



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Caroline Maroli

**Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Baseados em Nanoestruturas  
de Óxido de Nióbio para Degradação do Corante Alaranjado de Metila**

Florianópolis  
2023

Caroline Maroli

**Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Baseados em Nanoestruturas de Óxido de Nióbio para Degradação do Corante Alaranjado de Metila**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Daniela Zambelli Mezalira  
Coorientadora: Profa. Dra. Cristiane Pilissão

Florianópolis

2023

Maroli, Caroline

Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Baseados em Nanoestruturas de Óxido de Nióbio para Degradação do Corante Alaranjado de Metila / Caroline Maroli ; orientadora, Daniela Mezalira, coorientadora, Cristiane Pilissão, 2023.

95 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Óxido de nióbio. 3. Nanoestruturas. 4. Fotocatálise Heterogênea. I. Mezalira, Daniela. II. Pilissão, Cristiane. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Caroline Maroli

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 11 de Setembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Dra. Lizandra Maria Zimmermann

Fundação Universidade Regional de Blumenau (FURB)

Profa. Dra. Adriana Passarella Gerola

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Química.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Profa. Dra. Daniela Zambelli Mezalira

Orientadora

Florianópolis, 2023.

Dedico esse trabalho aos meus familiares, principalmente à minha mãe Giane, meu pai Alessandro, meu padrasto Marcel e meu companheiro Ruann.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade e prestígio de realizar esse trabalho. Agradeço especialmente e imensamente à minha orientadora, a professora Dra. Daniela Mezalira por acreditar em mim, por todo auxílio, paciência e dedicação comigo. Além do aprendizado tanto profissional quanto pessoal durante todos esses anos de parceria em iniciação científica, TCC, e agora no mestrado. Minha coorientadora professora Cristiane Pilissão por toda colaboração e parceria sempre.

A minha família, em especial minha mãe Giane que sempre me apoiou e me ajudou principalmente nos dias mais corridos. Meu padrasto Marcel e meu pai Alessandro que sempre me incentivaram. Meu companheiro e parceiro de vida Ruann por ter me incentivado sempre a dar o meu melhor e segurar minha mão em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis. A todos meus colegas do LaSiNC que foram fundamentais e muito prestativos nesse período, Antônio, Breno, Ana Caroline e especialmente a aluna de iniciação científica Brenda e a mestranda Lízia que me ajudaram muito, e a doutoranda Fernanda que contribuiu com o trabalho. A técnica do laboratório de ensino de analítica, Lígia, que contribuiu muito para meu conhecimento e me incentivou, e juntamente com as professoras Daniela e Cristiane publicamos um capítulo de livro para uma revista. Aos meus amigos que já passaram por essa fase e me ajudaram com dicas e incentivos.

Gostaria de agradecer também à empresa que eu trabalho, Germinare Agro por me liberar e dar a oportunidade de participar das aulas e ir ao laboratório em dias de trabalho. A minha colega de trabalho e amiga Nayara que sempre me apoiou e intercedeu por mim quando eu mais precisava.

Não poderia deixar de agradecer aos órgãos de fomento, CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro, que tornaram possível a realização desse estudo. Agradecer a Central de análises, em especial ao Nilton Cezar (Nico) pelas análises de Infravermelho e EPR e ao Prof. Adailton J. pelas análises de difração de raios X. Ao LCME e Pós doutoranda Juliana Dreyer que fez as leituras de MEV. Ao laboratório LOOSA da Física pela disponibilidade do espectro UV-Vis e ao Carlos que auxiliou no uso. Também ao professor Adolfo Horn e à doutoranda Bruna Segat pela ajuda nas discussões do EPR.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender” (CURIE, 1904).

## RESUMO

As indústrias têxteis utilizam grandes quantidades de água e produtos químicos em seus processos de produção. Os efluentes líquidos dessas indústrias geralmente contêm corantes que são difíceis de degradar devido à complexidade de sua estrutura molecular e à origem sintética. Além disso, a maioria desses corantes apresentam alta toxicidade, sendo os corantes diazo e básicos os mais tóxicos. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado, apresenta potencial promissor para degradar esses corantes por meio da exposição à luz. Materiais nanoestruturados com propriedades de semicondutores são potenciais fotocatalisadores. Entre esses materiais, o óxido de nióbio apresenta propriedades que o qualificam como fotocatalisador na degradação de corantes, preenchendo assim uma lacuna na busca por soluções ambientalmente sustentáveis. No cenário em que o Brasil detém mais de 90% das reservas mundiais de nióbio, o país torna-se uma potência em explorar esse recurso para as mais diversas aplicações, levando a contribuição científica e tecnológica com alto valor agregado. Neste trabalho, foram sintetizados nanofios de óxido de nióbio (NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), por meio do método hidrotérmico, utilizando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial como precursor. Além disso, realizou-se a dopagem desses materiais com o molibdênio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo) a fim de aprimorar a atividade fotocatalítica. Os materiais sintetizados foram amplamente caracterizados, sendo observadas alterações morfológicas e a formação de diferentes fases cristalinas após a síntese e dopagem do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os testes de fotodegradação foram conduzidos em um reator fotocatalítico, com a degradação do corante alaranjado de metila sendo avaliada ao longo de 60 minutos por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis. As reações foram avaliadas em diferentes faixas de pH: ácido (pH 2,5), neutro (pH 7,0) e básico (pH 10) e os resultados foram comparados com o dióxido de titânio (P25) e nanotubos de dióxido de titânio (NT-TiO<sub>2</sub>). Os estudos de fotodegradação com os catalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> revelaram uma eficácia notável na degradação sob radiação ultravioleta ( $\lambda = 393 \text{ nm}$ ), na presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% e em meio ácido. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial apresentou uma taxa de degradação de 97%. Para os materiais sintetizados NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo, observou-se uma redução da banda de absorção na região do visível, sendo que as taxas de degradação foram de 64%, 41% e 32%, respectivamente. Esses resultados estão relacionados com os menores valores de área superficial específica encontrado para os materiais sintetizados em comparação ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial. Por outro lado, os valores de *band gap* dos materiais sintetizados foram maiores que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, o que corrobora para uma diminuição na eficiência fotocatalítica. Comparativamente, o NT-TiO<sub>2</sub> apresentou uma taxa de degradação de 98%. Devido à menor dispersão do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na solução do corante, foi possível uma separação mais eficiente do fotocatalisador no sistema reacional sendo os materiais reutilizados em 3 ciclos catalíticos. Nas análises de ressonância paramagnética eletrônica verificou a adsorção de radicais superóxido na superfície dos fotocatalisadores após a degradação do corante indicando a formação desses radicais durante o período de degradação.

**Palavras-chave:** nanoestruturas; óxido de nióbio; óxido de molibdênio; fotocatalise; alaranjado de metila.

## ABSTRACT

Textile industries use large amounts of water and chemicals in their production processes. Liquid effluents from these industries often contain dyes that are difficult to degrade due to the complexity of their molecular structure and synthetic origin. Furthermore, most of these dyes have high toxicity, with diazo and basic dyes being the most toxic. In this context, heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidative process, presents promising potential to degrade these dyes through exposure to light. Nanostructured materials with semiconductor properties are potential photocatalysts. Among these materials, niobium oxide has properties that qualify it as a photocatalyst in the degradation of dyes, thus filling a gap in the search for environmentally sustainable solutions. In a scenario in which Brazil holds more than 90% of the world's niobium reserves, the country becomes a powerhouse in exploring this resource for the most diverse applications, leading to scientific and technological contributions with high added value. In this work, niobium oxide nanowires (NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) were synthesized through the hydrothermal method, using commercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a precursor. Furthermore, these materials were doped with molybdenum (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo and NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo) in order to improve photocatalytic activity. The synthesized materials were extensively characterized, with morphological changes and the formation of different crystalline phases observed after the synthesis and doping of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The photodegradation tests were conducted in a photocatalytic reactor, with the degradation of the methyl orange dye being evaluated over 60 minutes by absorption spectrophotometry in the UV-Vis region. The reactions were evaluated in different pH ranges: acidic (pH 2.5), neutral (pH 7.0) and basic (pH 10) and the results were compared with titanium dioxide (P25) and titanium dioxide nanotubes (NT-TiO<sub>2</sub>). Photodegradation studies with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts revealed remarkable efficiency in degradation under ultraviolet radiation ( $\lambda = 393$  nm), in the presence of 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and in an acidic medium. Commercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> showed a degradation rate of 97%. For the synthesized materials NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo and NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo, a reduction in the absorption band in the visible region was observed, with the degradation rates being 64%, 41% and 32%, respectively. These results are related to the lower values of specific surface area found for the synthesized materials compared to commercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On the other hand, the *band gap* values of the synthesized materials were higher than commercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, which corroborates a decrease in photocatalytic efficiency. Comparatively, NT-TiO<sub>2</sub> showed a degradation rate of 98%. Due to the lower dispersion of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the dye solution, a more efficient separation of the photocatalyst in the reaction system was possible, with the materials being reused in 3 catalytic cycles. Electronic paramagnetic resonance analyzes verified the adsorption of superoxide radicals on the surface of the photocatalysts after dye degradation, indicating the formation of these radicals during the degradation period.

**Keywords:** nanostructures; niobium oxide; molybdenum oxide; photocatalysis; methyl orange.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do grupo cromóforo e auxocrômico de corantes azo.....	20
Figura 2 – Representação da síntese para obtenção do corante alaranjado de metila.....	21
Figura 3 – Espectro de absorção do corante alaranjado de metila em diferentes pHs. Fonte: imagem própria retirada das curvas de calibração, concentração: 10 ppm....	23
Figura 4 – Representação esquemática da degradação de corante azo. Fonte: (BAUER; JACQUES; KALT, 2001).....	25
Figura 5 – Representação esquemática da degradação do corante alaranjado de metila. Fonte: (XIE <i>et al.</i> , 2016).....	26
Figura 6 – Mecanismo simplificado da fotoativação do óxido de nióbio em processos fotocatalíticos.....	28
Figura 7 – Diagrama indicando as diferentes fases cristalinas do óxido de nióbio em função da temperatura de síntese. Modificado de: (PINTO <i>et al.</i> , 2017).....	32
Figura 8 – Representação estrutural das moléculas de alaranjado de metila em sua forma não protonada (amarelo/laranja) e protonada (vermelho).....	43
Figura 9 – Representação esquemática do sistema fotocatalítico de bancada empregado na reação de decomposição do alaranjado de metila.....	44
Figura 10 – Representação esquemática da metodologia utilizada para fotodegradação do corante alaranjado de metila.....	46
Figura 11 – Imagens de Microscopia do semicondutor Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial: a, b e c) Microscopia Eletrônica de Varredura e d) Microscopia Eletrônica de Transmissão..	49
Figura 12 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do semicondutor NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado por metodologia hidrotérmica com magnificação de a) 100x, b), c) 1.000x e d) 10.000x.....	50
Figura 13 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais de óxido de nióbio modificado com molibdênio: a e b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo e c e d) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo.....	51
Figura 14 – Difractogramas de raios X dos materiais de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial (linha preta), NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado (linha vermelha), NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo (linha azul) e NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo (linha rosa).....	52

Figura 15 – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial (linha preta), NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado (linha vermelha), NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo (linha azul) e NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo (linha rosa).....	54
Figura 16 – Gráfico Tauc da energia do gap óptico calculada para os filmes dos materiais: a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo, c) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e d) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo.....	56
Figura 17 – Gráfico Tauc da energia do gap óptico calculada para os filmes dos materiais: a) TiO <sub>2</sub> e b) NT-TiO <sub>2</sub> .....	57
Figura 18 – Espectro de absorção no UV-Vis das soluções de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> em pH 2,5, 7 e 10.....	58
Figura 19 – Curvas de absorção da solução de alaranjado de metila em função da concentração, registradas em: a) 463 nm (pH neutro) e b) 505 nm (pH ácido).....	59
Figura 20 – Espectro de absorção UV-vis do alaranjado de metila de 0 a 10 mg L <sup>-1</sup> para: (A) solução em pH neutro, (C) solução de pH básico, (E) solução em pH ácido. Curva de Calibração obtidas para: (B) solução em pH neutro, (D) solução de pH básico, (F) solução em pH ácido.....	60
Figura 21 – Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila na presença de 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : (A) da marca Neon e (B) da marca Needs. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> , 100 mg de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, pH 2,5.....	61
Figura 22 - Curvas de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Needs (comercial) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Neon (reagente).....	62
Figura 23 – Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila: (A) na ausência e (B) na presença O <sub>2</sub> . Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> , 100 mg de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, pH 2,5, 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e irradiação UV (λ = 393 nm).....	62
Figura 24 - Curvas de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila com e sem O <sub>2</sub> .....	63
Figura 25 – Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas: (A) na ausência do catalisador, (B) na ausência de radiação UV e (C) na ausência de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração	

inicial de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> e pH 2,5 Quando utilizado: 100 mg de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e irradiação UV ( $\lambda = 393$ nm) .....	65
Figura 26 – Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas: (A) pH ácido, (B) pH básico e (C) pH neutro. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> , 100 mg de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e irradiação UV ( $\lambda = 393$ nm).....	66
Figura 27 – Curvas de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila na presença de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial em meio ácido.....	67
Figura 28 - Representação esquemática de um possível mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila. Baseado em (KGATLE <i>et al.</i> , 2021; XIE <i>et al.</i> , 2016).....	69
Figura 29 – Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas utilizando os fotocatalisadores: (A) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, (B) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , (C) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo e (D) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> , 100 mg catalisador, 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e irradiação UV ( $\lambda = 393$ nm).....	70
Figura 30 – Percentual de degradação da solução de alaranjado de metila, na presença dos fotocatalisadores: Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial (linha preta), NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (linha vermelha), NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo (linha azul) e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo (linha verde).....	71
Figura 31 – Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas utilizando o TiO <sub>2</sub> comercial (P25): (A) com irradiação e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 2,5, (D) com irradiação e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 10,0, (E) com irradiação e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 6. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> , 100 mg catalisador, 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e irradiação UV ( $\lambda = 393$ nm).....	73
Figura 32 – Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila utilizando o TiO <sub>2</sub> comercial (P25): (A) sem irradiação, pH 2,5, (B) sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 2,5, (C) com o NT-TiO <sub>2</sub> , pH 2,5. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L <sup>-1</sup> , 100 mg catalisador, 1 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e irradiação UV ( $\lambda = 393$ nm).....	74
Figura 33 – Percentual de degradação do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, TiO <sub>2</sub> P25 e NT-TiO <sub>2</sub> durante o tempo de reação de 60 minutos.....	75

Figura 34 – Curvas cinéticas de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila na presença de TiO <sub>2</sub> comercial em meio ácido e meio neutro.....	75
Figura 35 – Curvas cinéticas de degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial (linha preta), TiO <sub>2</sub> P25 (linha vermelha) e NT-TiO <sub>2</sub> (linha azul).....	77
Figura 36 – Demonstração da dispersão do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial (esquerda) e TiO <sub>2</sub> P25 (direita) em solução do corante alaranjado de metila em 0 e 60 minutos de reação após centrifugação.....	78
Figura 37 – Percentual de degradação da reutilização por 2 vezes do a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial e b) TiO <sub>2</sub> P25.....	78
Figura 38 – Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para amostras sólidas, antes (preto) e após 60 minutos de reação (vermelho), dos materiais a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial, b) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo, c) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e d) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mo.....	80
Figura 39 – Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para amostras sólidas, antes (preto) e após 60 minutos de reação (vermelho), dos materiais a) TiO <sub>2</sub> comercial e b) NT-TiO <sub>2</sub> .....	82
Figura 40 – Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (preto) e suas simulações (vermelho) para as amostras sólidas obtidas após 60 minutos de reação fotocatalítica do material a) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial b) NT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e c) TiO <sub>2</sub> comercial.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros reacionais utilizados no estudo da fotodegradação do alaranjado de metila em diferentes condições.....	46
Tabela 2 – Valores de área superficial e volume de poros dos fotocatalisadores de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Alaranjado de metila
AO7	Laranja Ácido
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner e Hallenda
BV	Banda de Valência
CBMM	Central Brasileira de Metalurgia e Mineração
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
EPR	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
FT-IR	Infravermelho por Transformada de Fourier
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
LACFI	Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
LSinCOL	Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POAs	Processos de Oxidação Avançados
RTP	Redução de Temperatura Programada
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
3.1	CORANTES .....	20
3.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	26
3.3	SEMICONDUCTORES .....	28
3.4	ÓXIDO DE NIÓBIO .....	30
3.5	ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO .....	34
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
4.1	MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS .....	37
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	38
4.3.1	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>38</b>
4.3.2	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</b> .....	<b>38</b>
4.3.3	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	<b>38</b>
4.3.4	<b>Adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)</b> .....	<b>39</b>
4.3.5	<b>Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)</b> .....	<b>39</b>
4.3.6	<b>Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)</b> .....	<b>39</b>
4.4	FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA.....	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	48
5.2	CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	57
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>87</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente conscientização sobre os desafios ambientais globais tem intensificado a urgência de encontrar soluções inovadoras para problemas contemporâneos. A indústria têxtil é uma indústria que tem uma significativa representatividade no mercado e desempenha um papel fundamental na economia global. No entanto, essa indústria também está associada a uma série de problemas ambientais significativos. Um dos principais problemas é a poluição, particularmente evidente no processo de tingimento, que consome quantidades consideráveis de água, energia e produtos químicos. Estudos indicam que cerca de 20% da poluição global das águas é atribuída à indústria têxtil, devido aos resíduos liberados por corantes e outras substâncias químicas nos rios e oceanos, agravando a crise climática. Entre esses poluentes, os corantes azo têm um papel significativo nesses problemas, devido à sua alta solubilidade em água e toxicidade.

Na busca por uma solução mais sustentável para a degradação de corantes azo, a fotocatalise heterogênea se destaca como uma abordagem promissora, requerendo a ação de fotocatalisadores para acelerar reações de oxidação e redução quando expostos à luz solar. Essa estratégia oferece uma alternativa ecológica para a degradação de corantes, buscando transformar moléculas orgânicas de difícil biodegradabilidade em compostos menos poluentes ao meio ambiente.

O uso de catalisadores nanoestruturados para a fotocatalise heterogênea é interessante pois esses materiais se destacam por suas dimensões nanométricas, área superficial elevada, capacidade de recuperação do meio para o reuso, além disso, a modificação estrutural desses materiais em comparação ao seu material bulk permitem ajustes e aprimoramentos em suas propriedades, como reatividade, condutividade elétrica, melhora na resposta elétrica, ampliação no espectro eletromagnético, maior seletividade, e eficácia fotocatalítica, entre outras.

Alguns óxidos vêm sendo utilizados como fotocatalisadores, como óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), porém o óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é uma alternativa promissora na busca por materiais eficazes para a fotocatalise. Com mais de 90% das reservas mundiais de nióbio, o Brasil assume uma posição de destaque na produção deste metal, que pode ser extraído de várias fontes minerais. Isso torna ainda mais interessante explorar as diversas aplicações possíveis para esse elemento.

