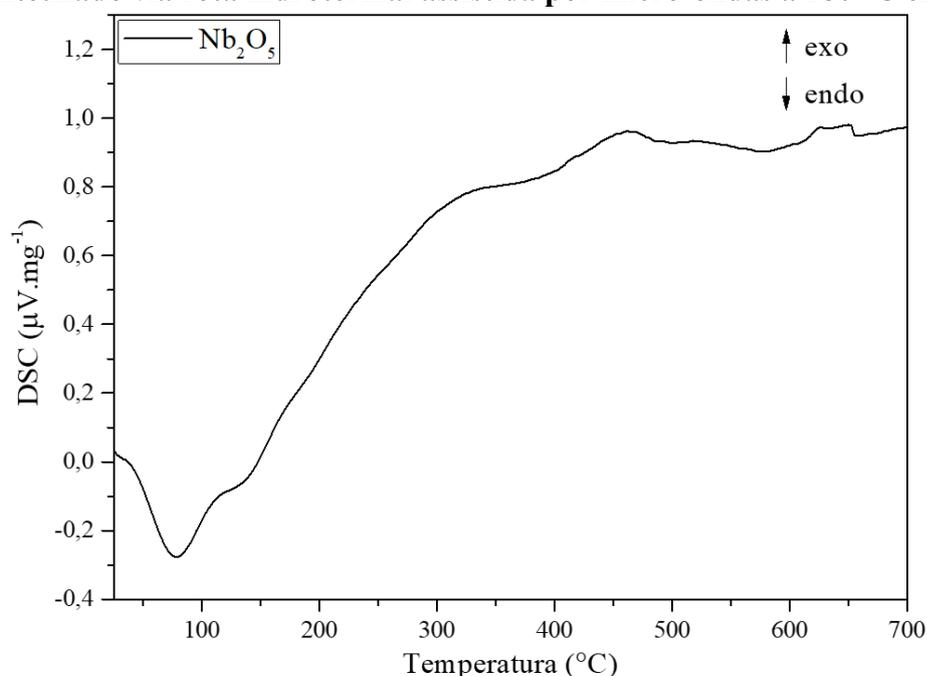
Temperatura [°C]	Tempo [min]	Área Superficial Específica [m ² .g ⁻¹]
170	10	139,146
180	10	163,061
180	20	81 ± 5 ^(a)

Fonte: Próprio autor. (a) Falk (2017).

4.7 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Por meio da Figura 13, é possível observar que a amostra de pentóxido de nióbio apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 100 °C e picos exotérmicos em, aproximadamente, 325 °C e 450 °C. A temperatura de pico relacionada à evaporação de moléculas de água é aproximadamente 100 °C e a temperatura de pico atribuída à degradação de compostos orgânicos é de, aproximadamente, 350 °C, ou seja, nessas temperaturas a variação de massa é máxima. Em 450 °C tem-se um pico exotérmico caracterizando uma mudança de fase na estrutura do material.

Figura 13: Curva de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do pentóxido de nióbio sintetizado via rota hidrotérmica assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min.



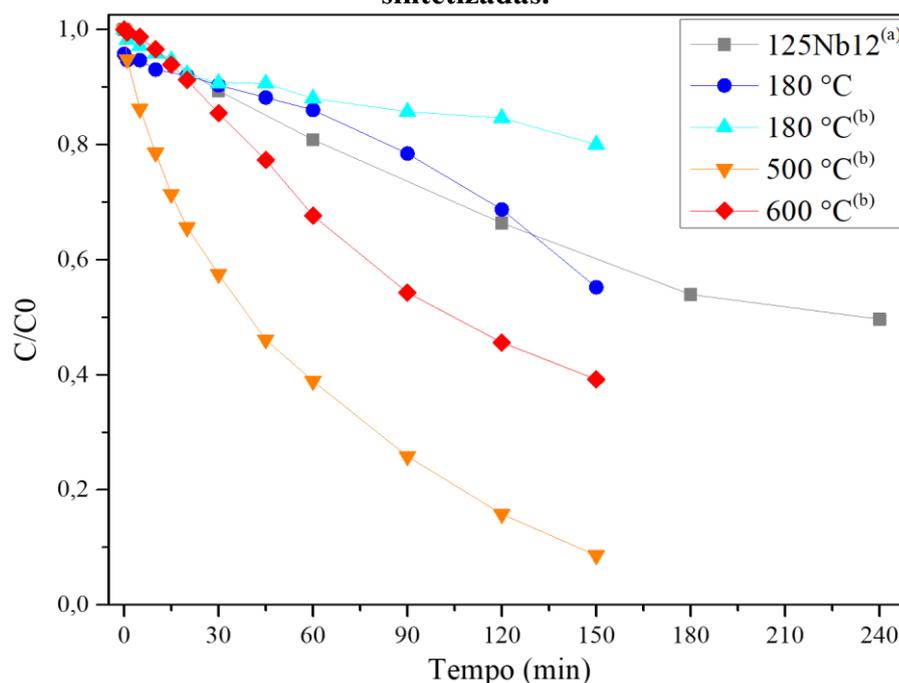
Fonte: Próprio autor.

4.8 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A degradação do azo-corante RR141 (*reactive red 141*) foi utilizada para avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de Nb_2O_5 preparadas neste trabalho pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a 180 °C em 10 min, e sua curva é apresentada na Figura 14 (curva azul escuro). Além disso, tem-se a curva de degradação do corante Rodamina B pelo Nb_2O_5 sintetizado via rota hidrotérmica convencional por Lopes *et al.* (2014) a 125 °C em 12 horas (curva cinza). E, também, as curvas de degradação do corante Azul Metileno pelas

amostras de Nb_2O_5 sintetizadas por Falk *et al.* (2017), sendo elas: todas sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 20 min (curva azul claro), após tratamento térmico a 500 °C por 1 hora (curva laranja) e após tratamento térmico a 600 °C por 1 hora (curva vermelha).

Figura 14: Curvas de cinética da degradação fotocatalítica de diferentes corantes. Concentração de corante em função do tempo de irradiação para amostras de Nb_2O_5 sintetizadas.