Atualmente, o nióbio é empregado em uma variedade de setores, incluindo a indústria do aço, aviação, energia e eletrônicos, entre outros. A Central Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) desempenha um papel fundamental nesse cenário, fornecendo uma variedade de produtos à base de óxido de nióbio para fins de pesquisa tornando atrativa a busca por diferentes aplicações deste material. Esse semiconductor apresenta diferentes fases cristalinas, conferindo potencial catalítico diferenciado a esses materiais. Além disso, sua capacidade de absorção de energia na região do ultravioleta o torna um candidato promissor para aplicações em fotocatalise heterogênea, beneficiando-se de sua ampla disponibilidade no mercado nacional.

Para aumentar a eficácia da fotocatalise, estudos atuais têm abordado metodologias convencionais para a síntese de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , buscando alterar suas propriedades intrínsecas. Um desses métodos é a síntese hidrotérmica, que oferece uma série de benefícios. Isso inclui a capacidade de controlar tamanho, morfologia e fases cristalinas das partículas, assim como a obtenção de alta cristalinidade. Também, o processo hidrotérmico é versátil, simples e economicamente viável, proporcionando economia de energia devido à sua rápida reação em alta pressão, além de ser conduzido a baixas temperaturas.

Além disso, a dopagem do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com óxidos de outros metais tem sido frequentemente utilizada, incluindo  $\text{TiO}_2$ , óxidos de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), óxidos de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), entre outros. Esses, são aplicados em diversas áreas, como fotocatalise, eletrocatalise, sensores, armazenamento de energia, e cada combinação pode resultar em modificações distintas nas propriedades do óxido de nióbio, tornando-o mais adequado para as exigências da aplicação desejada.

Especificamente os óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ) tem revelado resultados promissores, já que os catalisadores resultantes unem as propriedades inerentes de ambos os materiais. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a preparação de nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio do método hidrotérmico, sua dopagem com óxido de molibdênio visando a degradação do corante azo aniônico, alaranjado de metila.

## 2 OBJETIVOS

### OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanoestruturas de óxido de nióbio por meio do método hidrotérmico alcalino, realizar a caracterização desses materiais e explorar sua aplicação como fotocatalisadores na degradação do corante alaranjado de metila.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a dopagem do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial e sintetizado (NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) com óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ );
- Caracterizar os materiais sintetizados (NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ ) visando obter informações detalhadas sobre a composição química, morfologia e propriedades físico-químicas;
- Realizar uma análise sistemática para otimizar as condições de síntese, avaliando a influência dos parâmetros reacionais como pH, presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  e concentração do corante, na resposta fotocatalítica dos materiais sintetizados;
- Projetar e montar um fotoreator personalizado para os testes fotocatalíticos, assegurando condições controladas e comparáveis durante a fotodegradação do corante alaranjado de metila;
- Avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados em comparação com o  $\text{TiO}_2$  comercial, por meio da análise da cinética de degradação do corante alaranjado de metila sob condições padronizadas, destacando as vantagens e desvantagens de cada material;
- Examinar a estabilidade e a capacidade de reutilização dos fotocatalisadores, investigando possíveis alterações nas propriedades fotocatalíticas e estruturais ao longo do tempo.

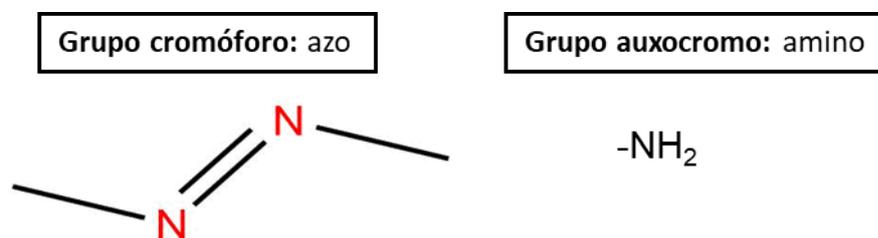
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 CORANTES

A principal diferença entre pigmentos e corantes é que os pigmentos são partículas sólidas insolúveis que refletem a luz na superfície do material, enquanto os corantes são substâncias solúveis que penetram no material para fornecer cor (SHINDY, 2016). Os corantes são substâncias que, em sua origem, eram provenientes de fontes naturais, como plantas, minerais e animais. Esses foram historicamente empregados para adicionar cores a superfícies ou substratos, desempenhando papéis essenciais na coloração de objetos, alimentos e têxteis. (ARDILA-LEAL *et al.*, 2021).

Na atualidade, os corantes podem ser classificados como naturais e sintéticos, ambos absorvendo luz no espectro eletromagnético (400-700 nm). Os corantes sintéticos são moléculas provenientes de síntese química e podem ser classificados com base na sua estrutura química, propriedades físicas e características específicas (WARING; HALLAS, 1990). A principal classificação, referente a estrutura dos corantes sintéticos, se baseia no grupo cromóforo, que representa partes ou grupos de átomos em uma molécula responsáveis pela cor absorvida, bem como nos grupos auxocromos, que são grupos funcionais característicos. A Figura 1 apresenta o grupo cromóforo azo, o qual possui o grupo auxocromo amina (-NH<sub>2</sub>) (BERRADI *et al.*, 2019).

Figura 1 - Estrutura química do grupo cromóforo e auxocromico de corantes azo.

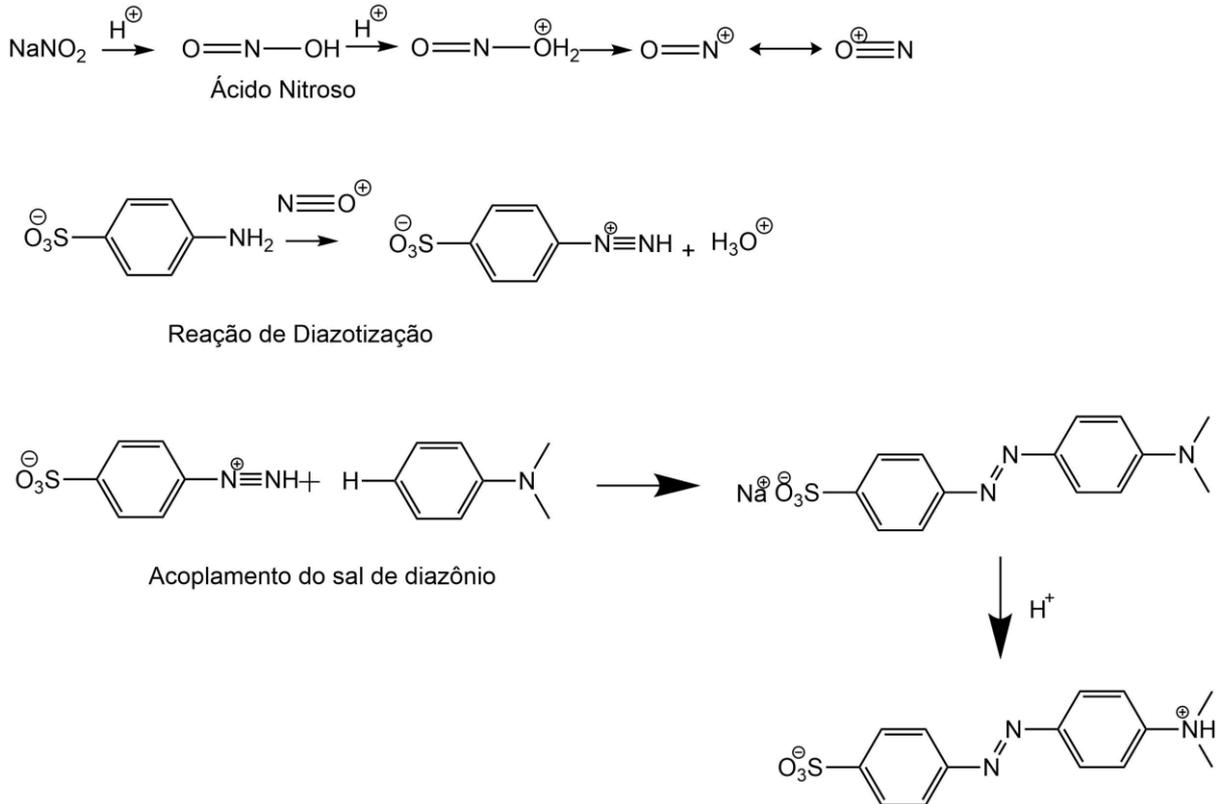


Fonte: elaborada pela autora.

Descobertos em 1858 pelo alemão Peter Griess, os compostos diazo desempenharam um papel crucial no desenvolvimento da mais ampla e significativa classe de corantes sintéticos, conhecida como grupo cromóforo azo (HEINES, 1958). Esses corantes representam mais de 65% do total de corantes sintéticos empregados

na indústria têxtil (SRIDHARAN *et al.*, 2021). A sua síntese é fundamentada na diazotização de uma amina primária, seguida pelo acoplamento do sal de diazônio. Na Figura 2, tem a representação da síntese do corante alaranjado de metila.

Figura 2 - Representação da síntese para obtenção do corante alaranjado de metila.



Fonte: elaborada pela autora.

Os corantes azo se caracterizam pela presença de pelo menos um grupo funcional  $\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{R}_2$ , em que  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  correspondem a sistemas insaturados cíclicos ou acíclicos conjugados com o grupo azo. Quando não há a presença de grupos doadores de elétrons, estes compostos são apenas fracamente coloridos, e a banda de absorção no espectro visível é atribuída à transição de baixa intensidade  $\pi-\pi^*$  do grupo azo. No caso da introdução de um grupo doador de elétrons em  $\text{R}_1$  ou  $\text{R}_2$ , uma banda de absorção de alta intensidade surge, geralmente na região do visível. Essa banda é frequentemente associada à transferência de densidade eletrônica do grupo doador através de todo o cromóforo. Entretanto, para atingir a máxima intensidade na transição, é comum dispor os grupos doadores de elétrons na espécie  $\text{R}_1$ , enquanto quaisquer grupos aceptores de elétrons, se presentes, são posicionados na espécie

R<sub>2</sub>. É válido mencionar que há exceções a essa regra, desafiando a norma estabelecida (GIRI *et al.*, 2012).

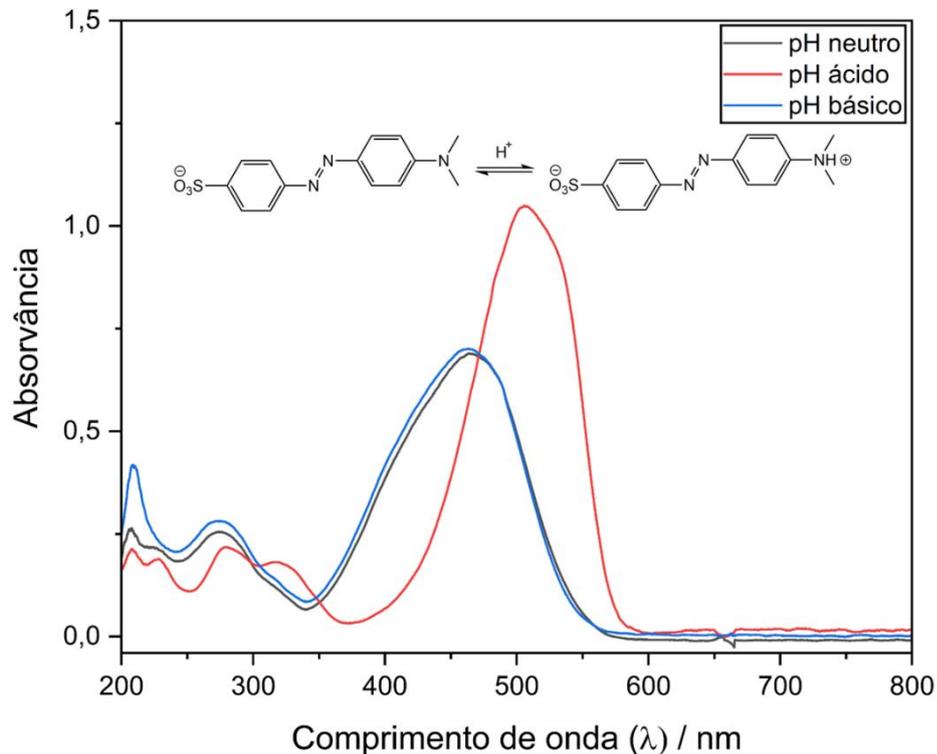
O princípio fundamental da espectroscopia que descreve a relação entre a concentração de uma substância específica, a absorção da luz e o comprimento do caminho óptico é conhecida como Lei de Lambert-Beer. Esta lei é aplicável para soluções líquidas que absorvem luz e é expressa pela Equação 1.

$$A = \varepsilon c b \quad (\text{Equação 1})$$

Na equação acima, A representa a absorvância, que quantifica a quantidade de luz absorvida pela mesma;  $\varepsilon$  denota o coeficiente de absorção molar, uma constante relacionada com as propriedades dos materiais absorventes; b corresponde o comprimento do percurso da luz através da solução; e c indica a concentração do soluto, o material absorvente, na solução (HUANG *et al.*, 2021).

O corante azo alaranjado de metila mostra bandas de absorção pronunciadas em meio neutro, localizadas em 270 e 463 nm, resultando em uma coloração predominantemente alaranjada. Em condições básicas, apesar da discreta diferença, a coloração tende a se aproximar do amarelo (GIRI *et al.*, 2012). Contudo, quando em um ambiente ácido, as bandas de absorção se deslocam para comprimentos de onda maiores, próximos de 277 e 505 nm, resultando em uma tonalidade avermelhada mais intensa (XIN *et al.*, 2012). Na Figura 3 tem-se a representação dos espectros de absorção para o alaranjado de metila em diferentes pHs.

Figura 3 - Espectros de absorção do corante alaranjado de metila em diferentes pHs.



O ponto de encontro entre as bandas, situado em torno de 470 nm, indica a existência de um equilíbrio ácido-base, enquanto a banda na região de 505 nm é atribuída aos íons diazônio (DEL NERO *et al.*, 2005).

Atualmente, os corantes, entre eles o alaranjado de metila, são um problema ambiental dentro das indústrias têxteis, devido ao processo de tingimento.

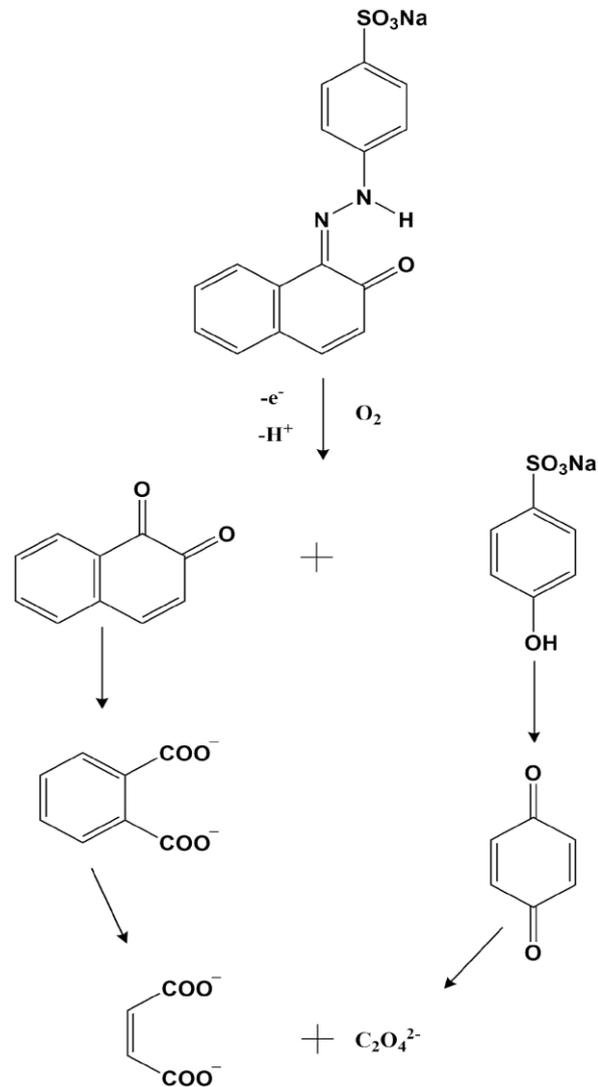
Esse processo consome uma quantidade significativa de água, resultando no desperdício de cerca de 280.000 toneladas de corantes anualmente. Esses produtos químicos, juntamente com outros compostos tóxicos gerados nesse processo, são despejados em corpos d'água, causando efeitos nocivos ao meio ambiente. Os efluentes resultantes são avaliados com base em diversos parâmetros físico-químicos e biológicos, incluindo passagem de luz solar, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), pH, salinidade, temperatura, entre outros (ARDILA-LEAL *et al.*, 2021; BERRADI *et al.*, 2019).

Os corantes orgânicos sintéticos não são facilmente degradados pelo processo natural de decomposição biológica, o que os torna poluentes persistentes. Isso resulta na acumulação desses compostos ao longo da cadeia alimentar, afetando organismos como peixes e algas de água doce. A redução da passagem de luz solar

impede a fotossíntese e o crescimento de plantas aquáticas, enquanto o aumento da DBO e DQO contribui para o desequilíbrio dos ecossistemas aquáticos. Além disso, os corantes mencionados apresentam potencial para induzir efeitos cancerígenos em humanos e animais, principalmente devido ao caráter de remover elétrons dos grupos azo, gerando deficiências eletrônicas. Essas deficiências tornam os compostos azo susceptíveis à degradação oxidativa em ambientes aeróbicos, o que pode acarretar desconforto e riscos para a saúde (BERRADI *et al.*, 2019).

Bauer e colaboradores desenvolveram um mecanismo de fotodegradação para o corante Laranja Ácido (AO7), um representante dos corantes azo. Nesse estudo, foram examinados os espectros do corante adsorvido na superfície do  $\text{TiO}_2$ . A banda de absorção correspondente à forma hidrazona do corante foi identificada em 485 nm, enquanto a banda em 430 nm (associado ao componente azo) desapareceu. Além disso, foi observada uma extensão de absorção no espectro até 600 nm, juntamente com uma banda em 520 nm, sugerindo a formação de um complexo doador-aceptor entre o corante e o semicondutor  $\text{TiO}_2$ . Análises por Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) realizadas em intervalos de 0, 40 e 350 minutos, revelaram a formação de produtos de degradação ao longo do tempo. A absorção do corante, após 3 horas de exposição à irradiação, não mais evidenciou as bandas características das formas do corante azo, indicando um processo eficaz de degradação. Uma possível representação da degradação do corante azo foi apresentada (Figura 4) (BAUER; JACQUES; KALT, 2001).