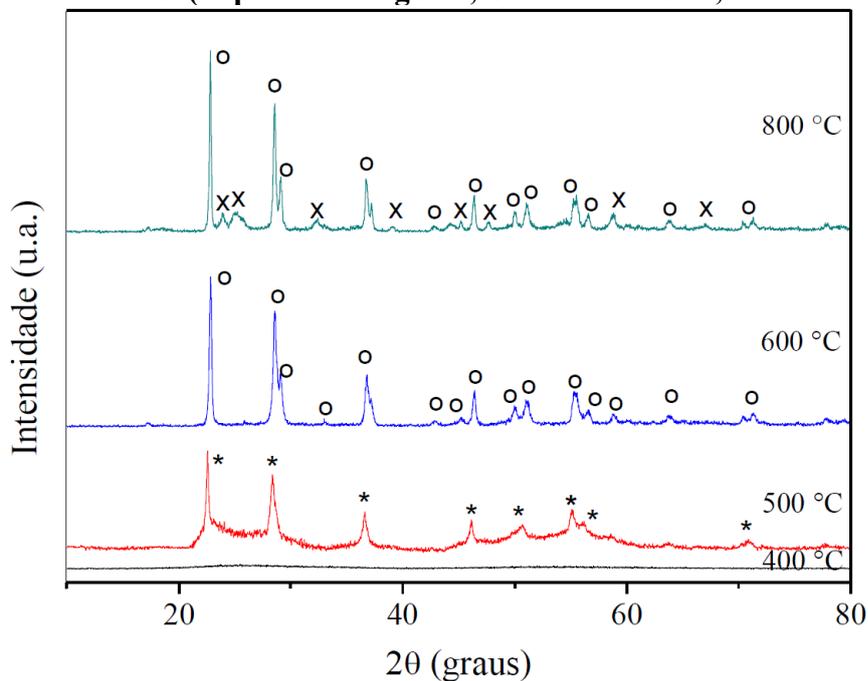


Fonte: Próprio autor. (a) Lopes *et al.* (2014). (b) Falk *et al.* (2017).

Num primeiro momento, nota-se que a fotocatalise do Nb_2O_5 sintetizado neste trabalho ocorreu como o esperado, formando uma curva constante de degradação até aproximadamente 50% do corante degradado em 150 min. Um ponto interessante a ser destacado trata-se de prolongar a curva vermelha até 240 min em uma linha reta. Dessa forma, é possível supor que as nanopartículas teriam capacidade de degradar mais de 80% do corante presente na água neste intervalo de tempo.

Como pode ser visto, a amostra sintetizada a 180 °C em 20 min e posteriormente calcinada a 500 °C apresenta a maior atividade fotocatalítica. Esta apresenta uma estrutura majoritariamente cristalina da fase pseudo-hexagonal da nióbia (Figura 15). Em segundo lugar encontra-se a amostra sintetizada a 180 °C em 20 min e em seguida calcinada a 600 °C, a qual apresenta a fase ortorrômbica da nióbia. A amostra sintetizada a 180 °C em 20 min apresentou a menor atividade fotocatalítica e uma fase totalmente amorfa representada apenas por reflexões no difratograma do DRX, análoga ao difratograma da amostra calcinada a 400 °C da Figura 15.

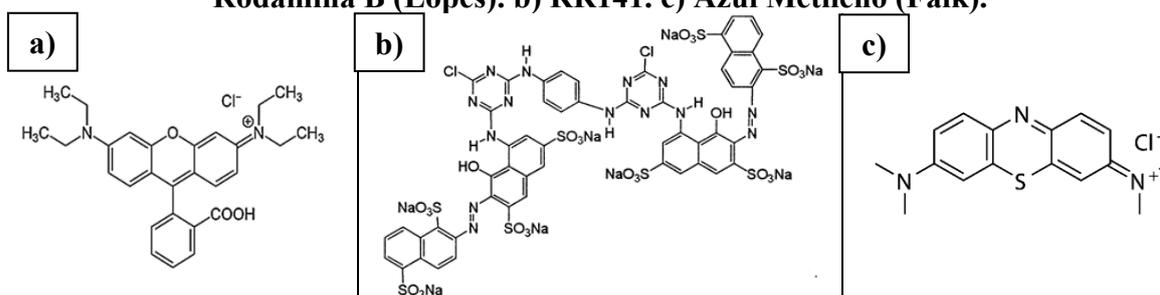
Figura 15: Padrões de DRX dos pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 400 °C e 800 °C. (*: pseudohexagonal, O: ortorrômbica, X: monocínica).



Fonte: Falk (2017).

Na Figura 16 são apresentadas as estruturas moleculares de cada corante citado nos trabalhos.

Figura 16: Estrutura molecular dos respectivos corantes utilizados nos trabalhos. a) Rodamina B (Lopes). b) RR141. c) Azul Metileno (Falk).



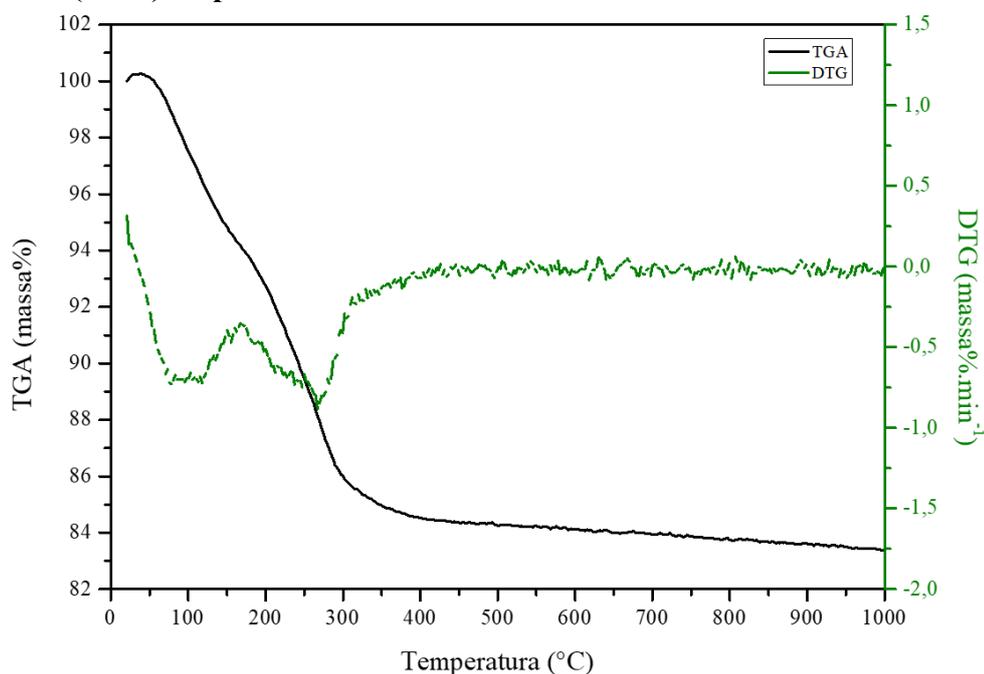
Fonte: a) Hamza *et al.* (2020). b) Arni *et al.* (2021). c) Hui & Zaini (2015).