Figura 4 - Representação esquemática da degradação de corante azo

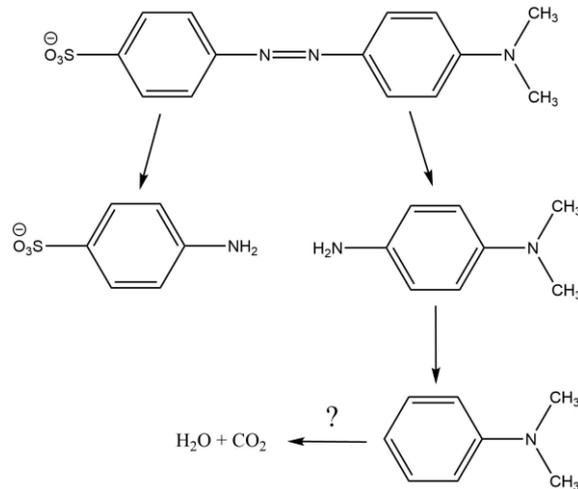


Fonte: (BAUER; JACQUES; KALT, 2001)

A Figura 5, apresenta um esquema de fotodegradação do corante alaranjado de metila (AM) proposto por Xie e colaboradores. Nesse estudo, os pesquisadores empregaram um catalisador de pó de vidro metálico contendo ferro, o qual se mostrou eficiente na degradação do AM. As espécies resultantes foram identificadas por espectrometria de massa. Os resultados apresentados indicam a presença de produtos intermediários, nomeadamente a *N,N*-dimetilbenzenamina ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ ), *N,N*-dimetil-*p*-fenilenodiamina ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) e ácido sulfanílico ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{NSO}_3$ ), os quais ainda continuam a se degradar ao longo dos experimentos de degradação. Após a conclusão do processo, observou-se a decomposição do AM em ácido sulfanílico e outras moléculas orgânicas de menor tamanho, possivelmente convertendo-se em

dióxido de carbono e água, que estão abaixo do limite de detecção da espectrometria de massa (XIE *et al.*, 2016).

Figura 5 - Representação esquemática da degradação do corante alaranjado de metila.



Fonte: (XIE *et al.*, 2016)

Como supracitado, existem diversos métodos altamente eficazes disponíveis para o tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil, incluindo métodos físicos, biológicos e de oxidação. No entanto, é essencial continuar a investigar e desenvolver esses métodos, uma vez que cada método apresenta algumas vantagens e desvantagens (HOLKAR *et al.*, 2016).

Dentre os métodos de oxidação, os Processos de Oxidação Avançados (POAs), têm se destacado, este método engloba tanto a oxidação fotocatalítica quanto a química de Fenton (HOLKAR *et al.*, 2016).

### 3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os POAs são caracterizados como processos que englobam a geração de espécies altamente reativas de oxigênio. Essas espécies são radicais livres que possuem envolvimento no processo de oxidação. Exemplos incluem o superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), o radical peróxil ( $\text{RO}_2^{\bullet}$ ), o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), o oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), o radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) e o radical carbonato ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) (KUMARI; KUMAR, 2023).

Esses processos podem ser categorizados como químico, fotoquímico, eletroquímico, sonoquímico e outros. Na categoria química, o processo Fenton utiliza a reação entre peróxido de hidrogênio e íons de ferro em meio ácido para gerar um forte agente oxidante, o radical hidroxila. O processo Peroxona, também pertence a categoria química, que envolve a combinação de ozônio com peróxido de hidrogênio ( $O_3/H_2O_2$ ). Essa abordagem é consideravelmente mais eficiente do que a ozonização isolada, resultando em uma maior produção de radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) (KUMARI; KUMAR, 2023).

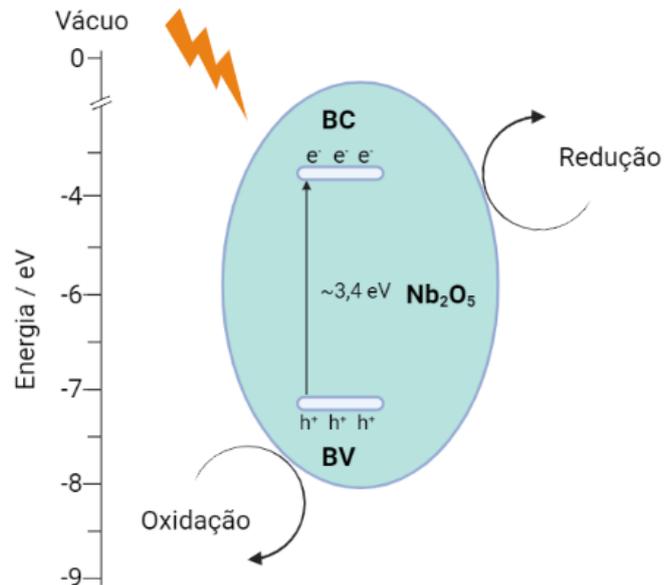
No contexto dos POAs, a fotocatalise é um dos principais processos fotoquímicos. Nas reações fotocatalíticas, uma das etapas essenciais é a fotoadsorção, a qual apresenta características distintas em relação à adsorção física e química. A fotoadsorção é iniciada pela exposição à luz irradiada e absorvida na superfície sólida do catalisador. Esse processo pode ser explicado por um mecanismo simples:



Onde, C representa o centro de fotoadsorção, enquanto  $C^*$  denota seu estado ativado; S é o substrato presente na fase fluida e  $S_{ads}$  indica o substrato que foi fotoadsorvido. O centro de fotoadsorção possui um sítio em sua superfície, o qual é ativado por meio de fotoexcitação, habilitando-o a formar espécie fotoadsorvida por meio de interações químicas com o substrato na interface sólido/fluido (AUGUGLIARO *et al.*, 2019).

Mais especificamente, quando um material fotocatalítico é exposto à radiação, um elétron ( $e^-$ ) presente em uma banda de valência (BV), a qual está ocupada por outros elétrons, é excitado e transita para uma banda de condução (BC) vazia, separada por uma região proibida de energia, conhecida como “*band gap*”. Isso resulta na formação de um buraco positivo ( $h^+$ ) na banda de valência. Como mostrado na Figura 6, elétrons excitados e buracos positivos gerados são responsáveis por desencadear reações de redução e oxidação nos compostos que estão adsorvidos na superfície do fotocatalisador (KUMARI; KUMAR, 2023).

Figura 6 - Apresentação esquemática simplificada da fotoativação do óxido de nióbio em processos fotocatalíticos.



Fonte: (BOCARDI; GIONA, 2022)

Na fotocatalise heterogênea, a condição primordial para ocorrer o processo é que o catalisador seja um semicondutor capaz de absorver radiação com energia igual ou superior ao *band gap* do semicondutor, o que resulta na geração dos pares elétron-buraco. De fato, um fotocatalisador deve ser capaz de fotoadsorver dois reagentes de forma simultânea, cada um em sítios distintos, sendo um reagente reduzido e o outro oxidado. Isso é necessário para garantir a eletroneutralidade ao longo de todo o ciclo fotocatalítico (AUGUGLIARO *et al.*, 2019).

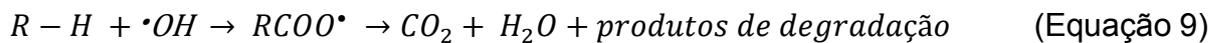
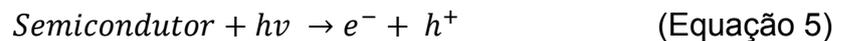
### 3.3 SEMICONDUTORES

Conforme discutido anteriormente, os semicondutores são materiais reconhecidos por sua relevância como fotocatalisadores, devido à sua capacidade de condução elétrica intermediária entre materiais condutores (metais) e isolantes (AKERDI; BAHRAMI, 2019).

Enquanto em materiais isolantes a BV está preenchida impedindo que os elétrons alcancem a BC, nos semicondutores, o valor do *band gap* é menor, permitindo que elétrons sejam excitados da BV para a BC, criando espaços vazios (buracos) na BV. No entanto, esses elétrons podem recombinar-se com os buracos, formando os pares  $e^-h^+$  (Equação 5) ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo

reações de oxidação-redução com espécies químicas e gerando produtos de degradação (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005).

De maneira mais específica, quando os elétrons são excitados, eles podem reagir com aceitadores de elétrons, como o  $O_2$  presente na superfície do catalisador ou dissolvido em água, reduzindo-o para formar o ânion radical superóxido  $O_2^{\bullet-}$  (Equação 6). Enquanto isso, os buracos podem reagir com moléculas de  $H_2O$  e  $OH^-$  na superfície do semicondutor, gerando radicais  $\bullet OH$  (Equações 7 e 8). Os radicais hidroxila livres são considerados alguns dos agentes oxidantes mais poderosos, com um potencial de oxidação de 2,80 V. Esses radicais excitados têm a capacidade de mineralizar qualquer composto orgânico que esteja adsorvido na superfície da partícula, transformando-os em água e dióxido de carbono (Equação 9) (AKERDI; BAHRAMI, 2019).



Além de sua aplicação na degradação de componentes orgânicos, os semicondutores, especialmente na escala nanométrica, estão sendo cada vez mais utilizados em diversas outras áreas como células solares (FANG *et al.*, 2022), separação de água (LI; LI, 2017), sensores (KUNA *et al.*, 2022) e inativação de bactérias (ELGOHARY *et al.*, 2021). Os principais catalisadores em destaque atualmente incluem o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), óxido de zinco ( $ZnO$ ), óxido de silício ( $SiO_2$ ), óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), sulfeto de cádmio ( $CdS$ ), sulfeto de zinco ( $ZnS$ ), entre outros. Para que esses materiais sejam eficazes, é essencial que apresentem propriedades específicas, como foto-respostas, estabilidade à corrosão química e biológica, alta absorção na região UV-vis, métodos de preparação de baixo custo e atoxicidade (AKERDI; BAHRAMI, 2019; ELGOHARY *et al.*, 2021).

Embora o dióxido de titânio seja amplamente conhecido entre os semicondutores para aplicações em fotocatalise, ele possui desvantagens significativas, como uma alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco foto-gerados. Isso limita sua eficiência em processos fotocatalíticos, ao reduzir a quantidade de elétrons e buracos disponíveis para reações de oxidação-redução.

Além disso, o  $\text{TiO}_2$  apresenta uma alta dispersão em água, dificultando sua recuperação e reutilização (DO PRADO; OLIVEIRA, 2017).

Nos últimos anos, o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) tem se destacado como uma alternativa ao  $\text{TiO}_2$  em diversas aplicações catalíticas. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é classificado como um semicondutor tipo "n", ou seja, é um material dopado extrinsecamente com átomos doadores de elétrons, sendo pentavalente e possuindo cinco elétrons na camada de valência. Além das propriedades semicondutoras, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta uma notável capacidade de absorção de energia na região do UV-vis, entre 310 e 400 nm, tornando-se uma opção altamente promissora para aplicações em fotocatalise (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016). Essa característica abre caminho para o uso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em sistemas de degradação de moléculas orgânicas, surgindo como uma alternativa viável ao  $\text{TiO}_2$ . Conseqüentemente, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  revela um potencial significativo para a eficiente remoção de poluentes orgânicos e para a promoção de reações fotocatalíticas em diversas áreas de aplicação.

### 3.4 ÓXIDO DE NIÓBIO

O nióbio (Nb) é encontrado naturalmente na forma de minerais como o pirocloro  $[(\text{Na},\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})]$  e columbita-tantalita  $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6]$ , frequentemente associados a rochas pegmatitas. A metalurgia é responsável pela transformação da maior parte do nióbio produzido em uma liga metálica de ferronióbio (FeNb), composta por 65% de nióbio e 35% de ferro, destinada ao setor siderúrgico. O Brasil detém mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, tornando-se o maior produtor e exportador deste metal precioso (FERNANDES P. JÚNIOR, 2017).

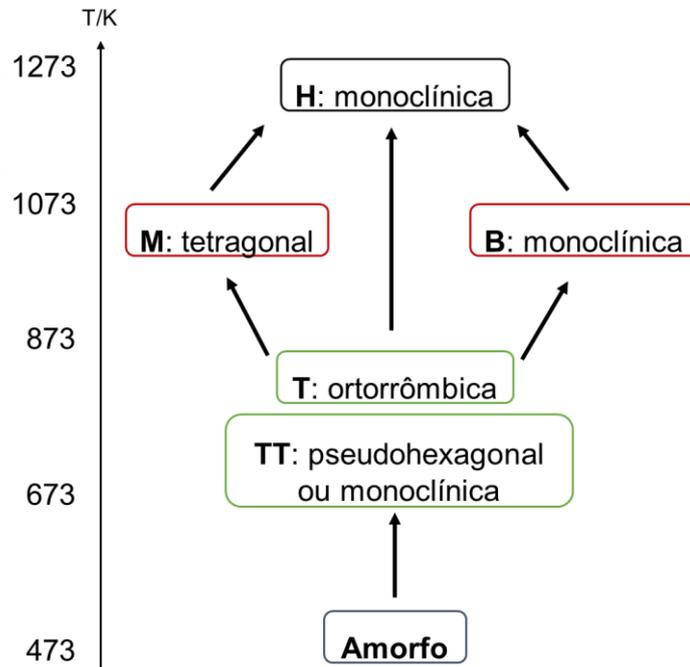
O nióbio exibe seu estado de oxidação mais estável em +5, e um dos óxidos mais conhecidos é o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esse sólido branco é classificado como um semicondutor com *band gap* variando de 3,1 a 4,0 eV, e é notavelmente estável em contato com o ar. Além disso, apresenta características anfotéricas, sendo capaz de se dissolver em ácidos e bases fortes (LOPES *et al.*, 2014). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  também possui propriedades promissoras para aplicações ambientais, como hipoalergenicidade, baixa citotoxicidade e alta estabilidade termodinâmica (DOS SANTOS *et al.*, 2019).

Existem diversas formas polimórficas e fases cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , as quais são consideradas complexas e dependentes dos materiais de partida, pressão e temperatura (PINTO *et al.*, 2017). De acordo com Schafer *et al.*, estes polimorfos são

classificados com base na temperatura na qual se formam a partir do óxido de nióbio amorfo. Eles passam por diferentes fases cristalinas, conforme mostrado na Figura 7, incluindo fases TT (pseudo-hexagonal ou monoclinica) e T (ortorrômbica), que cristalizam em temperaturas baixas, fase M (tetragonal) e B (monoclinica) que cristalizam em temperatura média, e fase H (monoclinica) que cristaliza em alta temperatura. Outros polimorfos de fases monoclinicas foram nomeados conforme à forma das partículas, como N e R que significam a primeira letra de agulhas e prismas, da tradução do alemão (SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966). A fase H é a mais estável termodinamicamente, enquanto a TT é a menos estável. Todos os polimorfos  $Nb_2O_5$  são construídos a partir de octaedros distorcidos ( $NbO_6$ ), cujo grau de distorção depende se os octaedros estão conectados por bordas e/ou cantos (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Diferentes denominações para essas fases cristalinas foram empregadas por outros pesquisadores (PINTO *et al.*, 2017). No entanto, até o momento, a total elucidação de todos os polimorfos do  $Nb_2O_5$  não foi alcançada. Embora algumas aproximações de temperaturas para a formação das fases cristalinas tenham sido sugeridas em trabalhos reportado na literatura é importante notar que essas transições de fase ocorrem de maneira lenta e em temperaturas pouco definidas, e uma vez ocorridas, elas se tornam irreversíveis. Tais fases cristalinas podem ser formadas em diversas temperaturas de síntese, variando desde a temperatura ambiente até acima de 1273 K. Além disso, a confirmação dessas fases pode ser obtida através da Difração de Raios X (DRX).

Figura 7 - Diagrama indicando as diferentes fases cristalinas do óxido de nióbio em função da temperatura de síntese.



Fonte: Baseado em PINTO *et al.*, 2017.

Devido às suas propriedades físicas e químicas, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um material altamente versátil e pode ser aplicado em diversas áreas, tais como células solares (GUO *et al.*, 2018), sensores de gases (PYTLICEK *et al.*, 2019), adsorventes (CAVALCANTI *et al.*, 2013), baterias de íon de lítio (YI *et al.*, 2021), células combustíveis (HIRANO *et al.*, 2023) e fotocatalise, para degradação de corantes (DOS SANTOS *et al.*, 2019). No entanto, para ser utilizado em fotocatalise heterogênea, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deve apresentar propriedades específicas, como uma alta área superficial. Isso torna crucial a síntese de nanoestruturas desse óxido para aprimorar suas propriedades. A literatura relata vários métodos de síntese de nanopartículas de semicondutores, incluindo o método sol-gel (DEVI; REDDY; RAMYA, 2016), precursores poliméricos (WANG *et al.*, 2022), co-precipitação (SU *et al.*, 2021) e o hidrotérmico (ZULFIQAR, 2023).

A produção de nanopartículas por meio do método hidrotérmico consiste na dispersão do óxido de nióbio em uma solução altamente alcalina, que é posteriormente submetida a altas temperaturas e pressão (acima do ponto de ebulição do líquido) em um reator selado. Esse processo permite a formação de pós ou monocristais de elevada pureza e tamanho controlado, tornando-a uma técnica

promissora para a síntese de materiais nanométricos de alta qualidade (FENG; LI, 2017).

O crescimento cristalino em condições hidrotérmicas envolve diversas etapas, destacando-se a nucleação seguida pelo crescimento. A morfologia dos cristais formados em condições hidrotérmicas está intimamente relacionada a parâmetros de crescimento, tais como temperatura, pH, concentrações de reagentes e aditivos. A manipulação dessas variáveis afeta as taxas de nucleação e crescimento, que dependem da supersaturação. A nucleação ocorre quando a solubilidade do soluto excede seu limite na solução, levando a uma condição de supersaturação. Nesse ponto, formam-se aglomerados de cristais que podem crescer até tamanhos macroscópicos. O crescimento subsequente dos cristais envolve a incorporação de unidades de crescimento, que possuem composição semelhante à das entidades cristalinas, mas podem apresentar estruturas iguais ou diferentes. Essas unidades são transportadas da solução para a superfície, onde se fixam e se movem, contribuindo para o aumento do tamanho dos cristais. Esse processo de crescimento pode ser dividido em etapas de transporte, fixação e movimento das unidades na superfície, e fixação em locais de crescimento. A análise detalhada da morfologia do cristal é de extrema importância, pois auxilia na previsão do mecanismo de crescimento do cristal e ajuda a compreender como os fatores externos influenciam sua forma e estrutura (LI; WU; WU, 2015; YANG; PARK, 2019).

No estudo conduzido por Malinger *et al.* acerca da síntese da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , um reator tubular foi empregado, no qual uma mistura de  $\text{TiCl}_4$  com  $\text{NaOH}$  foi introduzida. Os tempos de permanência foram variados entre 10 e 30 minutos, enquanto as temperaturas de reação foram mantidas na faixa de 120 a 220 °C. Estas condições resultaram na formação de partículas pequenas, com tamanhos na faixa de 7 a 13 nm. (MALINGER *et al.*, 2011).

Prado *et al.* sintetizaram óxidos de nióbio nanoestruturados por meio do tratamento hidrotérmico, usando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo como precursor. A modificação durante a síntese, na presença de ácido oxálico ou peróxido de hidrogênio, levou à formação de catalisadores versáteis, com a formação de nanobastões quando tratados com ácido oxálico e nanoesferas na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além disso, observou-se uma modificação na estrutura porosa, juntamente com o aumento da área superficial. Essas alterações em relação ao precursor resultaram em catalisadores com desempenho superior ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na decomposição do corante azul de metileno

(MB), conduzida por meio de reações heterogêneas do tipo Fenton e fotocatalise sob irradiação de luz UV (DO PRADO; OLIVEIRA, 2017).

Santos *et al.* demonstraram a síntese hidrotérmica do niobato de sódio ( $\text{NaNbO}_3$ ) microcristalino em uma única fase, utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial e  $\text{NaOH}$ , a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Diferentes concentrações e proporções molares de  $\text{NaOH}:\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram exploradas. Ao substituir o  $\text{NaOH}$  pelo  $\text{KOH}$  nas mesmas condições, observou-se a dissolução do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  inicial, resultando na formação de sólidos como  $\text{K}_6\text{H}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ou ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Pequenos cristais com comprimentos inferiores a  $1,5\text{ }\mu\text{m}$ , foram obtidos (SANTOS *et al.*, 2002)

Outro método considerado para formação de nanomateriais de óxido de nióbio é o método de oxidação térmica. Lim e colaboradores reportaram a formação de nanofios de óxido de nióbio por meio de tratamento térmico em altas temperaturas, indicando que a temperatura mínima para obtenção dos nanofios com mais de  $10\text{ }\mu\text{m}$  foi de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (LIM; CHOI, 2009). Segundo o estudo de Varghese e colaboradores, foi demonstrado que nanofios de óxido de nióbio, com diâmetro aproximado de  $100\text{ nm}$  e comprimento de  $5\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ , foram produzidos por meio de oxidação térmica a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por cerca de 1 hora (VARGHESE; HAUR; LIM, 2008).

Os óxidos de nióbio, quando associados a outros óxidos de metais, destacam-se em aplicações catalíticas devido à sua alta eficácia. O molibdênio, sendo um elemento de transição altamente versátil, é capaz de assumir diferentes estados de oxidação, tornando-o ideal para diversas reações catalíticas. A combinação desses óxidos facilita a criação de sítios ativos de superfície bem definidos e oferece uma alta área superficial, permitindo um controle preciso da atividade e seletividade em uma ampla gama de reações químicas (CHARY *et al.*, 2001).

### 3.5 ÓXIDOS DE MOLIBDÊNIO

Os óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_x$ ,  $2 \leq x \leq 3$ ) destacam-se como semicondutores promissores e não tóxicos, semelhante ao óxido de nióbio, em aplicações como armazenamento de energia, fotocatalise e células combustíveis. O desempenho do material  $\text{MoO}_x$  é influenciado principalmente por suas composições e estruturas. A presença de lacunas de oxigênio no cristal de  $\text{MoO}_x$  induz variações na condutividade elétrica, permitindo o controle do *band gap* dentro da faixa de  $2,8\text{-}3,6\text{ eV}$  (REN *et al.*, 2018).

Os  $\text{MoO}_x$ , com baixos valores de  $x$  ( $2 \leq x \leq 3$ ) apresentam diferentes fases cristalinas, incluindo  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_2$ , ambos polimorfos construídos a partir do bloco de construção  $\text{MoO}_6$ . O  $\text{MoO}_3$  puro pode ser encontrado nas fases ortorrômbica ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ), monoclinica ( $\beta$ - $\text{MoO}_3$ ) e hexagonal (h- $\text{MoO}_3$ ), sendo as duas primeiras fases estável e metaestável, respectivamente. O  $\text{MoO}_2$ , assim como o  $\text{MoO}_3$ , também possui três formas polimórficas distintas conhecidas como fase hexagonal, tetragonal e monoclinica. Geralmente, o  $\text{MoO}_2$  assume uma estrutura monoclinica, sendo a fase hexagonal consideravelmente instável. Esses óxidos oferecem propriedades interessantes, incluindo a presença de vacâncias de oxigênio, resultando em menor resistência elétrica e maior quantidade de sítios catalíticos ativos. Além disso, o  $\text{MoO}_x$  nanoestruturado apresenta características físico-químicas excepcionais, como baixa estabilidade térmica dinâmica. Essa particularidade torna o material mais adequado para processos operando em condições de alta temperatura e alta energia, característica crucial para aplicações em catalisadores onde a estabilidade é essencial. Adicionalmente, o  $\text{MoO}_x$  nanoestruturado possui uma alta área superficial específica e elevada atividade eletroquímica, atribuídas às suas múltiplas estruturas e disponibilidade de diversos estados de oxidação. (REN *et al.*, 2018).

Visando aprimorar o desempenho de catalisadores, as espécies de  $\text{MoO}_x$  podem ser usadas como dopantes para outros óxidos metálicos. Nesse contexto, a utilização de um suporte eficiente para dispersar partículas de  $\text{MoO}_x$  é crucial para o desenvolvimento de catalisadores com melhor desempenho em termos de atividade e seletividade. Além disso, a temperatura de calcinação desempenha um papel fundamental no controle da fase cristalina e na química de coordenação das espécies de  $\text{MoO}_x$  adsorvidas, bem como na interação entre  $\text{MoO}_x$  e o suporte (SINGH *et al.*, 2022). Suportes como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$ , que possuem propriedades semelhantes ao  $\text{MoO}_x$ , são promissores para aplicações como reação de redução de oxigênio e fotocatalise.

Singh e colaboradores, sintetizaram nanobastões  $\text{MoO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , calcinados a  $500^\circ\text{C}$  que apresentam excelente atividade catalítica no acoplamento oxidativo da benzilamina, alcançando excelente conversão e seletividade para a imina desejada como produto (SINGH *et al.*, 2022). Chary *et al.* conduziram um estudo com uma série de catalisadores  $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , variando a massa de Mo de 2,5% a 15% em peso. Em carregamentos mais altos de Mo em nióbio foi possível identificar a presença de uma fase cristalina de molibdênio. Os estudos de distribuição de tamanho de poros

indicaram uma diminuição no diâmetro médio de poro e no volume de poro com o aumento do percentual de Mo. Os resultados de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR) sugerem a presença de  $\text{Mo}^{5+}$  nos catalisadores reduzidos. Os resultados de redução de temperatura programada (RTP) indicam que a capacidade de redução do  $\text{MoO}_3$  aumenta com o aumento do carregamento de Mo (CHARY *et al.*, 2004). Outros estudos, como de Yamashita e colaboradores, avaliaram a atividade e acidez do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  carregado em suportes e misturado com óxidos de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$ . Tanto os sistemas  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$  quanto  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  apresentaram comportamentos quase idênticos em termos de caracterização e atividade catalítica. A área superficial aumentou, as bandas de difração de raios X e Raman desapareceram e os sítios ácidos de natureza Brønsted e Lewis foram gerados (YAMASHITA *et al.*, 2006).

Feng e colaboradores desenvolveram um compósito de nanobastões ultrafinos de  $\text{MoO}_{3-x}$  com Au por meio de um crescimento uniforme *in situ*. A heterojunção  $\text{MoO}_{3-x}\text{-Au}$  Schottky resultante exibiu um desempenho catalítico significativamente melhorado na oxidação do ciclohexano. A heterojunção Schottky é uma interface formada entre dois materiais semicondutores de diferentes tipos de condutividade, geralmente um metal e um semicondutor, que resulta em um desequilíbrio na distribuição de cargas na interface. Dentre vários materiais, como óxidos, estruturas orgânicas e materiais mesoporosos, a fase cristalina hexagonal do trióxido de molibdênio destaca-se, por sua notável capacidade de utilização da luz como um semicondutor indireto do tipo n, com um *band gap* variando entre 2,7 e 3,4 eV. Os autores discutem que a heterojunção facilitou a transferência de elétrons fotogerados do  $\text{MoO}_{3-x}$  para as nanopartículas de Au sob iluminação, diminuindo o *band gap* quando comparado com o  $\text{MoO}_{3-x}$  e enriquecendo o processo fotocatalítico (FENG *et al.*, 2023).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram: hidróxido de sódio 97% (NaOH) – Neon, polivinilpirrolidona (PVP) - Sigma-Aldrich, etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) - Biotec, ácido clorídrico 37% (HCl) - Neon, molibdato de amônio 81% ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) - Reagen, hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) - Synth, hidróxido de potássio 85% (KOH) - Neon, alaranjado de metila (Neon Comercial Ltda.), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) - Neon e Needs, óxido de nióbio hidratado (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O) comercial (HY-340) disponibilizado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), hidróxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) comercial (P25) cedido pela empresa Evonik.

Os equipamentos necessários para a realização dos ensaios foram:

- Reator de vidro encamisado, lâmpada UVA JYX-8860 de LED CREE de 393 nm, banho termostaticado (MICROQUÍMICA), bomba de circulação (Sunsun JP-022), agitador magnético (IKA), centrífuga (DAIKI), balança analítica (SHIMADZU).

### 4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

O óxido de nióbio nanoestruturado foi sintetizado no Laboratório de Síntese de Compostos Orgânicos e Luminescentes (LSinCOL), da UTFPR, através de um processo hidrotérmico, no qual foram adicionados em um reator de teflon 3 g de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e 100 mL de uma solução de NaOH 9 mol L<sup>-1</sup>. O reator foi então inserido em uma estufa e mantido a uma temperatura de 140 °C por 24 horas. Após o término da reação, o reator foi resfriado e somente então aberto, após atingir a temperatura ambiente. O sólido branco formado foi decantado e submetido a lavagens sucessivas. Inicialmente, foi lavado com uma solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> até atingir pH inferior a 3. Em seguida, várias lavagens com água deionizada foram realizadas até atingir pH neutro. Durante todo o processo o sólido foi separado por decantação. Finalmente o material foi seco em estufa a uma temperatura de 90 °C por cerca de 6 horas. O material foi nomeado como NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Com a finalidade de aprimorar as propriedades dos materiais e aumentar a eficiência fotocatalítica, procedeu-se com a dopagem de molibdênio nos nanomateriais de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e do NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado. A metodologia adotada baseou-se no trabalho de Esfahani e colaboradores (ALIPOUR MOGHADAM

ESFAHANI *et al.*, 2017), sendo inicialmente misturado 150 mg do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 3 mg de PVP. Essa mistura foi então adicionada a uma solução de 100 mL água:etanol (70:30) contida em um balão de fundo redondo. A mistura foi dispersa em banho ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi mantida em agitação por mais 4 horas. Após, foram adicionados 218 mg de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> sendo o pH ajustado para 9 com NH<sub>4</sub>OH. A mistura foi novamente dispersa em ultrassom por 2 horas. Em seguida, o pH foi novamente verificado e ajustado para 9 com NH<sub>4</sub>OH, e a mistura foi agitada durante toda noite. Por fim, a solução foi evaporada, resultando na obtenção dos sólidos denominados Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo, para o material de partida Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, e NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo, para o material de partida sintetizado NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

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

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para obter informações sobre a morfologia dos materiais. Para as análises utilizou-se um microscópio eletrônico da marca ZEISS, modelo EVO MA15, pertencente ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR. As amostras, na forma de pó, foram fixadas em uma fita adesiva dupla face de carbono que foi colada sobre o suporte de amostras, eliminando a necessidade de metalização.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em um instrumento JEOL-JEM-1011, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras foram preparadas através de uma dispersão em álcool isopropílico. Posteriormente, uma gota da dispersão foi aplicada em uma grade de cobre revestida com carbono e deixado em repouso para secar.

#### 4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Com o propósito identificar as fases cristalinas presente nos materiais, as análises de difração de raios X foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC em um difratômetro D2 PHASER equipado com radiação de cobre (tubo selado), filtro de níquel e detector LYNXEYE. O difratograma

foi registrado com varredura angular  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  na geometria de Bragg Brentano com passo de  $0,04^\circ$  e tempo de 1 s.

#### **4.3.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)**

A área superficial específica foi determinada através do método de adsorção/dessorção de nitrogênio na temperatura de 77,3 K. Essa análise foi conduzida utilizando o equipamento Quantachrome NovaWin, localizado no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI) do Departamento de Química da UFSC. Antes da análise, cada amostra foi degasada a  $150^\circ\text{C}$  durante 2 horas para remover a umidade residual e substâncias voláteis que pudessem estar adsorvidas na superfície do material.

A área superficial e o volume de poros dos materiais foram determinados por meio de cálculos baseados nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando os métodos propostos por Brunauer, Emmett, Teller (BET) e Barret, Joyner e Hallenda (BJH). Os cálculos foram realizados pelo próprio software do equipamento.

#### **4.3.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)**

Com o propósito de identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas pela Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e submetidas às medidas utilizando o equipamento da Bruker Optics, modelo Alpha.

#### **4.3.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)**

A fim de identificar a presença de radicais livres decorrentes das análises de fotodegradação e, assim, determinar a ocorrência da degradação do corante, realizou-se uma análise de EPR nos catalisadores após 60 minutos de reação. Após a conclusão da reação o fotocatalisador foi recuperado por centrifugação e seco em estufa. A medição foi realizada no equipamento Bruker, com torre de controle EMX micro e Ponte EMX premium X, interfaceado pelo Software Xenon.

O EPR é uma técnica baseada no efeito Zeeman, que surge quando os níveis eletrônicos de energia de uma amostra são separados por um campo magnético ( $B_0$ ). Para elétrons livres, o número de spin é  $s=1/2$ , e seu momento magnético pode se

alinhar paralelamente ou antiparalelamente ao campo magnético, resultando em diferentes energias, conforme mostrado na Equação 10.

$$\Delta E = m_s g \mu_B B_0 \quad (\text{Equação 10})$$

Onde  $g$  é o fator  $g$  (2,0023 para elétrons livres) e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr ( $9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$  em unidades SI). A diferença de energia na presença do campo magnético é conhecida como condição de ressonância EPR e é fornecida pela Equação 11.

$$\Delta E = g \mu_B B_0 \quad (\text{Equação 11})$$

Para elétrons ligados, o fator  $g$  é sensível à natureza do centro paramagnético. Através do acoplamento spin-órbita, o fator  $g$  torna-se um tensor de segunda ordem, com três componentes principais ao longo dos eixos principais ( $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$ ). As condições de ressonância são então representadas pela Equação 12, levando em consideração os componentes do campo magnético ao longo desses eixos.

$$\Delta E = \mu_B (g_x B_x + g_y B_y + g_z B_z) \quad (\text{Equação 12})$$

Além do efeito Zeeman, é necessário considerar a interação hiperfina entre o momento magnético do elétron e o momento de dipolo magnético dos núcleos do centro paramagnético e átomos circundantes (I). A interação influencia a condição de ressonância e leva à divisão das linhas EPR em várias linhas.

Os experimentos de EPR são realizados em diferentes frequências ressonantes, sendo a banda X (frequência de ressonância de aproximadamente 9,75 GHz) a mais comum. O campo magnético é variado para varrer a região de interesse, e o espectro é medido como a primeira derivada dos espectros de absorção, permitindo a determinação do número de spins na amostra (Equação 13).

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B_0 \quad (\text{Equação 13})$$

Onde,  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) (AL-MADANAT *et al.*, 2021b)

#### 4.3.7 Espectroscopia de reflectância difusa (ERD)

A determinação dos valores de *band gap* dos materiais foi realizada por meio de filmes contendo os fotocatalisadores. Esses filmes foram preparados a partir de uma dispersão contendo 0,2 mg mL<sup>-1</sup> do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A dispersão foi depositada sobre um substrato de quartzo a fim de cobrir toda a superfície. A solução foi seca em estufa e o filme formado foi submetido a análise no espectrofotômetro UV-Vis Ocean Optics DH-2000. No caso das medidas de *band gap* do TiO<sub>2</sub>, a dispersão foi preparada com 0,2 mg mL<sup>-1</sup> do semicondutor em H<sub>2</sub>O destilada.

O cálculo para determinar a energia do *band gap* ( $E_g$ ) baseou-se na Equação de Tauc, formulada em 1968 (Equação 14).

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Equação 14})$$

Onde,  $\alpha$  representa o coeficiente de absorção,  $h$  é constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente,  $A$  é a constante de proporcionalidade determinada pelo índice de refração das massas efetivas do elétron e buraco. O parâmetro  $\gamma$  indica a natureza da transição eletrônica sendo  $\gamma = 2$  para transição direta permitida e  $\gamma = \frac{1}{2}$  para transição indireta permitida.

Uma vez que a equação de Tauc é destinada a dados de absorção, foi necessário adaptá-la para leitura de reflectância. Para isso, utilizou-se a adaptação de Kubelka–Munk para os cálculos (Equação 15).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)}{2R_\infty} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde,  $R_\infty$  representa a reflectância de uma amostra infinitamente espessa,  $K$  é o coeficiente de absorção, e  $S$  denota o coeficiente de espalhamento. Assim, para a adaptação da equação de Tauc,  $\alpha$  é substituído por  $F(R_\infty)$ , resultando na Equação X:

$$(F(R_\infty)h\nu)^\gamma = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Equação 16})$$

A criação de um gráfico, no qual é plotado  $(F(R_\infty)h\nu)^\gamma$  versus  $E_g$ , com  $\gamma$  sendo igual a 2 ou  $\frac{1}{2}$ , o ponto de interseção do eixo x da reta tangente resultante do ajuste

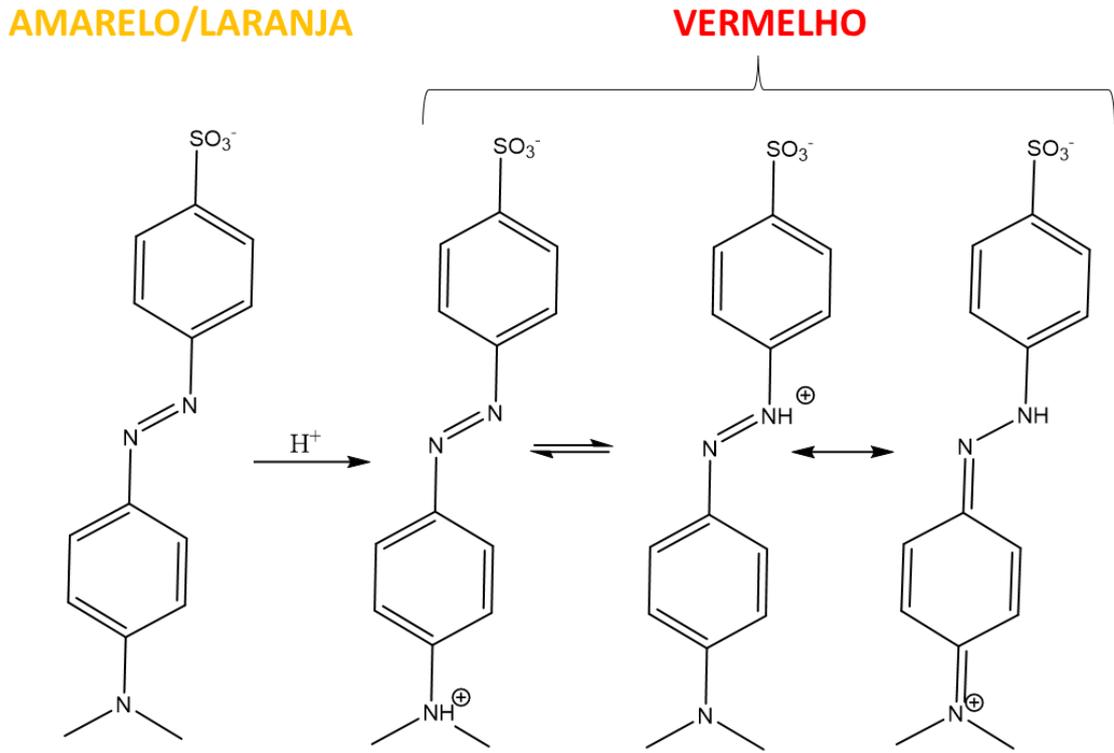
linear fornece uma estimativa do *band gap* do material (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018; ZANATTA, 2019).