4.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO NB_2O_5

O experimento de TGA foi realizado na amostra produzida a 180 °C em 10 min para verificar a presença de material volátil vindo dos precursores e da degradação da estrutura. A curva de TGA observada na Figura 17 mostra apenas um único mecanismo de perda de massa, o qual está associado com a desidratação da estrutura. Isso também é mostrado na curva

derivativa DTG, onde se observa um evento centralizado em torno de 100 °C indicando a presença de água fracamente ligada (adsorvida), e outro evento mais agudo próximo a 300 °C, o qual está relacionado à desidratação da estrutural do composto (água ligada quimicamente). No entanto, não se observou a presença de resíduos orgânicos em quantidades relevantes, sugerindo que isto não influenciou na área superficial específica nem na fotoatividade do material.

Figura 17: Curvas de Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG) do pentóxido de nióbio sintetizado a 180 °C em 10 min.



Fonte: Próprio autor.

4.10 DOPAGEM DO NB₂O₅ COM LANTÂNIO

Levando em consideração os resultados apresentados das sínteses executadas, principalmente o rendimento em peso e o tamanho final do cristalito, decidiu-se que a melhor combinação de parâmetros de síntese é: temperatura de síntese a 180 °C e tempo de síntese em 10 min. Logo, estes foram os parâmetros utilizados para a dopagem das nanopartículas de pentóxido de nióbio.

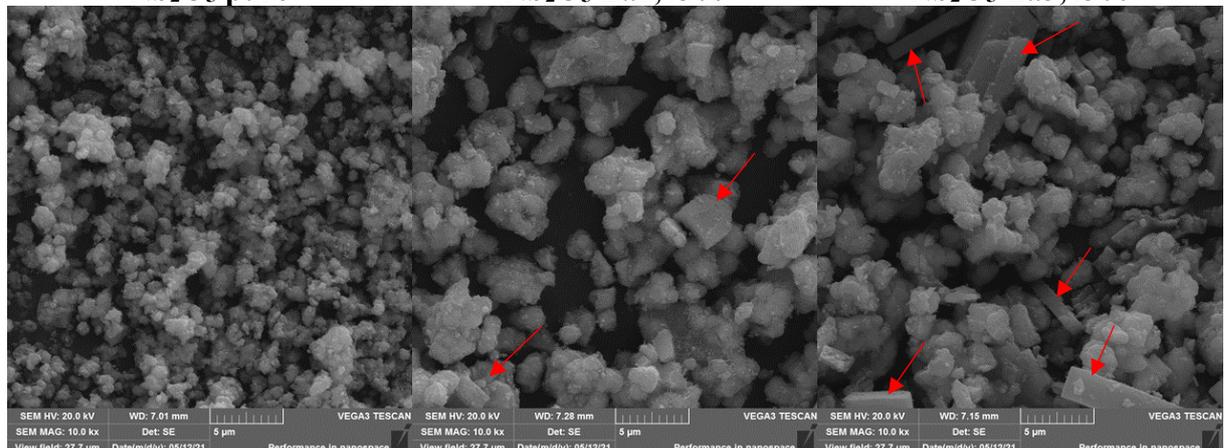
Inicialmente, tem-se a proporção padrão de reagentes e de precursor utilizados na síntese da nióbia pura. No presente trabalho, a proporção é para cada 1,0 g de precursor de nióbio (oxalato amoniacal de nióbio), tem-se 10 mL de água deionizada e 0,1 mL de peróxido

de hidrogênio. É possível escalonar a mistura de reação respeitando esta proporção entre sólido(s) e líquidos.

Como teste exploratório, testaram-se duas proporções de dopagem em molar: 1,0% e 3,0%. Para isso, realizou-se o cálculo da quantidade em peso que se deve retirar do precursor de nióbio e adicionar o balanço em precursor de lantânio conforme a proporção em molar desejada. Num primeiro momento, o cálculo foi feito assumindo o precursor de nióbio como anídrico, ou seja, que não contém, ou quase não contém, água em sua composição. No entanto, conforme a Análise termogravimétrica realizada do oxalato amoniacal de nióbio, existe uma perda de, aproximadamente, 30% em massa proveniente da perda de moléculas de água presente no sistema (Figura 5) representada pela inversão na primeira derivada (DTG) em torno de 200 °C. Esta quantidade de água presente no sistema não foi levada em consideração no momento em que o cálculo foi realizado, ou seja, existe um erro quanto à proporção inicial em molar desejada e, conseqüentemente, na obtida experimentalmente nas amostras sintetizadas. Sabendo disso, realizou-se a correção da proporção exata em molar de elemento dopante presente nas amostras de pentóxido de nióbio, e os resultados são apresentados conforme esta proporção.

A primeira análise apresentada é a microscopia eletrônica de varredura (Figura 18). As três imagens estão em um aumento de 40 mil vezes e é possível reparar que o elemento dopante influencia já na distribuição do tamanho das partículas. Nota-se que os aglomerados e agregados formam estruturados e que tendem a aumentar de tamanho com a inserção do lantânio. Além disso, existe a precipitação de uma segunda fase de forma geométrica com ângulos retos já na amostra dopada com 1,43% de lantânio (destacadas com a seta), e que sua aparição se torna muito mais frequente na amostra dopada com 3,43% de lantânio.

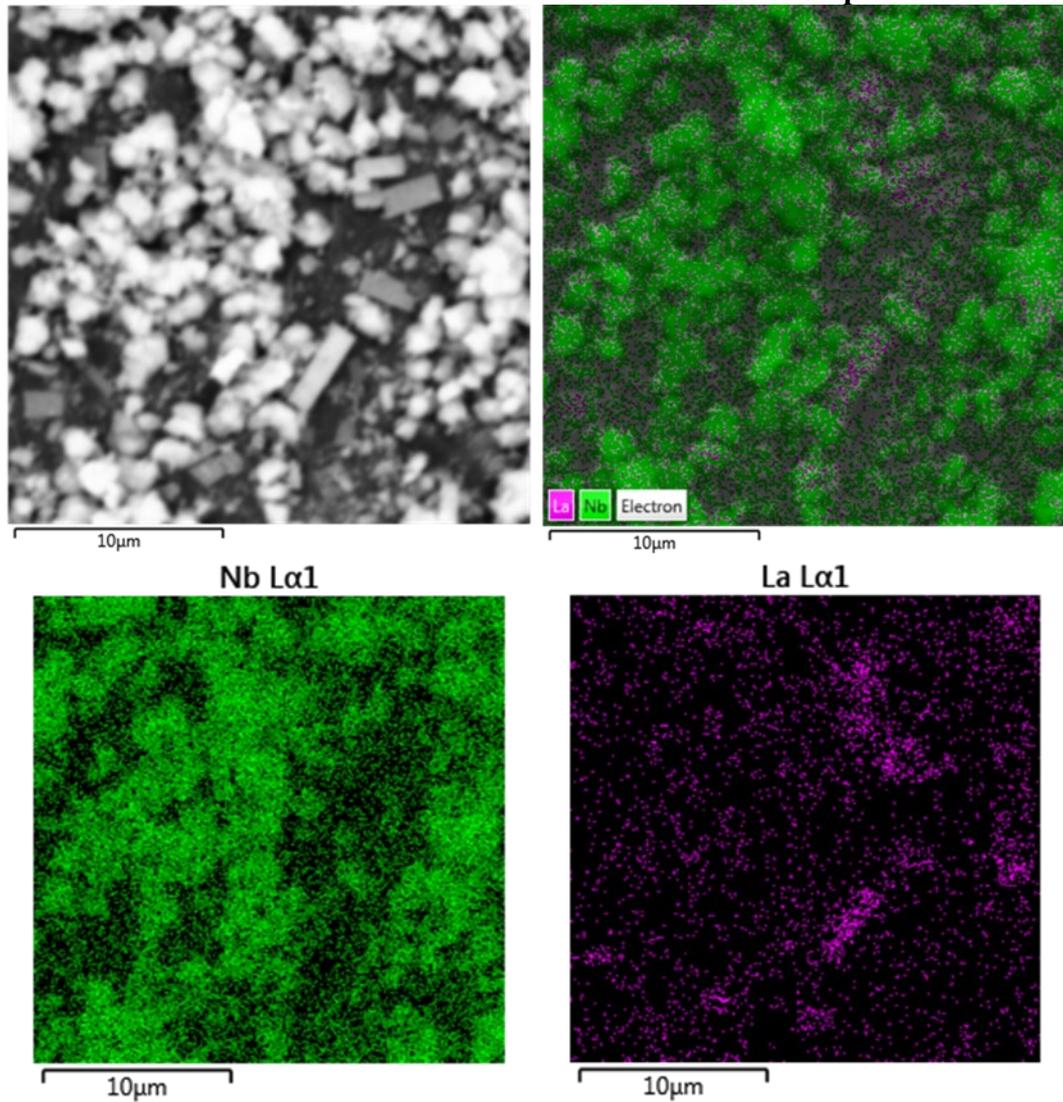
Figura 18: Micrografias representativas de MEV das amostras de Nb₂O₅ puro e dopado com lantânio, obtidas via tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas.



Fonte: Próprio autor.

De forma complementar, tem-se, na Figura 19, o mapa em cores dos elementos Nb e La destacados da amostra Nb_2O_5 La3%. Existe uma distribuição ampla do Nb (em verde) e uma concentração relativamente alta de La (em roxo) nos precipitados que possuem ângulos retos.

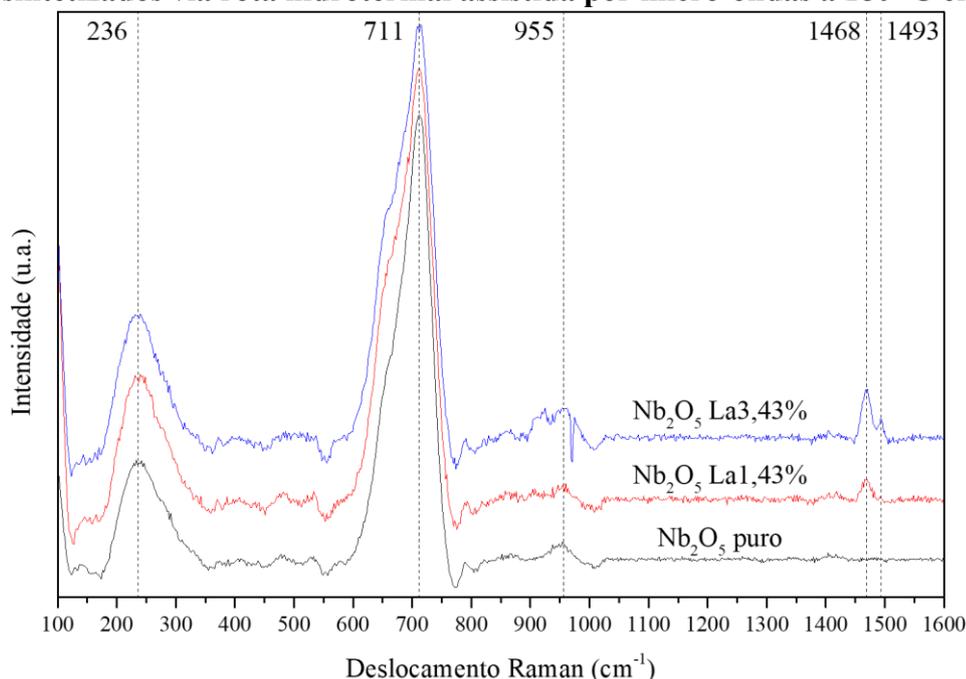
Figura 19: Mapa de cores da distribuição dos elementos Nb e La presentes na amostra sintetizada a 180 °C em 10 min via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.



Fonte: Próprio autor.