#### 4.4 FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA

Para determinar a concentração ideal de corante a ser empregado nos ensaios de fotodegradação, foi conduzido um estudo preliminar sobre o limite de concentração que atende a Lei de Beer-Lambert (Equação 1). Para este estudo, foram preparadas soluções contendo alaranjado de metila em concentrações variando de 0 a 50 mg L<sup>-1</sup>. As medidas de absorvância foram realizadas nos comprimentos de onda de máxima absorção do corante utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Ocean Optics DH-2000. As medições foram efetuadas em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Para avaliar a concentração ótima, um gráfico de absorvância em função da concentração (mg L<sup>-1</sup>) foi construído. A partir desse gráfico, foi selecionada a concentração que apresentou o maior valor dentro do limite de linearidade, indicando que a Lei de Beer-Lambert é válida. Isso permitiu a definição da concentração otimizada para a realização dos ensaios de fotodegradação.

O alaranjado de metila atua como um indicador ácido-base, exibindo diferentes colorações conforme seu estado de ionização. Em sua forma não protonada, ele apresenta uma tonalidade amarela/laranja, quando na forma protonada, sua coloração é vermelha. Essa última forma varia conforme a localização do próton e a carga positiva associada (HE; SUN; ZHANG, 2016), como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Representação estrutural das moléculas de alaranjado de metila em sua forma não protonada (amarelo/laranja) e protonada (vermelho).



Fonte: (BOCARDI; GIONA, 2022)

Devido essa capacidade do corante de variar sua coloração em solução, dependendo do pH do meio, os estudos de linearidade foram conduzidos em dois contextos: meio ácido (pH 2,5), onde a solução exibe coloração vermelha e apresenta uma banda característica em 505 nm; e em meio neutro/básico (pH>7,0) onde a solução adquire coloração amarela e exibe uma banda característica em 463 nm.

#### 4.4.1 Curvas de calibração

Com o propósito de estabelecer uma relação quantitativa entre a absorvância e concentração do analito, visando monitorar as concentrações das amostras coletadas durante os ensaios de fotodegradação do corante, realizou-se a construção de curvas de calibração. Essas curvas foram elaboradas empregando-se soluções aquosas contendo concentrações conhecidas de cada corante em pH ácido, neutro e básico.

As curvas de calibração foram preparadas a partir de uma solução estoque de alaranjado de metila de concentração 10 mg L<sup>-1</sup> sendo realizadas diluições do corante abrangendo a faixa de concentração de 0 a 10 mg L<sup>-1</sup>. As concentrações das

soluções resultantes foram determinadas através da utilização de um espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) através de uma varredura espectral de 200 a 600 nm.

#### 4.4.2 Estudos de fotodegradação

Para conduzir os estudos de fotodegradação, um reator fotocatalítico foi montado, conforme representado na Figura 9. Nele, foi introduzido 100 mL de uma solução aquosa do corante alaranjado de metila na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . A essa solução adicionou-se uma quantidade de  $1 \text{ g L}^{-1}$  dos fotocatalisadores ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). A mistura foi então mantida sob agitação, sem exposição à luz, por um período de 30 min. Esse procedimento visou avaliar possíveis resultados de adsorção da molécula do corante pelo catalisador. Ao término desse período foi adicionado uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% sendo a fotodegradação do alaranjado de metila avaliada pelo período de 60 minutos. Os testes de fotocatalise foram realizados variando os pHs, entre ácido (pH 2,5), neutro (pH 7,0) e básico (pH 10). Para o ajuste de pH, foram empregadas soluções de HCl  $2 \text{ mol L}^{-1}$  e de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 9 - Representação esquemática do sistema fotocatalítico de bancada empregado na reação de decomposição do alaranjado de metila.

Lâmpada UVA de LED ( $\lambda = 393 \text{ nm}$ )

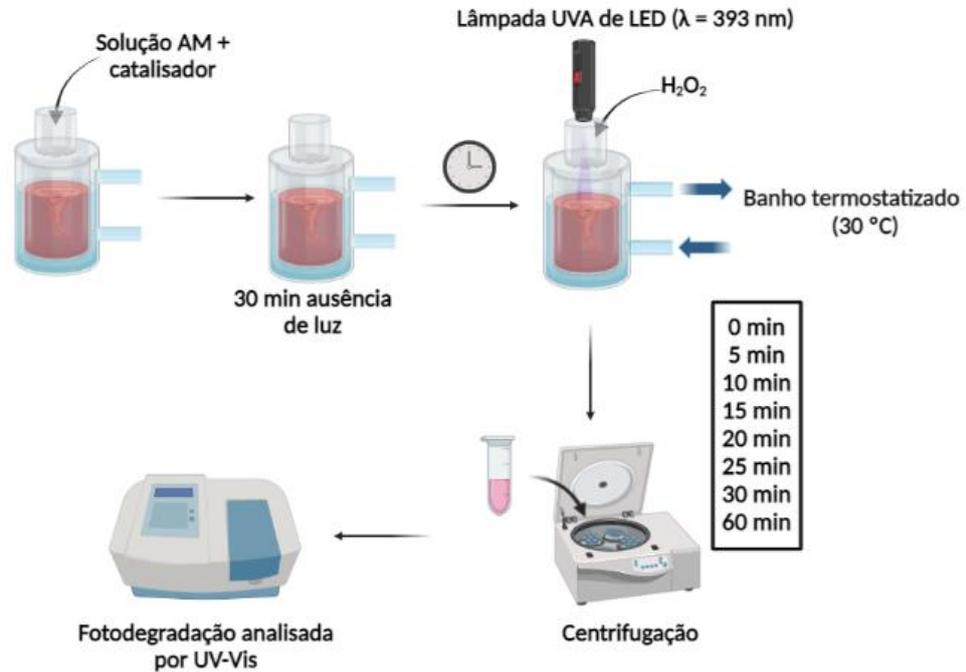


Fonte: elaborada pela autora.

O sistema fotocatalítico empregado consiste em um reator de vidro encamisado, conectado a um banho termostaticado que mantém a temperatura constante de 30 °C no sistema. Uma bomba de circulação de ar foi acoplada ao reator para avaliar a eficácia em fornecer oxigênio à solução. O reator foi revestido com papel alumínio, garantindo que não tivesse interferência de qualquer luz externa ao sistema, maximizando a incidência da radiação na solução. O processo de fotodegradação do corante alaranjado de metila foi monitorado ao longo de 60 minutos, sendo iniciado a partir da adição de peróxido de hidrogênio à solução. Após a coleta da amostra no tempo zero, uma lanterna LED UV foi ligada e mantida acesa durante toda reação. Para evitar qualquer variação na intensidade da luz, a lanterna permaneceu conectada a um carregador durante todo o processo. Ao longo da análise, o sistema foi mantido sob agitação magnética, e alíquotas de 3 mL foram retiradas com auxílio de uma seringa, no intervalo de 0 a 60 min. Nos primeiros 30 minutos, as alíquotas foram coletadas a cada 5 minutos; após esse período, uma alíquota foi coletada no tempo de 60 minutos. Após cada coleta, as amostras foram centrifugadas, separando o sobrenadante do fotocatalisador e então armazenadas em uma caixa protegida da luz para posterior análise em um espectrofotômetro UV-vis. As leituras foram realizadas nas mesmas condições aplicadas nas curvas de calibração.

O esquema ilustrado na Figura 10, representa a metodologia adotada para fotodegradação do corante alaranjado de metila.

Figura 10. Representação esquemática da metodologia utilizada para fotodegradação do corante alaranjado de metila.



Fonte: elaborada pela autora.

Os testes de fotodegradação do corante alaranjado de metila empregados nesta pesquisa envolveram uma série de estudos preliminares, realizados com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial (HY-340), que estão detalhados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros reacionais utilizados no estudo da fotodegradação do alaranjado de metila em diferentes condições. Condições reacionais: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L<sup>-1</sup>.

TESTE	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ / mg	$\text{H}_2\text{O}_2$ / mL	$\text{O}_2$	Lâmpada 393 nm	pH
1	0	1	Sem	Ligada	2,5
2	100	1	Sem	Desligada	2,5
3	100	0	Sem	Ligada	2,5
4	100	1	Sem	Ligada	2,5
5	100	1	Com	Ligada	2,5
6	100	1	Sem	Ligada	10,0
7	100	1	Sem	Ligada	7,0

Fonte: elaborada pela autora.

No estudo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , avaliou-se o desempenho de duas diferentes marcas do reagente: Neon e Needs 10 volumes, sendo essa última comercializada em farmácia como antisséptico. O estudo com  $\text{O}_2$  envolveu a análise da eficiência da degradação

do corante em relação à presença ou ausência do borbulhamento de oxigênio atmosférico na solução.

Para a melhor condição de estudo, os três fotocatalisadores sintetizados neste trabalho (NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo) foram testados frente a reação de fotodegradação do corante de alaranjado de metila. Além disso, a fim de estabelecer parâmetros de comparação, também foi testado o semicondutor de referência, TiO<sub>2</sub> comercial (P25), e o nanotubo de TiO<sub>2</sub> desenvolvido anteriormente pela pesquisadora Fernanda Uczay durante seu doutorado.

A eficiência da degradação do corante foi determinada através da Equação 16:

$$\% \text{ Degradação} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 16})$$

onde C<sub>0</sub> e C<sub>t</sub> são a concentração inicial e final do corante AM, respectivamente. Foi considerado como concentração inicial a solução de 10 mg L<sup>-1</sup> do corante antes de adicionar os fotocatalisadores.

Com a finalidade de investigar a eficácia da reutilização dos catalisadores, conduziu-se um estudo nas condições otimizadas para a reação de fotodegradação do alaranjado de metila, que demonstrou uma melhor resposta de degradação. Para isso, procedeu-se à recuperação dos fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do meio reacional mediante centrifugação. O sólido recuperado foi então submetido a um ciclo de recuperação, no qual uma nova solução do corante foi adicionada ao material. Este ciclo foi repetido por três vezes, visando avaliar a reutilização e a estabilidade dos fotocatalisadores ao longo das repetições do processo.

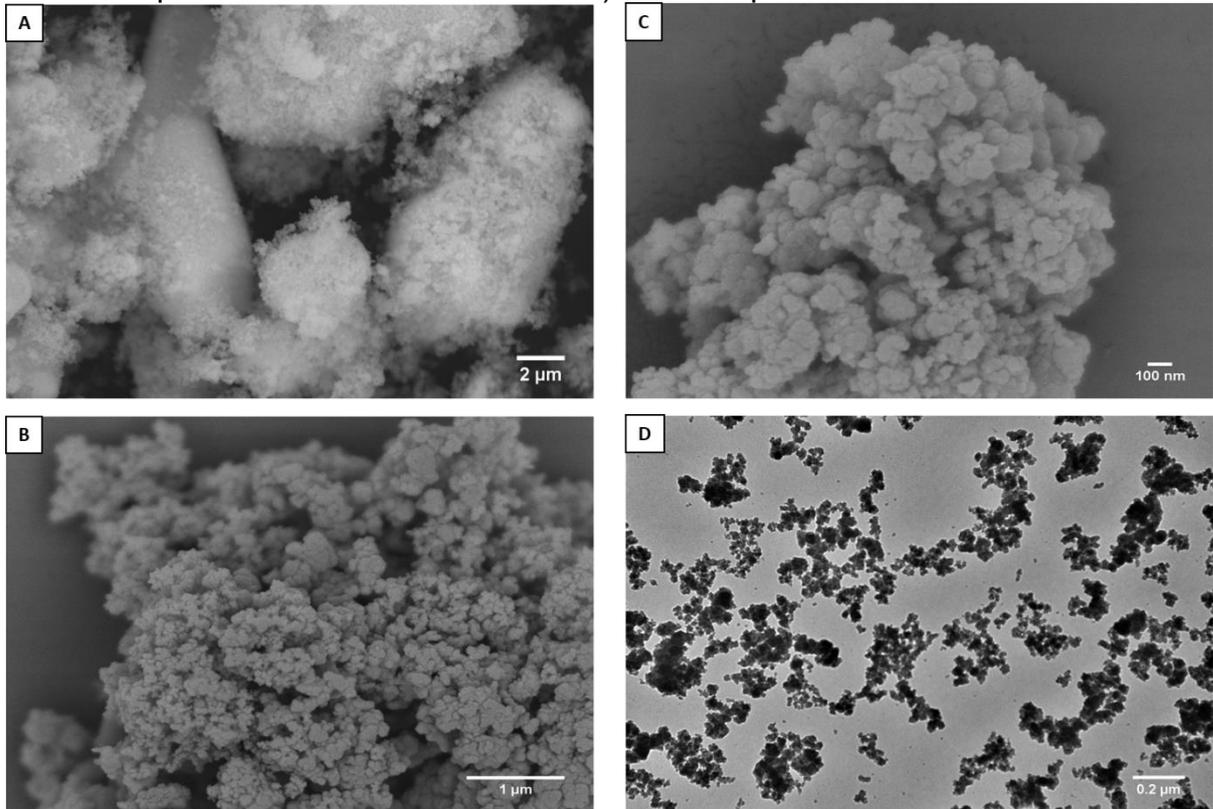
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

A análise estrutural e morfológica dos fotocatalisadores, compostos por óxido de nióbio, desempenha um papel crucial na compreensão das propriedades e seu desempenho na degradação do alaranjado de metila. Os materiais empregados para esse estudo foram o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , além do  $\text{TiO}_2$  comercial (P25) e os nanotubos de titânio sintetizado (NT- $\text{TiO}_2$ ). Inicialmente, avaliou as propriedades físico-químicas e a estrutura e morfologia dos materiais empregando várias técnicas, incluindo microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, análise de absorção e dessorção de nitrogênio, espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica e espectroscopia de Reflectância Difusa.

As micrografias obtidas por MEV do óxido de nióbio comercial estão apresentadas na Figura 11. Na Figura 11a, a presença de aglomerados de nanopartículas do material é notável. Ampliando a visualização para a superfície do catalisador (Figura 11b), é possível verificar a presença de uma estrutura porosa. Na imagem da Figura 11c é possível identificar nanopartículas com um diâmetro médio de 200 nm que são formadas por unidades ainda menores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , cujo tamanho foi confirmado por MET (Figura 11d), cujo diâmetro médio foi de 20 nm.

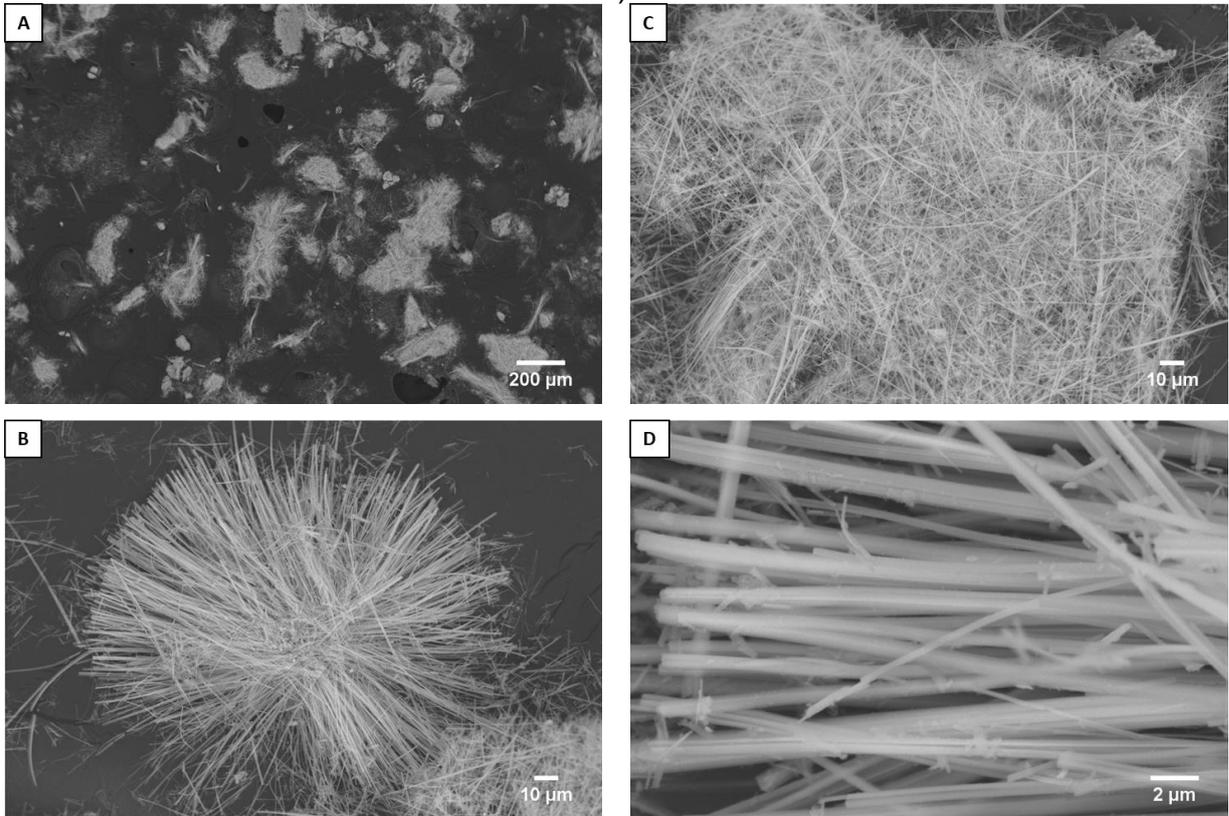
Figura 11 - Imagens de Microscopia do semicondutor  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial: a, b e c) Microscopia Eletrônica de Varredura e d) Microscopia Eletrônica de Transmissão.



Fonte: elaborada pela autora.

Referente ao material  $\text{NT-Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado, as micrografias correspondentes estão apresentadas na Figura 12. Na Figura 12a é possível observar um emaranhado de fios não uniformes e notavelmente longos, com dimensões da ordem dos micrômetros. Ao empregar o software Image J foi possível determinar o diâmetro médio dos fios, que medem aproximadamente 600 nm. Através das análises de microscopia, fica claramente demonstrado que o método adotado para sintetizar os materiais de óxido de nióbio se revelou altamente eficaz na produção de fios.