Buscando maior compreensão, os espectros Raman das três amostras são apresentados na Figura 20. O posicionamento das bandas principais que representam a fase TT- Nb_2O_5 não foi alterado com a adição do lantânio, que neste caso são as bandas centralizadas em 236, 711 e 955 cm^{-1} . No entanto, tem-se o surgimento e a evolução de bandas centralizadas em 1468 e 1493 cm^{-1} . Além disso, é possível notar o alargamento das bandas entre 350 e 550 cm^{-1} e o surgimento de picos de baixa intensidade entre 800 e 950 cm^{-1} para a amostra de Nb_2O_5 La3,43%.

Figura 20: Espectros Raman ($\lambda = 785$ nm) de amostras de Nb_2O_5 puro e dopado com lantânio sintetizados via rota hidrotermal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min.



Fonte: Próprio autor.

Por último, realizou-se a difração de raios-X e as difratometrias de cada amostra estão apresentadas na Figura 21. Pode-se concluir que não houve o deslocamento de nenhum dos picos que representam a fase TT- Nb_2O_5 . Ocorreu apenas o surgimento de picos relacionados à adição de Lantânio no sistema. Quanto mais La presente, maior a quantidade de novos picos que surgiram.

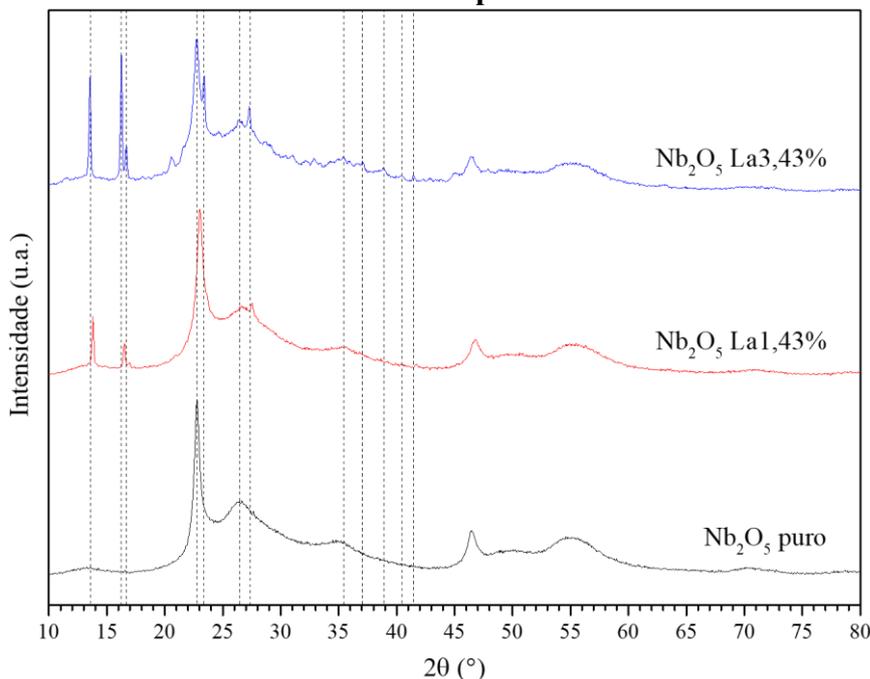
Respeitando os diversos picos destacados no difratograma com base na amostra Nb_2O_5 La3,43% mais os inúmeros picos de baixa intensidade presentes de $2\theta \approx 25^\circ$ até $2\theta \approx 45^\circ$, tem-se que, de acordo com o cartão número 22-1125 da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), trata-se de uma fase monoclinica do LaNbO_4 . Recordando do raciocínio a respeito do cálculo de porcentagem de fase desordenada e fase cristalina, estes números foram calculados para as amostras dopadas e seus valores são apresentados na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9: Valores de porcentagem de fases desordenada e cristalina das amostras pura e dopadas de Nb_2O_5 sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.

Amostra	Fase desordenada	Fase cristalina
180 °C – 10 min	83,71%	16,29%
180 °C La1,43%	88,20%	11,80%
180 °C La3,43%	86,69%	13,31%

Fonte: Próprio autor.

Figura 21: Difratometria de raios-X de amostras de Nb₂O₅ puro e dopado com lantânio sintetizados via rota hidrotérmal assistida por micro-ondas a 180 °C em 10 min.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se concluir que a dopagem com lantânio alterou estruturalmente o material sintetizado, visto que a porcentagem de fase desordenada aumenta quando comparada à amostra pura. Além disso, com o aumento do elemento dopante presente no sistema, a porcentagem cristalina aumenta conforme a quantidade da fase monoclinica de LaNbO₄ se torna mais predominante no volume.

Um ponto muito importante a ser destacado nesta seção do trabalho vinculado à dopagem da nióbia está relacionado à realidade de pandemia que se passou no mundo todo durante esta etapa. A ideia inicial era testar com mais valores de porcentagem molar, em outras palavras, esquematizar um mapa não apenas com dois pontos (1,43% e 3,43%). Portanto, esta etapa se deu apenas como exploratório na parte prática para que possa servir de modelo no futuro, o que não desmerece apresentar os resultados de qualquer forma. Para concluir, a quantidade de dopante utilizada foi além do necessário. Deve-se utilizar proporções menores a 1,0% molar para alcançar mudanças estruturais apenas e não precipitados.

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que, através da rota hidrotermal assistida por micro-ondas, controle da proporção dos precursores e parâmetros de processamento é possível sintetizar de maneira rápida, simples e eficiente nanoestruturas de pentóxido de nióbio com diâmetro médio de 13,4 nm, com proporções de fases cristalina (pseudo-hexagonal) e desordenada.

O processo deste trabalho foi realizado a 180 °C por 10 min sem aplicação de tratamento térmico posterior.

Para os cálculos de síntese com elemento dopante deve-se levar em consideração nos cálculos a porcentagem de água presente no precursor ou eliminá-la previamente com aquecimento.

A temperatura de reação influi de forma determinante na formação do pentóxido de nióbio no interior do reator micro-ondas, sendo 170 °C o limite mínimo de temperatura.

Assim como a temperatura de síntese, o tempo de síntese influi no rendimento em peso final da reação, no entanto nenhum destes parâmetros influencia na fase cristalina final do material. Não nas condições avaliadas.

Tanto a temperatura de síntese quanto o tempo de síntese influenciam no tamanho final do cristalito. Maiores tempos e maiores temperaturas resultam num cristalito maior.

A temperatura de síntese influi diretamente na área superficial específica, sendo aumentada com o aumento da temperatura.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Utilizar outros materiais para avaliar a eficiência fotocatalítica da nióbia, podendo ser medicamentos com antibióticos ou ainda agrotóxicos.
- II. Ajustar os parâmetros de síntese deste material para avaliar a evolução de mudança de fases e averiguar suas respectivas eficiências quanto à degradação de corantes/fármacos/agrotóxicos. Parâmetros como meio reacional, pH, temperatura e tempo.
- III. Realizar um estudo prático quanto à dopagem da nióbia com diferentes elementos dopantes levando em consideração o campo de aplicação desejado e as propriedades físico-químicas aperfeiçoadas.
- IV. Estudo do GAP óptico antes e após a dopagem.
- V. Fotoluminescência: para detectar os defeitos e impurezas.
- VI. Potencial Zeta para identificar as cargas das partículas e determinar qual o corante/fármaco/agrotóxico mais adequado para ser degradado pelo fotocatalisador (catiônico ou aniônico).
- VII. Refinamento Rietveld com padrão externo para determinar os parâmetros de rede e ter uma noção se houve ou não aumento da rede, diminuição da rede ou quaisquer alterações.

REFERÊNCIAS

- ALQUIER, C., VANDENBORRE, M. T. & HENRY, M. Synthesis of niobium pentoxide gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 79, 3, p. 383-395, 1986.
- ARANDA, D. A. G., GONÇALVES, J. D. A., PERES, J. S., RAMOS, A. L. D., DE MELO JR, C. A. R., ANTUNES, O. A. C., FURTADO, N. C. & TAFT, C. A. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**. V. 22, 7, p. 709-716, 2009.
- ARNI, S. A., GHAREBA, S., SOLISIO, C., PALMA, M. S. A. & CONVERTI, A. Methods of Reactive Red 141 Dye Decolorization, Treatment, and Removal from Industrial Wastewaters: A Critical Review. **Environmental Engineering Science**. V. 38, 7, p. 577-591, 2021.
- AYUDHYA, S. K. N., SOOTTITANTAWAT, A., PRASERTHDAM, P. & SATAYAPRASERT, C. Effect of aging on the properties of mesoporous niobium oxide. **Materials Chemistry and Physics**. V. 110, p. 387-392, 2008.
- BENVENUTTI, E. V., MORO, C. C., COSTA, T. M. H. & GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**. V. 32, p. 1926-1933, 2009.
- BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**. V. 2, 8, p. 1358-1374, 2010.
- BRANDÃO, R. F., QUIRINO, R. L., MELLO, V. M., TAVARES, A. P., PERES, A. C., GUINHOS, F., RUBIM, J. C. & SUAREZ, P. A. Z. Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 20, p. 954-966, 2009.
- BRASILEIRO, I. L. O., MADEIRA, V. S., DE SOUZA, C. P., LOPES-MORIYAMA, A. L. & RAMALHO, M. L. R. D. A. α -Fe₂O₃/Nb₂O₅ mixed oxide active for the photodegradation of organic contaminant in water: Factorial experimental design application and reaction mechanism investigation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 388, p. 112199, 2020.
- BRAUER, G. Die Oxyde des Niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**. V. 248, p. 1-31, 1941.
- BRAYNER, R. & BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 5, p. 1457-1466, 2003.
- BUHA, J., ARČON, D., NIEDERBERGER, M. & DJERDJ, I. Solvothermal and surfactant-free synthesis of crystalline Nb₂O₅, Ta₂O₅, HfO₂, and Co-doped HfO₂ nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 12, 47, p. 15537-15543, 2010.
- BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R. & EL-SAYED, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**. V. 105, 4, p. 1025-1102, 2005.

CANTÃO, F. D. O., MELO, W. D. C., OLIVEIRA, L. C. A., PASSOS, A. R. & SILVA, A. C. D. Utilization of Sn/Nb₂O₅ composite for the removal of methylene blue. **Química Nova**. V. 33, p. 528-531, 2010.

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

CARP, O., HUISMAN, C. L. & RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**. V. 32, 1, p. 33-177, 2004.

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

CAVALCANTI, R. M., BARROS, I. D. C. L., DIAS, J. A. & DIAS, S. C. L. Characterization of ZSM-5 modified with niobium pentoxide: the study of thiophene adsorption. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 24, p. 40-50, 2013.

CHOI, W., TERMIN, A. & HOFFMANN, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry**. V. 98, 51, p. 13669-13679, 1994.

CORRADI, A. B., BONDIOLI, F., FOCHER, B., FERRARI, A. M., GRIPPO, C., MARIANI, E. & VILLA, C. Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders. **Journal of the American Ceramic Society**. V. 88, 9, p. 2639-2641, 2005.

COSTA, G. P., RAFAEL, R. A., SOARES, J. C. S. & GASPAR, A. B. Synthesis and characterization of ZnO-Nb₂O₅ catalysts for photodegradation of bromophenol blue. **Catalysis Today**. V. 344, p. 240-246, 2020.

DE MENDONÇA, V. R. & RIBEIRO, C. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 105, 3, p. 298-305, 2011.

FALK, G., BORLAF, M., BENDO, T., NOVAES DE OLIVEIRA, A. P., RODRIGUES NETO, J. B. & MORENO, R. Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅ Sols. **Journal of the American Ceramic Society**. V. 99, 6, p. 1968-1973, 2016.

FALK, G. D. S. **Síntese e Processamento de Pentóxido de Nióbio e Óxidos Mistos de Nióbio e Titânio Nanoparticulados e Estudo de suas Propriedades Fotocatalíticas**. 2017. Tese Doutorado, Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FALK, G. D. S., BORLAF, M., LÓPEZ-MUÑOZ, M. J., FARIÑAS, J. C., RODRIGUES NETO, J. B. & MORENO, R. Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**. V. 32, 17, p. 3271-3278, 2017.

FELÍCIO-FERNANDES, G. & LARANJEIRA, M. C. M. Calcium phosphate biomaterials from marine algae. Hydrothermal synthesis and characterisation. **Química Nova**. V. 23, p. 441-446, 2000.

FLORENTINO, A. O., SAEKI, M. J., CARTRAUD, P., MAGNOUX, P. & GUISET, M. Caracterização e propriedades catalíticas da zeolita HZSM5 modificada com nióbio. **Química Nova**. V. 20, p. 9-13, 1997.