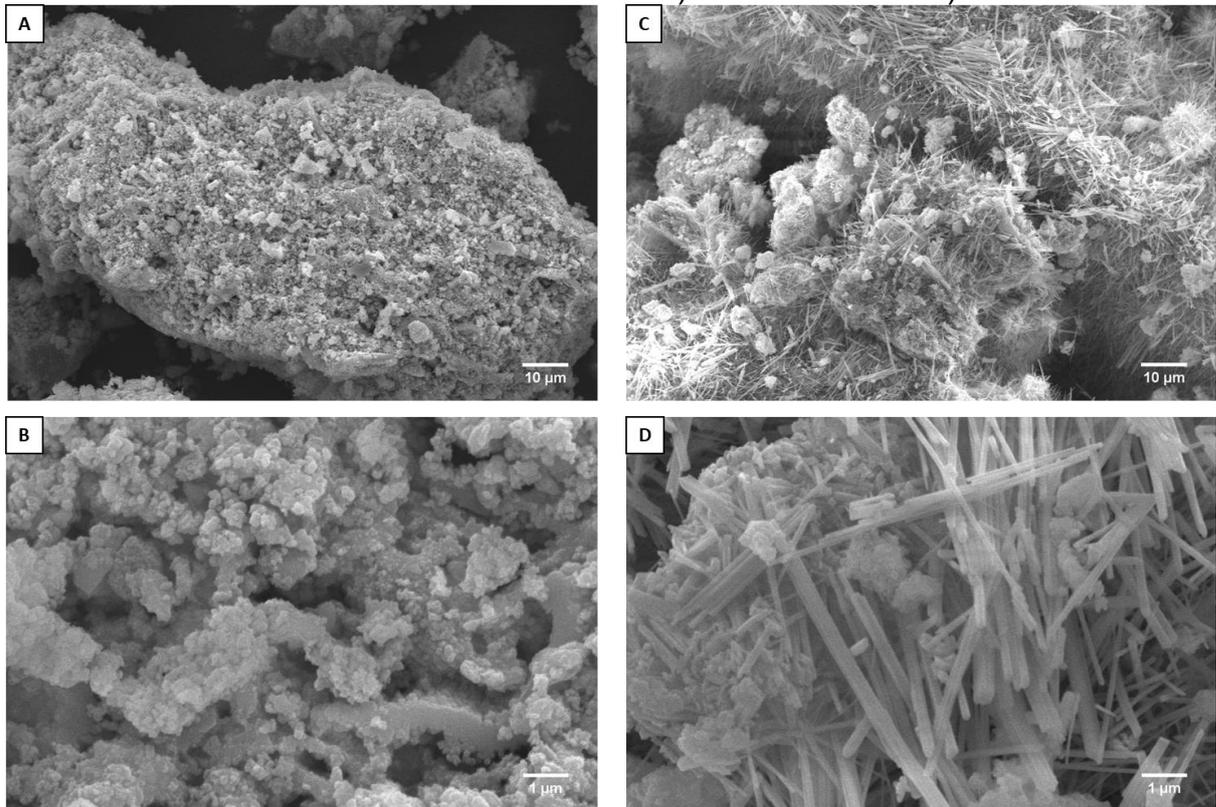
Figura 12 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do semiconductor NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado por metodologia hidrotérmica com magnificação de a) 100x, b), c) 1.000x e d) 10.000x.



Fonte: elaborada pela autora.

Os materiais resultantes da síntese com molibdato de amônio também foram analisados por MEV, cujas imagens são apresentadas na Figura 13. A morfologia da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , (Figuras 13a e 13b), revela uma combinação de partículas de pequenas dimensões, comparáveis àquelas observadas no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, juntamente com aglomerados de uma morfologia ligeiramente distinta. Essa divergência sugere alterações na composição da amostra, podendo estar relacionadas a inserção do molibdênio. Em relação ao material NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , (Figuras 13c e 13d), também é possível constatar uma modificação significativa na morfologia. Anteriormente caracterizado por uma configuração composta exclusivamente de fios, o material agora apresenta a formação de partículas aglomeradas, indicando um processo de transformação morfológica.

Figura 13 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais de óxido de nióbio modificado com molibdênio: a e b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  e c e d)  $\text{NT-Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$



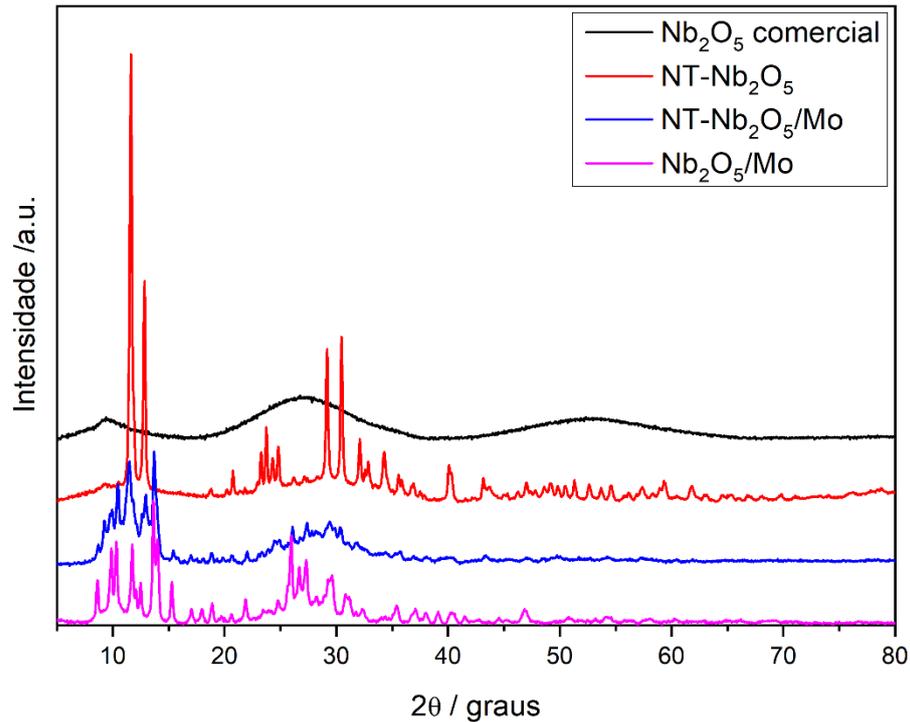
Fonte: elaborada pela autora.

Com o objetivo de analisar as estruturas cristalinas dos materiais nanoestruturados originados do óxido de nióbio, foram realizadas as análises de difração de raios X. A Figura 14 exibe difratogramas das amostras do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial,  $\text{NT-Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado e os materiais modificados com molibdênio  $\text{NT-Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ . Utilizando a base de dados da ICDD (International Centre for Diffraction Data) analisadas no software X'Pert HighScore e de outras fontes científicas, foi possível identificar a estrutura cristalográfica dos materiais. No difratograma do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, dois picos de largura considerável foram identificados, correspondendo à natureza amorfa do material. Esses picos surgem em aproximadamente  $27,5^\circ$  e  $52,3^\circ$ , correspondendo às estruturas tetraédricas de  $\text{NbO}_4$  e octaédricas de  $\text{NbO}_6$ . (TAO *et al.*, 2019)

Para o material sintetizado,  $\text{NT-Nb}_2\text{O}_5$ , foi possível observar picos que correspondem principalmente a fase monoclinica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ICDD: 00-027-1311) apresentando sinais característicos em  $2\theta = 12,8^\circ$ ,  $23,7^\circ$ ,  $24,8^\circ$  e  $32,0^\circ$ , consistentes com a fase TT (monoclinica) reportada na literatura para materiais que cristalizam em baixas temperaturas. Uma segunda fase monoclinica, também se mostrou relevante

quanto a compatibilidade de sinais (ICDD: 00-026-0885) principalmente para os picos em aproximadamente  $30,5^\circ$  e  $29,1^\circ$ . Outras referências possíveis correspondentes foi da fase tetragonal do  $\text{NbO}_2$  (ICDD: 00-017-0717), onde o pico de maior intensidade aparece em  $2\theta = 32,6^\circ$ .

Figura 14 - Difratoogramas de raios X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial (linha preta), NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado (linha vermelha), NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  (linha azul) e NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  (linha rosa).



Fonte: elaborada pela autora.

As fases associadas ao NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  apresentam picos compatíveis as estruturas do NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , porém com intensidade reduzida, provavelmente devido à inserção de molibdênio que está presente na forma de  $\text{MoO}_3$  (ICDD: 00-021-0569), com estrutura hexagonal e apresenta um pico intenso em  $9,87^\circ$ . Além disso, o molibdato de amônio utilizado na reação também foi identificado a partir dos picos em  $13,6^\circ$  (ICDD: 00-027-1013). Os picos relativos ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  mostram fases monoclinicas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ICDD: 00-020-0804), as mesmas fases de  $\text{MoO}_3$  e molibdato de amônio encontrados para NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , além da fase monoclinica de  $\text{MoO}_2$  (ICDD: 01-078-1073) com um pico mais intenso em  $25,94^\circ$  e os demais com menor intensidade.

A menor intensidade das difrações apresentadas para os materiais de molibdênio é explicada pela morfologia das partículas, que formaram aglomerados após as sínteses, interferindo na cristalinidade das amostras.

Os resultados de área superficial e o volume de poros obtidos estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de área superficial e volume de poros dos fotocatalisadores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial / <math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math></b>	<b>Volume poros / <math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math></b>
<b><math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math> comercial</b>	123,7	0,074
<b>NT-<math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	12,1	0,025
<b><math>\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}</math></b>	3,3	0,0050
<b>NT-<math>\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}</math></b>	0,5	0,0015

Fonte: elaborada pela autora.

Ao comparar os materiais sintetizados com o óxido de nióbio comercial, observou-se uma diminuição nos valores tanto da área superficial quanto do volume de poros. Essa alteração na área superficial pode impactar diretamente a atividade e seletividade catalítica dos materiais, já o volume de poros tem influência na disponibilidade de sítios ativos.

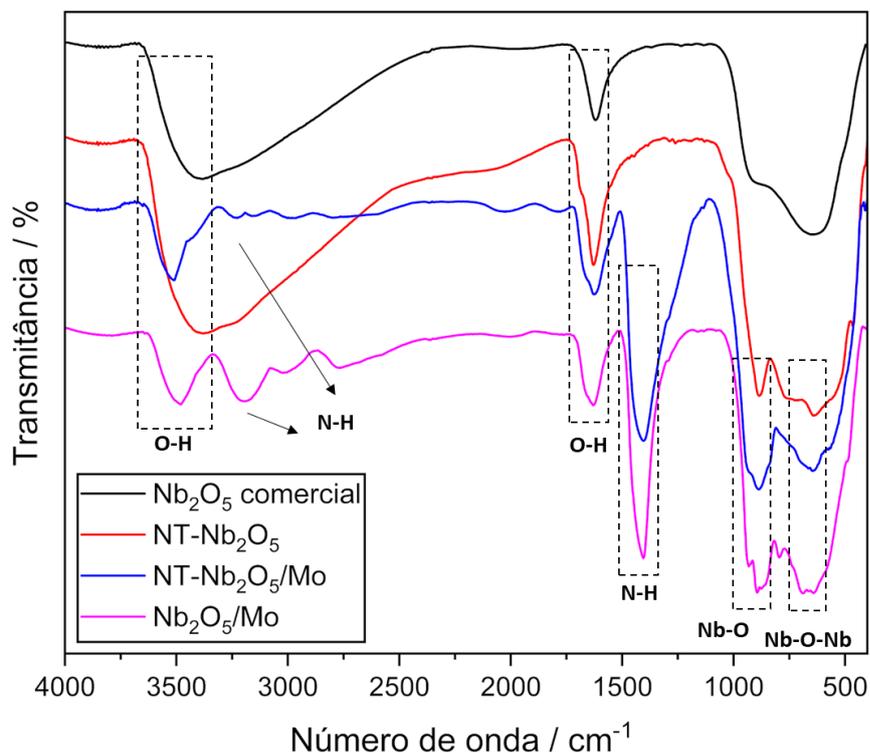
Vale ressaltar que a área superficial está diretamente ligada ao tamanho das partículas. Dessa forma, a considerável diminuição da área superficial após o processo de síntese hidrotérmica está de acordo com as observações feitas nas imagens de microscopia. Enquanto o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial é constituído por nanopartículas com um diâmetro médio de 20 nm, o material NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado revelou a presença de fios com diâmetro médio de 200 nm e um comprimento na ordem de micrômetros. Essas diferenças de morfologia são coerentes com a redução da área superficial, uma vez que os fios possuem uma maior proporção de volume em relação à sua superfície em comparação com as nanopartículas. Portanto, os resultados de área superficial corroboram com aqueles observados nas imagens de microscopia, validando a transformação morfológica causada pela síntese hidrotérmica.

Tanto o material  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  quanto o NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  apresentaram valores de área superficial ainda menores, quando comparados com seus  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de partida. A

inserção de óxidos metálicos, como o óxido de molibdênio, pode afetar significativamente a morfologia e a estrutura do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A formação de uma fase dopada na estrutura dos fotocatalisadores pode ocupar espaços na matriz cristalina desses materiais, aglomerar-se ou até mesmo cobrir parte da superfície, o que acarreta na diminuição da área superficial. Além disso, a incorporação de óxidos metálicos frequentemente resulta em partículas de maiores dimensões na superfície do suporte, diminuindo a relação entre área superficial e volume. Outro aspecto a considerar é quando as partículas dos óxidos metálicos dopantes excedem as dimensões dos poros do material, podendo ocupá-los e, conseqüentemente, reduzir a área superficial disponível.

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para identificar as bandas correspondentes às vibrações moleculares das ligações presentes nos materiais em estudo. Os espectros vibracionais na região do infravermelho estão representados na Figura 15.

Figura 15 - Espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial (linha preta), NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sintetizado (linha vermelha), NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  (linha azul) e NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  (linha rosa).



Fonte: elaborada pela autora.

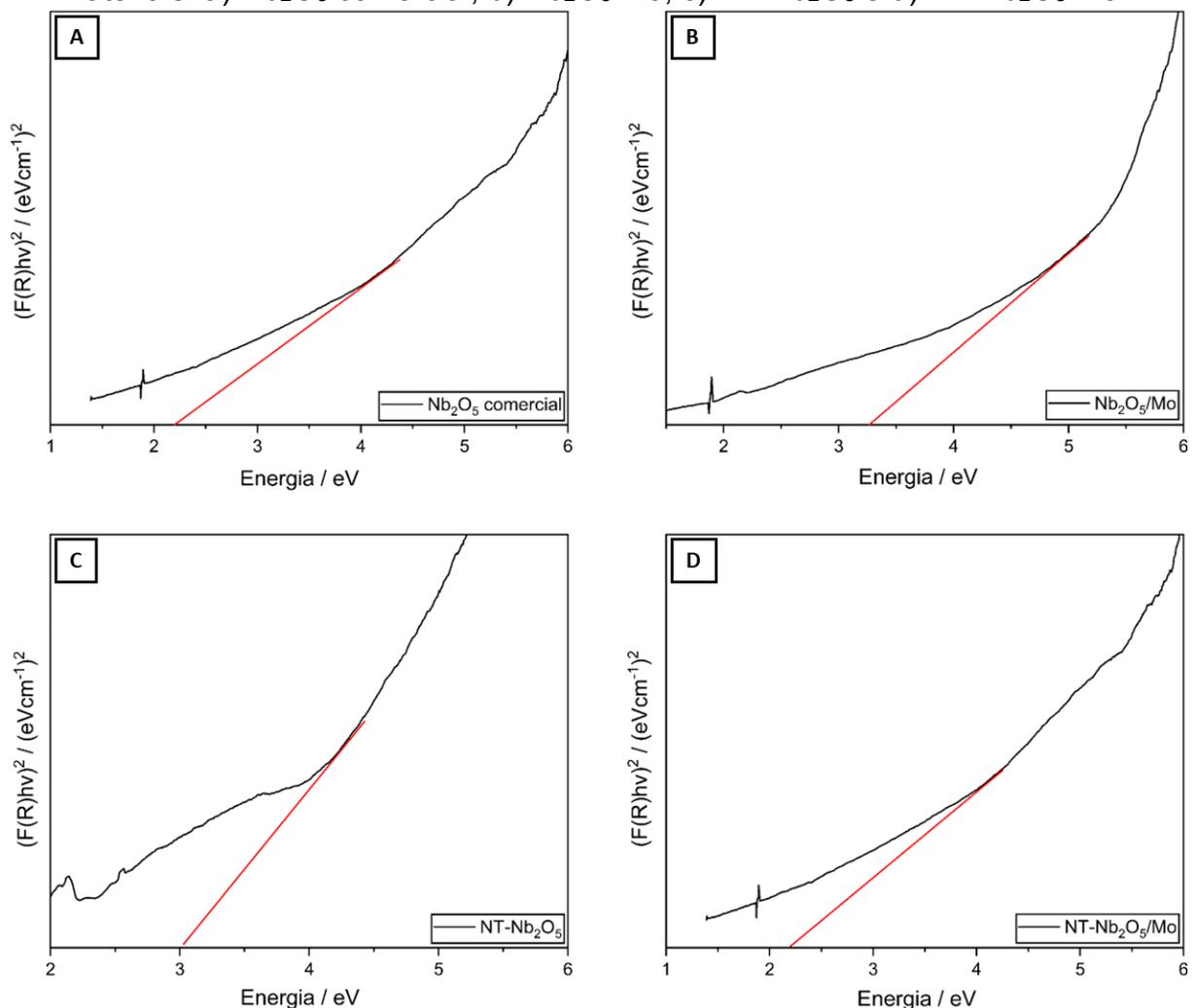
Na faixa espectral compreendida entre 3250 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , assim como em torno de 1628  $\text{cm}^{-1}$ , são identificadas bandas características em todas as amostras, devido às vibrações de flexão e alongamento das ligações O-H da água que faz parte da estrutura do fotocatalisador (TAHMASEBI; KHALILDASHTI, 2020). A banda em torno de 3190  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento do grupo N-H (CHEN *et al.*, 2011). A uma região próxima a 900  $\text{cm}^{-1}$  no óxido de nióbio comercial, que se intensifica nas demais amostras a 883  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento Nb-O. Em 640  $\text{cm}^{-1}$ , uma banda característica indica a vibração angular Nb-O-Nb (DOS SANTOS *et al.*, 2019). Em torno de 1404  $\text{cm}^{-1}$ , bandas intensas são observadas, referentes às vibrações de estiramento das ligações N—H provenientes do íon amônio  $[\text{NH}_4]^+$  presente no molibdato de amônio utilizado na síntese das amostras NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo indicando que como o material não foi submetido à calcinação após a síntese, o íon amônio permanece presente nessas amostras (ZHANG *et al.*, 2021). Quanto a confirmação do molibdênio, esse pode ser identificado devido as bandas sutis em 931 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , acompanhadas de um ombro em 586  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas podem ser atribuídas ao modo de vibração terminal de alongamento Mo=O, à vibração de alongamento do oxigênio na ligação Mo-O-Mo e à vibração de flexão do oxigênio ligado a três átomos de Mo (TAHMASEBI; KHALILDASHTI, 2020).

A espectroscopia de reflectância difusa dos materiais em estudo foi realizada conforme descrito na seção 4.2.6. Os valores de *band gap* foram estimados a partir dos espectros de UV-vis e os gráficos de Tauc gerados, apresentados na Figura 16. Os resultados obtidos para os filmes dos materiais foram os seguintes: 2,72 eV para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, 3,26 eV para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo, 3,02 eV para o NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 2,62 eV para o NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo. É relevante observar que os valores encontrados apresentam uma ligeira discrepância em relação à literatura, onde o *band gap* para esse material é descrito entre 3,1 e 4,0 eV (LOPES *et al.*, 2014). Esperaria-se que os resultados de *band gap* menores influenciassem positivamente na eficiência da reação fotocatalítica, sendo que o material comercial e o NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo seriam os mais eficientes. Isso porque a diminuição da distância da banda de valência para a banda de condução facilita a migração dos elétrons.