FUJISHIMA, A. & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**. V. 238, 5358, p. 37-38, 1972.

GHOURI, M. I. & AHMED, E. Impacts of metal oxides on the structural, optical, dielectric and photocatalytic properties of synthesized ternary composite (Nb₂O₅/MoS₂/Graphene). **Ceramics International**. V. 45, 17, Part B, p. 23196-23202, 2019.

GÓMEZ, L. D. & RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Micro/nanoscale mesoporous Nb₂O₅ particles: Effect of synthesis conditions and doping with N, C, or S on their properties. **Nano-Structures & Nano-Objects**. V. 17, p. 43-57, 2019.

GONCALVES, M., OLIVEIRA, L. C. A. & GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**. V. 31, 3, p. 518-522, 2008.

GRANADOS, L., DE SOUZA, L. V., FALK, G., HOTZA, D., ESCOBAR, J., RODRIGUES NETO, J. & RAMBO, C. Influence of synthesis parameters on sol-gel transition and physical properties of Nb₂O₅ mesoporous ambigels. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. V. 83, p. 1-8, 2017.

GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997.

HAMZA, M. A., ABOU-GAMRA, Z. M., AHMED, M. A. & MEDIEN, H. A. A. The critical role of Tween 80 as a 'green' template on the physical properties and photocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles for Rhodamine B photodegradation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. V. 31, 6, p. 4650-4661, 2020.

HENCH, L. L. & WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**. V. 90, 1, p. 33-72, 1990.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**. V. 66, 6, p. 185-297, 2011.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**. V. 53, 1, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J.-M., DISDIER, J. & PICHAT, P. Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination. **Chemical Physics Letters**. V. 108, 6, p. 618-622, 1984.

HERVAL, L. K. S., VON DREIFUS, D., RABELO, A. C., RODRIGUES, A. D., PEREIRA, E. C., GOBATO, Y. G., DE OLIVEIRA, A. J. A. & DE GODOY, M. P. F. The role of defects

on the structural and magnetic properties of Nb₂O₅. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 653, p. 358-362, 2015.

HIDDE, J., GUGUSCHEV, C. & KLIMM, D. Thermal analysis and crystal growth of doped Nb₂O₅. **Journal of Crystal Growth**. V. 509, p. 60-65, 2019.

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**. V. 18, p. 171-180, 1995.

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

HUI, T. S. & ZAINI, M. A. A. Isotherm Studies of Methylene Blue Adsorption onto Potassium Salts-Modified Textile Sludge. **Jurnal Teknologi**. V. 74, 7, p. 2015.

JEHNG, J. M. & WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**. V. 3, 1, p. 100-107, 1991.

KAPPE, C. O., DALLINGER, D. & MURPHREE, S. S. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.

KIRANA, K., GANGADHAR, V. & PRASAD, G. Synthesis and characterization of multi functional NaNbO₃-KNbO₃ mixed ceramics. **Materials Today: Proceedings**. V. 11, p. 971-979, 2019.

KO, E. I. & WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**. V. 8, 1, p. 27-36, 1990.

KUMAR, B. R., PRASAD, N. V., PRASAD, G. & KUMAR, G. S. Synthesis, DC conductivity and Dielectric studies on double doped Strontium Bismuth Niobate Ceramics. **Materials Today: Proceedings**. V. 11, p. 1036-1040, 2019.

LEITE, E. R., VILA, C., BETTINI, J. & LONGO, E. Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**. V. 110, 37, p. 18088-18090, 2006.

LEITE, E. R., VILA, C., BETTINI, J. & LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **J Phys Chem B**. V. 110, 37, p. 18088-18090, 2006.

LI, F. B. & LI, X. Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. **Applied Catalysis A: General**. V. 228, 1, p. 15-27, 2002.

LI, F. B., LI, X. Z. & HOU, M. F. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 48, 3, p. 185-194, 2004.

LIVAGE, J., HENRY, M. & SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**. V. 18, 4, p. 259-341, 1988.

LOPES, O. F., MENDONÇA, V. R. D., SILVA, F. B. F., PARIS, E. C. & RIBEIRO, C. ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. **Química Nova**. V. 38, p. 106-117, 2015.

LOPES, O. F., PARIS, E. C. & RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 144, p. 800-808, 2014.

MARANHÃO, S. L. D. A. & TORRESI, R. M. Filmes de óxidos anódicos de nióbio: efeito eletrocromático e cinética da reação de eletro-intercalação. **Química Nova**. V. 21, p. 284-288, 1998.

MAURER, S. M. & KO, E. I. Structural and acidic characterization of niobia aerogels. **Journal of Catalysis**. V. 135, 1, p. 125-134, 1992.

MONTEIRO, R. S., PEREIRA, A. T. & OLIVEIRA, K. A. (2006). Processo de produção de oxalato amoniacal de nióbio e uso do mesmo. MINERAÇÃO, C. B. D. M. E. BR, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

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

MORAVIA, W. G., LANGE, L. C. & AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**. V. 34, p. 1370-1377, 2011.

MOURÃO, H. A. J. L., FERREIRA LOPES, O., RENATA MALAGUTTI, A., CRISTINA PARIS, E. & RIBEIRO, C. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanocrystals obtained from peroxytitanium complex precursor. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 25, p. 320-329, 2014.

MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R. D., MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**. V. 32, p. 2181-2190, 2009.

MU, W., HERRMANN, J.-M. & PICHAT, P. Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂. **Catalysis Letters**. V. 3, 1, p. 73-84, 1989.

NARENDAR, Y. & MESSING, G. L. Synthesis, Decomposition and Crystallization Characteristics of Peroxo-Citrato-Niobium: An Aqueous Niobium Precursor. **Chemistry of Materials**. V. 9, 2, p. 580-587, 1997.

NICO, C., SOARES, M. R. N., RODRIGUES, J., MATOS, M., MONTEIRO, R., GRAÇA, M. P. F., VALENTE, M. A., COSTA, F. M. & MONTEIRO, T. Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**. V. 115, 11, p. 4879-4886, 2011.

NOWAK, I. & ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**. V. 99, 12, p. 3603-3624, 1999.

OLIVEIRA, J. A., REIS, M. O., PIRES, M. S., RUOTOLO, L. A. M., RAMALHO, T. C., OLIVEIRA, C. R., LACERDA, L. C. T. & NOGUEIRA, F. G. E. Zn-doped Nb₂O₅

photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**. V. 228, p. 160-167, 2019.

OLIVEIRA, L. C. A., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, D. Q. L., GUARIEIRO, A. L. N. & PEREIRA, M. C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**. V. 30, p. 925-929, 2007.

PALMISANO, L., AUGUGLIARO, V., SCLAFANI, A. & SCHIAVELLO, M. Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation. **The Journal of Physical Chemistry**. V. 92, 23, p. 6710-6713, 1988.

PALMISANO, L., SCHIAVELLO, M., SCLAFANI, A., MARTIN, C., MARTIN, I. & RIVES, V. Surface properties of iron-titania photocatalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous TiO₂ dispersion. **Catalysis Letters**. V. 24, 3, p. 303-315, 1994.

PRADO, A. G. S., BOLZON, L. B., PEDROSO, C. P., MOURA, A. O. & COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 82, 3, p. 219-224, 2008.

RAKNUAL, D., SUTTIYARAK, P., TUBTIMTAE, A. & VAILIKHIT, V. Effect of indium doping in Nb₂O₅ thin films for electron transport layers: Investigation of structural, optical, and electrical properties. **Materials Letters**. V. 259, p. 126828, 2020.

RISTIĆ, M., POPOVIĆ, S. & MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**. V. 58, 21, p. 2658-2663, 2004.

ROCHA, L. L. L., RAMOS, A. L. D., ANTONIOSI, N. R., FURTADO, N. C., TAFT, C. A. & ARANDA, D. A. G. Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification. **Letters in Organic Chemistry**. V. 7, 7, p. 571-578, 2010.

RODRIGUES, L. A. & SILVA, M. L. C. P. D. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**. V. 32, p. 1206-1211, 2009.

SCHÄFER, H., GRUEHN, R. & SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**. V. 5, 1, p. 40-52, 1966.

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

SILVA, C. L. T. D., ZOTIN, J. L., CAMORIM, V. L. L., FARO JR., A. C. & ROCCO, M. L. M. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**. V. 21, p. 157-163, 1998.

SILVA, F. O., VIOL, L. C. D. S., FERREIRA, D. L., ALVES, J. L. A. & SCHIAVON, M. A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova**. V. 33, p. 1933-1939, 2010.

SILVA, L. P. C., FREITAS, M. M., TERRA, L. E., COUTINHO, A. C. S. L. S. & PASSOS, F. B. Preparation of CuO/ZnO/Nb₂O₅ catalyst for the water-gas shift reaction. **Catalysis Today**. V. 344, p. 59-65, 2020.

SORIA, J., CONESA, J. C., AUGUGLIARO, V., PALMISANO, L., SCHIAVELLO, M. & SCLAFANI, A. Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions. **The Journal of Physical Chemistry**. V. 95, 1, p. 274-282, 1991.

SREETHAWONG, T., NGAMSINLAPASATHIAN, S. & YOSHIKAWA, S. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. **Materials Letters**. V. 78, p. 135-138, 2012.

TAGLIAFERRO, G. V., PEREIRA, P. H. F., RODRIGUES, L. Á. & SILVA, M. L. C. P. D. Cadmium, Lead and Silver adsorption in hydrous Niobium Oxide prepared by homogenous solution method. **Química Nova**. V. 34, 1, p. 101-105, 2011.

TAO, H., LI, J., MA, Q., CHEN, Z., ZHANG, X., QUAN, Y., YANG, P. & QI, C. Synthesis of W-Nb-O solid acid for catalytic combustion of low-concentration monochlorobenzene. **Chemical Engineering Journal**. V. 382, p. 123045, 2020.

TEOH, W. Y., SCOTT, J. A. & AMAL, R. Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. **The Journal of Physical Chemistry Letters**. V. 3, 5, p. 629-639, 2012.

TRAN, S. B. T., CHOI, H., OH, S. & PARK, J. Y. Defective Nb₂O₅-supported Pt catalysts for CO oxidation: Promoting catalytic activity via oxygen vacancy engineering. **Journal of Catalysis**. V. 375, p. 124-134, 2019.

UNICEF. Water, sanitation and hygiene annual report 2017. V. p. 2018.

VALENCIA-BALVÍN, C., PÉREZ-WALTON, S., DALPIAN, G. M. & OSORIO-GUILLÉN, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**. V. 81, p. 133-140, 2014.

WANG, X., CHEN, G., ZHOU, C., YU, Y. & WANG, G. N-Doped Nb₂O₅ Sensitized by Carbon Nitride Polymer – Synthesis and High Photocatalytic Activity under Visible Light. **European Journal of Inorganic Chemistry**. V. 2012, 11, p. 1742-1749, 2012.

WOLSKI, L., EL-ROZ, M., DATURI, M., NOWACZYK, G. & ZIOLEK, M. Insight into methanol photooxidation over mono- (Au, Cu) and bimetallic (AuCu) catalysts supported on niobium pentoxide — An operando-IR study. **Applied Catalysis B: Environmental**. V. 258, p. 117978, 2019.

WU, X., JIANG, Q.-Z., MA, Z.-F., FU, M. & SHANGGUAN, W.-F. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation. **Solid State Communications**. V. 136, 9, p. 513-517, 2005.

YAO, D. D., RANI, R. A., O'MULLANE, A. P., KALANTAR-ZADEH, K. & OU, J. Z. High Performance Electrochromic Devices Based on Anodized Nanoporous Nb₂O₅. **The Journal of Physical Chemistry C**. V. 118, 1, p. 476-481, 2014.

ZHAI, X., LIU, J., ZHAO, Y., CHEN, C., ZHAO, X., LI, J. & JIN, H. Oxygen vacancy boosted the electrochemistry performance of Ti⁴⁺ doped Nb₂O₅ toward lithium ion battery. **Applied Surface Science**. V. 499, p. 143905, 2020.

ZHOU, C., SHI, R., YANG, G., MENG, X., WU, L. Z., TUNG, C. H. & ZHANG, T. Spatial separation of charge carriers in Nb₂O₅ nanorod superstructures for enhanced photocatalytic H₂ production activity. **Materials Today Chemistry**. V. 10, p. 259-263, 2018.