A variação nos valores de *band gap* pode estar relacionada a fatores como o tamanho das partículas, dopagem do material, condições de síntese e métodos de medição. A variação nos valores está estreitamente ligada à formação de imperfeições durante os processos térmicos, tais como lacunas de oxigênio e as mudanças na fase

crystalina. Pode-se inferir que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial apresenta um menor *band gap* pois possuem partículas menores, enquanto as fibras apresentadas pelo material sintetizado (NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) apresentam maiores dimensões. Além disso, a área superficial do material corrobora com os valores de *band gap*, uma vez que os valores diminuíram com as sínteses, isso pode estar relacionado com a estrutura cristalina mais definida que pode levar a uma distribuição mais uniforme de níveis de energia eletrônica, contribuindo para o aumento do *band gap*.

Figura 16 - Gráfico Tauc da energia do gap óptico calculada para os filmes dos materiais: a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , c) NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e d) NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ .

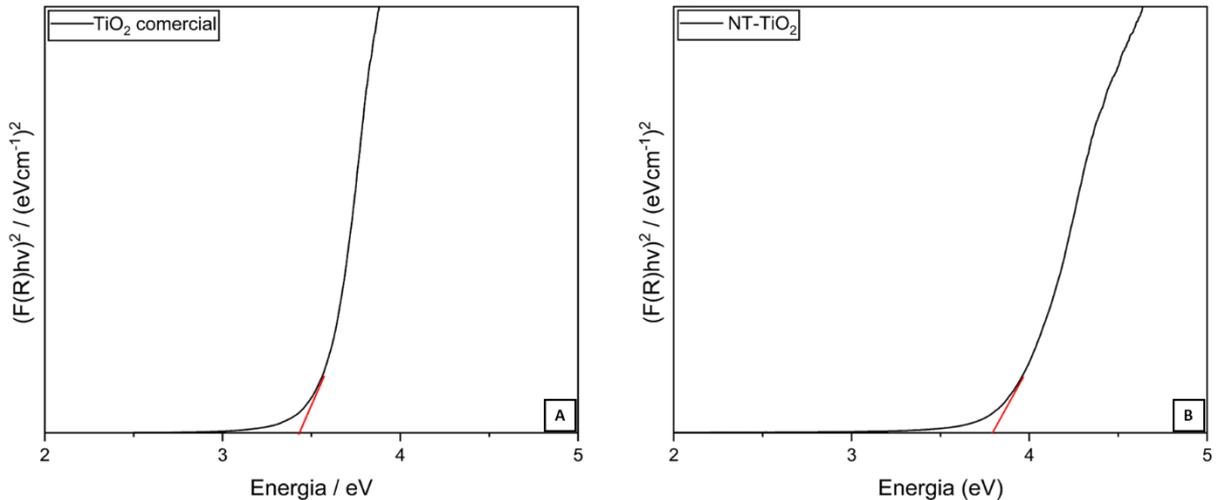


Fonte: elaborada pela autora.

O gráfico de Tauc, apresentado na Figura 17 indicou um valor de  $E_g$  igual a 3,43 eV para o  $\text{TiO}_2$  comercial, e para nanotubos de  $\text{TiO}_2$  o valor encontrado foi de 3,79 eV. Os valores descritos na literatura para o material comercial, em suas fases

rutilo e anatase, se encontram em torno de 3,0 e 3,2 eV, respectivamente (HOSSAIN *et al.*, 2018).

Figura 17 - Gráfico Tauc da energia do gap óptico calculada para os filmes dos materiais: a) TiO<sub>2</sub> e b) NT-TiO<sub>2</sub>.



Fonte: elaborada pela autora.

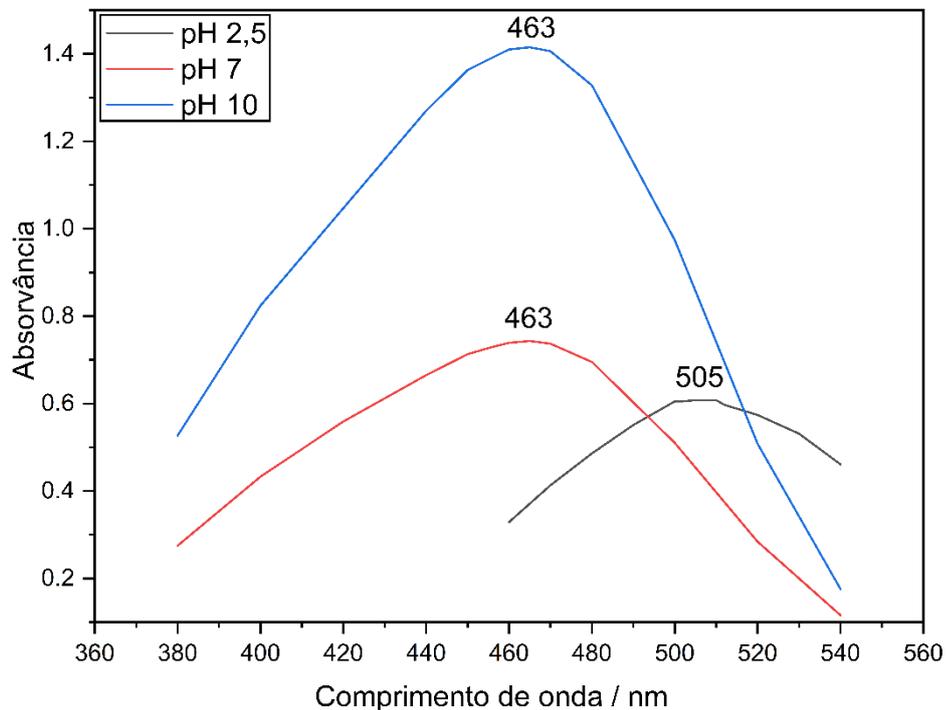
O TiO<sub>2</sub> comercial P25, que consiste em uma mistura das fases anatase e rutilo, exibe uma estrutura cristalina complexa, enquanto os nanotubos sintetizados de TiO<sub>2</sub> possuem uma estrutura alongada única, contribuindo para sua ampla área superficial. Essas diferenças morfológicas podem influenciar os níveis de energia, impactando diretamente no *band gap* dos materiais. Além disso, o método de síntese empregado na produção desses materiais também afeta suas propriedades eletrônicas. O processo hidrotérmico, utilizado na síntese do NT-TiO<sub>2</sub>, pode induzir modificações notáveis na cristalinidade, no tamanho das partículas e em outras características estruturais dos nanotubos. Essas modificações podem levar a diferentes valores de *band gap* e conseqüentemente afetar a mobilidade eletrônica e a eficiência fotocatalítica desses materiais.

## 5.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Inicialmente, para a construção das curvas de calibração foi realizado o estudo do limite de concentração que atende a Lei de Beer-Lambert para verificar qual concentração de corante seria empregada nos ensaios de fotodegradação. Na Figura 18, é possível observar que o alaranjado de metila exibiu bandas de máxima absorção

em dois diferentes comprimentos de onda, dependentes do pH do meio. Encontrou-se os valores de 505 nm para o pH 2,5 e 463 nm para os pHs 7,0 e 12,0. Considerando a similaridade nas colorações das soluções neutra e básica, optou-se por não realizar essa investigação para ambas as soluções. Em vez disso, os resultados de linearidade da absorção em função da concentração foram considerados apenas para as soluções em pH neutro e ácido.

Figura 18 - Espectro de absorção no UV-Vis das soluções de alaranjado de metila  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 2,5, 7 e 10.

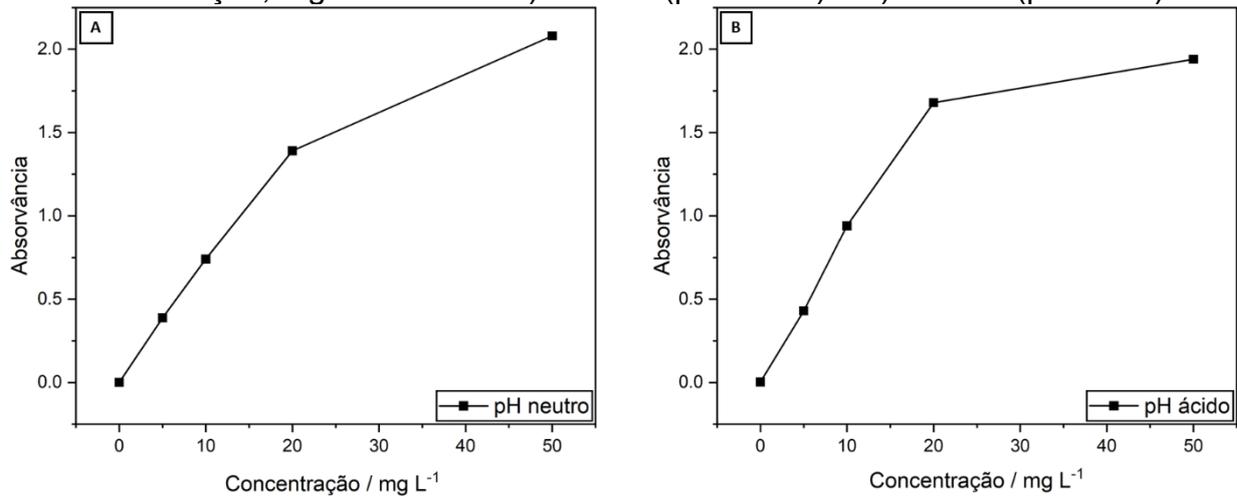


Fonte: (BOCARDI; GIONA, 2022)

Através da análise das curvas apresentadas na Figura 19, constatou-se que a linearidade é preservada até o limite da solução de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para ambas as condições. Os valores de coeficiente de correlação linear ( $r$ ) foram de 0,999 para pH neutro e 0,997 para pH ácido considerando a faixa de concentração de 0 a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, para concentrações superiores, como 20 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a linearidade deixa de existir, indicando que essas soluções estão fora da faixa de estudo ideal.

Com base nesses resultados, optou-se por selecionar a concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de alaranjado de metila para dar continuidade a todos os estudos, a fim de assegurar a consistência das análises realizadas.

Figura 19 - Curvas de absorção da solução de alaranjado de metila em função da concentração, registradas em: a) 463 nm (pH neutro) e b) 505 nm (pH ácido).

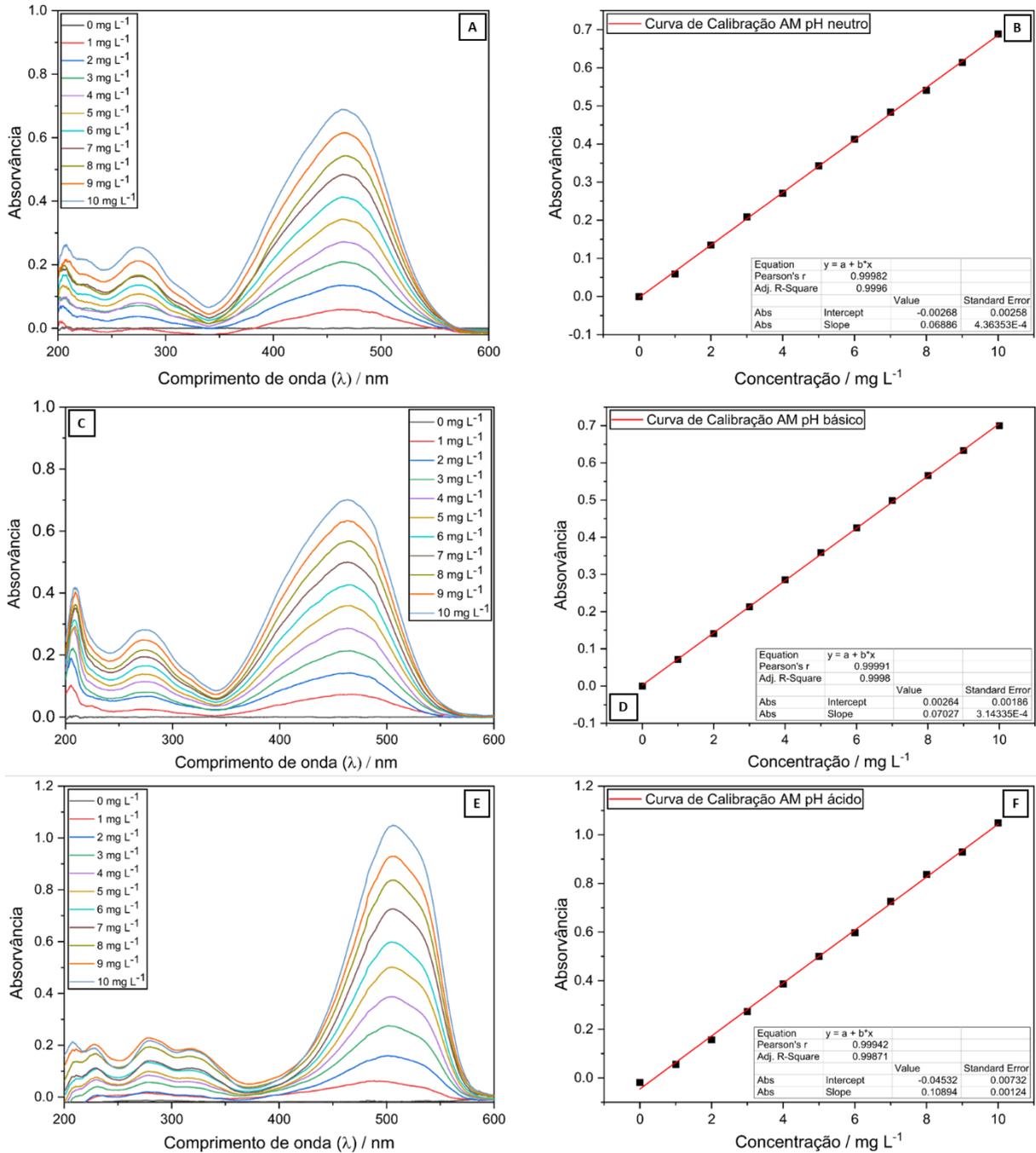


Fonte: elaborada pela autora.

As curvas de calibração construídas utilizando as soluções de alaranjado de metila em pH neutro, básico e ácido, podem ser visualizadas na Figura 20.

Com base no caminho óptico da cubeta de quartzo utilizada nas medidas, fixado em 1 cm, foi possível determinar o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) para cada curva utilizando a Equação 1 da Lei de Lambert-Beer. Os coeficientes de absorção molar determinados para os pHs neutro, básico e ácido foram, respectivamente, 0,0689, 0,0703 e 0,109 L mg<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Esses valores de  $\epsilon$  refletem a relação entre a concentração da solução e sua absorvância, indicando a sensibilidade da absorção da solução, sendo influenciados por diversos fatores como concentração da solução e pH.

Figura 20 - Espectro de absorção UV-vis do alaranjado de metila de 0 a 10 mg L<sup>-1</sup> para: (A) solução em pH neutro, (C) solução de pH básico, (E) solução em pH ácido. Curva de calibração obtidas para: (B) solução em pH neutro, (D) solução de pH básico, (F) solução em pH ácido.

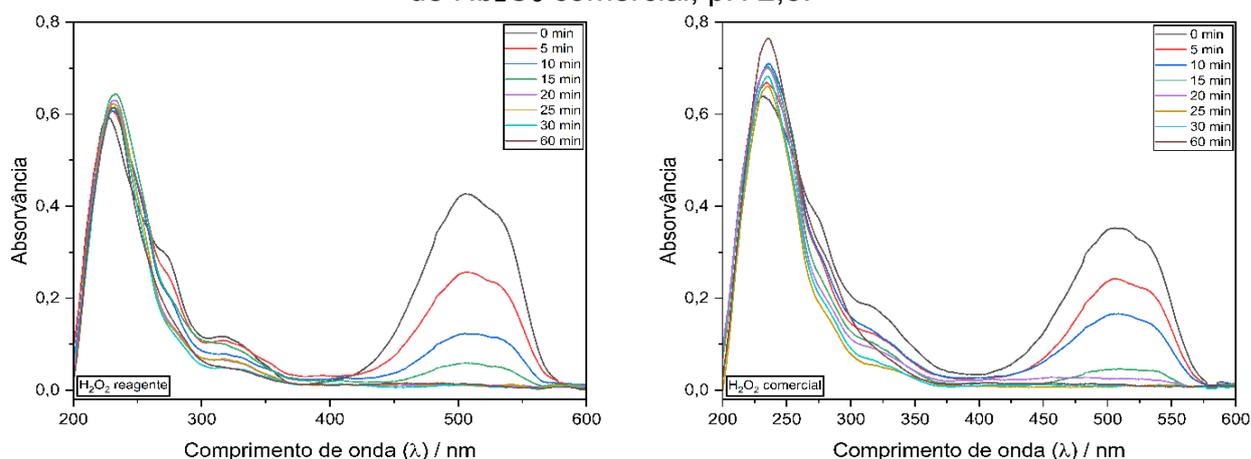


Fonte: elaborada pela autora.

### 5.3 ENSAIOS DE FOTODEGRADAÇÃO

Após determinar a concentração do corante a ser utilizado nos ensaios de fotodegradação, outro parâmetro estudado foi a eficácia do peróxido de hidrogênio em meio ácido, empregando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como fotocatalisador. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 21, que apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos dos ensaios realizados com diferentes marcas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Foram testadas a marca Neon, comercializada como reagente químico, e a marca Needs, água oxigenada 10 volumes disponível em farmácias.

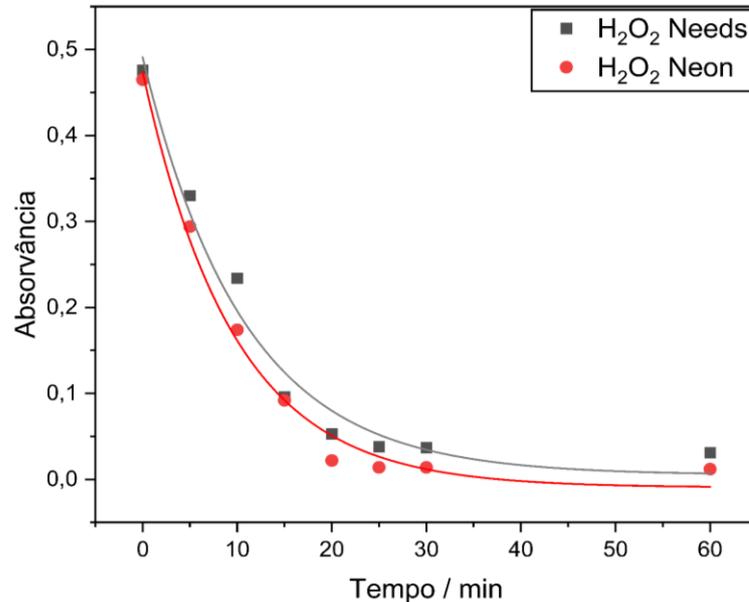
Figura 21 - Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila na presença de 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (A) da marca Neon e (B) da marca Needs. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, pH 2,5.



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 22 apresenta a curva cinética de uma reação de primeira ordem, resultante dos testes realizados para comparar as duas marcas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Essa análise concluiu que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  da marca Neon demonstrou uma eficiência superior na degradação do corante. Isso é evidenciado pela sua constante de velocidade mais elevada ( $k = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ) quando comparada ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  Needs ( $0,0935 \text{ min}^{-1}$ ). Com base nesses resultados, optou-se por utilizar a solução preparada em laboratório, com o reagente Neon, assegurando, assim, o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puro, na ausência de outros reagentes, tornando-se mais adequada para o propósito do teste em questão.

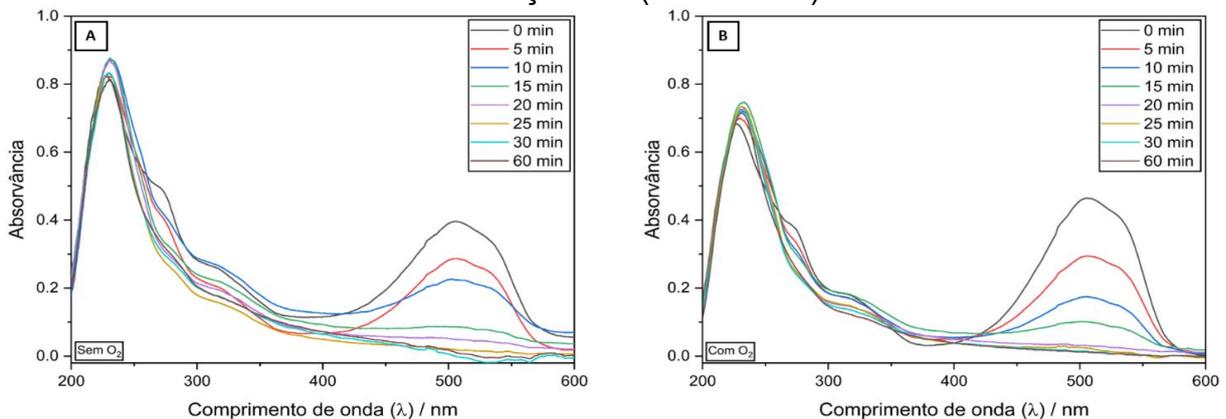
Figura 22 – Dados experimentais e modelagem cinética da degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila na presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da marca Needs (comercial) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da marca Neon (reagente).



Fonte: elaborada pela autora.

Os espectros de absorção na região do UV-vis do estudo onde foi avaliada a eficiência do O<sub>2</sub> introduzido na reação, nas mesmas condições do teste realizado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, podem ser visualizados na Figura 23.

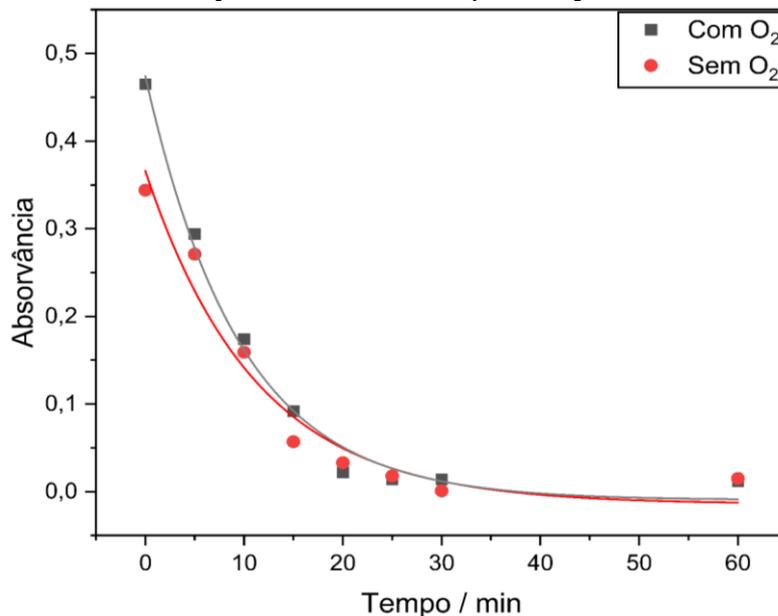
Figura 23 - Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila: (A) na ausência e (B) na presença O<sub>2</sub>. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, pH 2,5, 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e irradiação UV ( $\lambda = 393$  nm).



Fonte: elaborada pela autora.

Ao analisar e comparar os espectros resultantes na presença e na ausência de  $O_2$ , pode-se observar que a inserção desse agente oxidante não exerceu uma influência significativa na degradação do corante AM. Conforme observado na Figura 23, as bandas de adsorção tiveram uma diminuição ao longo do tempo de forma similar, sugerindo que a presença de oxigênio não é um fator crucial para a eficiência da degradação fotocatalítica do corante. Isso não apenas reforça a robustez do processo de degradação, mas também implica em vantagens práticas. A capacidade de realizar a reação sem a necessidade de manter o oxigênio presente no meio oferece maior flexibilidade experimental, permitindo a manipulação de outras variáveis sem que haja uma interferência significativa na eficiência geral do processo. Através dos dados cinéticos (Figura 24) obteve-se a constante de velocidade para os testes resultando em um  $k$  maior utilizando o  $O_2$  ( $k = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ) do que sem utilizar ( $0,0893 \text{ min}^{-1}$ ). No entanto, a diferença não foi significativa o suficiente para justificar o borbulhamento nas reações, considerando também a facilidade de manipulação.

Figura 24 - Dados experimentais e modelagem cinética da degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila na presença e ausência do  $O_2$ .



Fonte: elaborada pela autora.

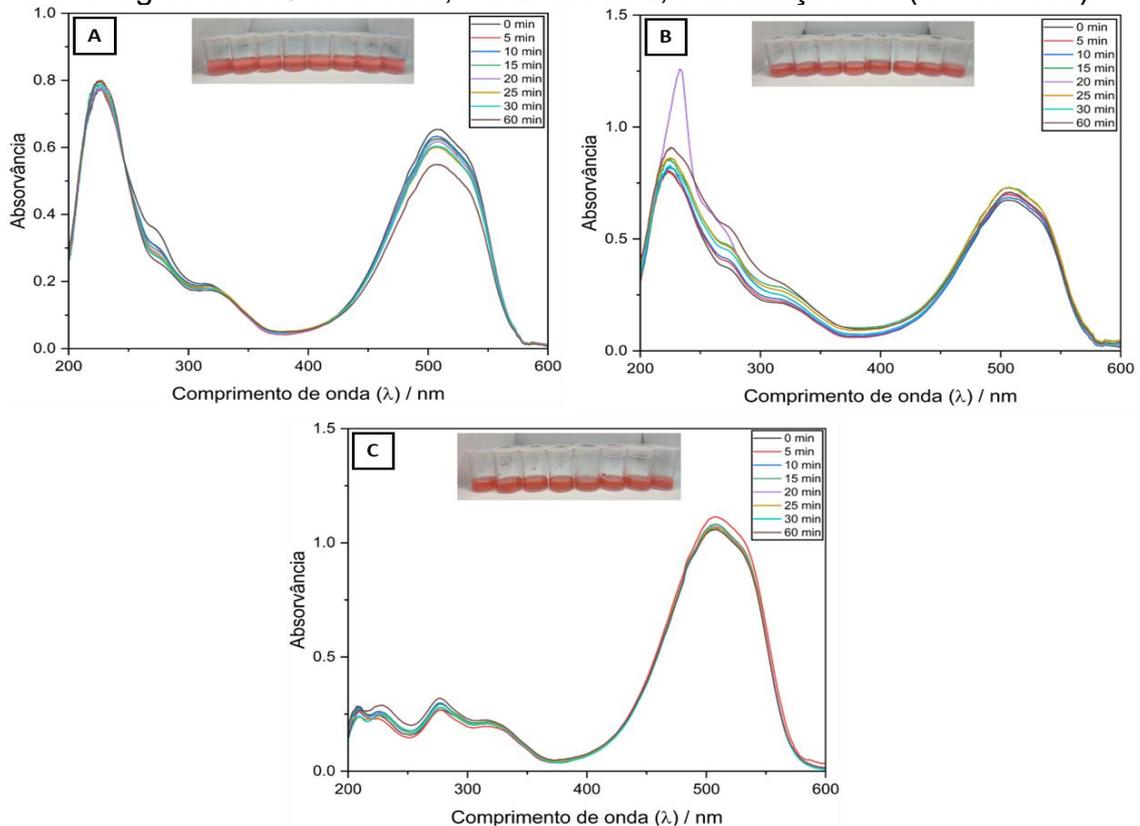
Conforme apresentado na Figura 25, foram conduzidos experimentos preliminares com o intuito de avaliar o efeito de diferentes parâmetros reacionais. Para isso, realizou-se uma série de testes que envolveu a variação do pH do meio reacional, bem como a presença de catalisador, luz UV e  $H_2O_2$ . Tanto na presença quanto na

ausência de luz e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as reações foram conduzidas utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial como catalisador. As imagens das alíquotas retiradas ao longo de intervalos de 0 a 60 minutos estão apresentadas junto aos espectros na Figura 25.

A análise visual das imagens revelou que não houve uma diminuição aparente na intensidade da coloração em nenhuma das reações estudadas. Isso sugere que tanto na ausência do catalisador (Figura 25a), quanto na ausência da irradiação UV (Figura 25b) ou de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 25c), a degradação do corante não é favorecida. No entanto, para uma análise mais aprofundada e precisa, os espectros UV-Vis das alíquotas foram obtidos. É importante ressaltar que o pH de todas as dispersões se mantiveram em torno de 2,5 desde o momento inicial (0 min) até o término da reação.

Ao analisar os espectros apresentados, é possível observar que não ocorreu uma diminuição significativa na absorção ao longo do intervalo de reação de 60 min. Esse resultado confirma a premissa de que, na ausência de algum desses parâmetros, a degradação do corante não é efetivamente induzida. Utilizando o valor de  $\epsilon$  extrapolado da curva de calibração do AM em pH ácido ( $0,109 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), foi possível calcular a concentração do corante na solução.

Figura 25 - Espectros de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas: (A) na ausência do catalisador, (B) na ausência de radiação UV e (C) na ausência de  $H_2O_2$ . Condições: temperatura de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila  $10\text{ mg L}^{-1}$  e pH 2,5 Quando utilizado:  $100\text{ mg}$  de  $Nb_2O_5$  comercial,  $1\text{ mL}$  de  $H_2O_2$ , e irradiação UV ( $\lambda = 393\text{ nm}$ ).



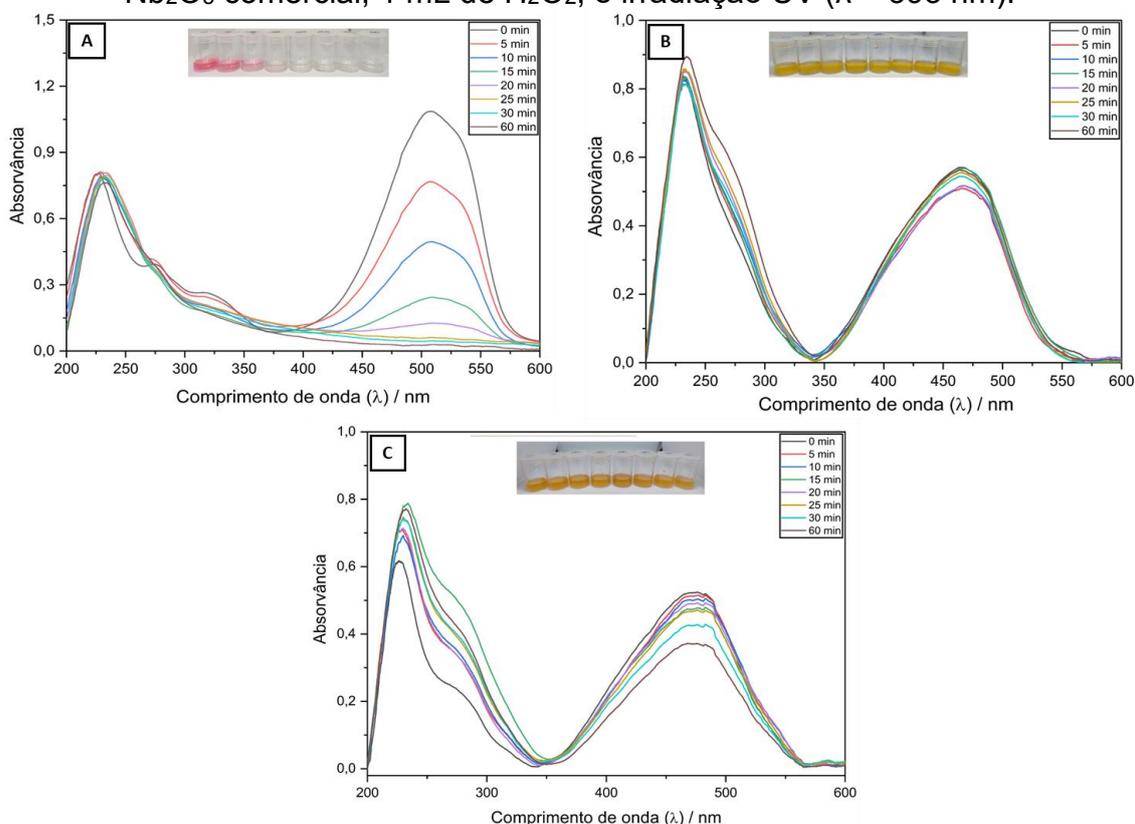
Fonte: elaborada pela autora.

Uma diferença notável é observada nos espectros das reações conduzidas sem catalisador, sem irradiação e sem peróxido de hidrogênio. Nos dois primeiros casos, é visível uma banda de absorção significativa na região de 225 nm, enquanto o terceiro espectro não apresenta essa banda. Essa ausência é atribuída ao estudo sem a presença do  $H_2O_2$ , que absorve nessa faixa específica de comprimento de onda. Portanto, na ausência de peróxido de hidrogênio, essa banda característica não é observada.

As próximas reações foram conduzidas de maneira a identificar a influência do pH na fotodegradação do alaranjado de metila. Os valores de pH foram mantidos constantes ao longo de todo experimento, sendo aproximadamente 2,5 para solução ácida, 9,5 para básica e 6,0 para neutra. A partir das imagens apresentadas na Figura 26, é possível verificar que a solução assume colorações distintas de acordo com o pH: vermelho em pH ácido (Figura 26a), amarelo em pH básico (Figura 26b) e laranja

em pH neutro (Figura 26c). Esta mudança na coloração resulta de transições eletrônicas que envolvem os elétrons presentes nos orbitais HOMO e LUMO, orbitais moleculares mais alto em energia ocupado por elétrons e mais baixo, respectivamente. Quando a molécula absorve luz, ocorre uma transição de elétrons dos orbitais HOMO para os LUMO, levando à emissão de luz de uma determinada cor, em resposta a diferentes estados de protonação.

Figura 26 - Espectros de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas: (A) pH ácido, (B) pH básico e (C) pH neutro. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e irradiação UV ( $\lambda = 393$  nm).

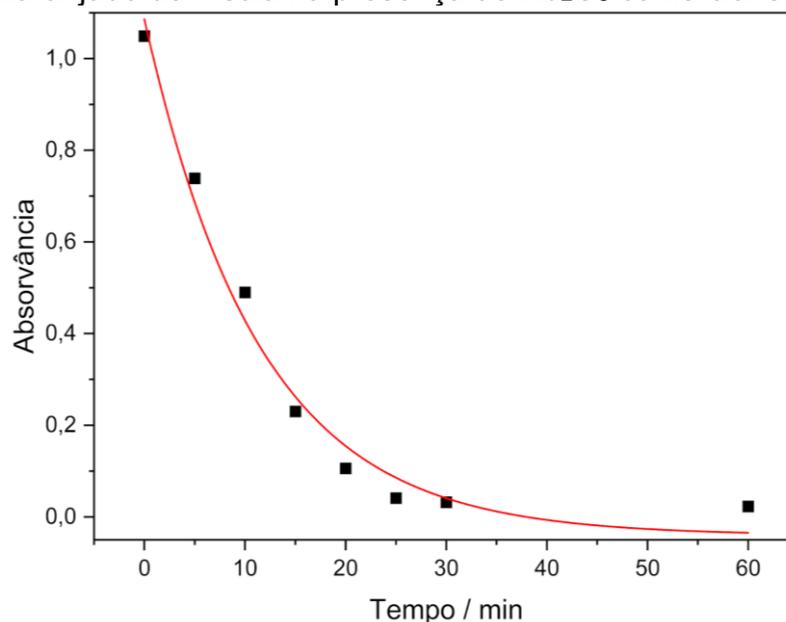


Fonte: elaborada pela autora.

A observação visual das amostras retiradas durante as reações revela a degradação do corante em meio ácido. Após 25 minutos de reação, a solução perde completamente sua coloração. Essa observação é corroborada pelo espectro, que revela uma significativa diminuição na absorção ao longo do tempo em um ambiente com pH de 2,5.

Na Figura 27, é possível observar a curva cinética da reação em meio ácido, com uma constante de velocidade igual a  $0,09 \text{ min}^{-1}$ . Notavelmente, a absorvância se aproxima de zero em 30 minutos, e após 60 minutos, mantém-se praticamente constante, sugerindo que a reação poderia ter sido concluída em 30 minutos.

Figura 27 - Dados experimentais e modelagem cinética da degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila na presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial em meio ácido.



Fonte: elaborada pela autora.

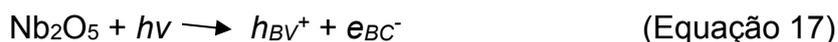
A notável descoloração mais pronunciada em pH ácido pode ser explicada pelo ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esse parâmetro define a carga superficial do catalisador conforme o pH do ambiente. Quando o pH da solução é superior ao  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a superfície do catalisador adquire uma carga negativa. Ao contrário, a carga superficial será positiva quando o pH for inferior ao  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

Resultados de pesquisa realizados por Santos e colaboradores demonstraram que micropartículas de óxido de nióbio obtidas a partir do sal de amônio do complexo de oxalato de sódio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) possuíam um valor de  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,86$  (DOS SANTOS *et al.*, 2019). Além disso, Prado e colaboradores identificaram um ponto de carga zero de 4,54 para o mesmo óxido (PRADO *et al.*, 2008).

Portanto, em meio ácido, o catalisador apresenta carga positiva em sua superfície e o alaranjado de metila encontra-se com seu grupo sulfônico desprotonado e um nitrogênio protonado, resultando em uma molécula globalmente neutra. Sob essas condições, ocorre atração entre o grupo sulfônico negativo do corante e a

superfície positiva do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que favorece a adsorção e gera reações de oxidação-redução.

O fenômeno de fotodegradação em semicondutores tem sido abordado sob diversas perspectivas teóricas e mecanísticas sendo objeto de intenso estudo. Conforme descrito na literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2019), quando a luz incidente atinge o semicondutor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e os fótons possuem uma energia maior que o *band gap* do material, ocorre a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução ( $e_{BC^-}$ ), deixando uma lacuna vazia (buraco) que é carregada positivamente ( $h_{BV^+}$ ), representado na Equação 17. A relevância desse processo reside na geração de espécies altamente reativas, como os buracos e os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que podem ser formados na superfície do catalisador através da oxidação da molécula da água presente no processo (Equação 18).

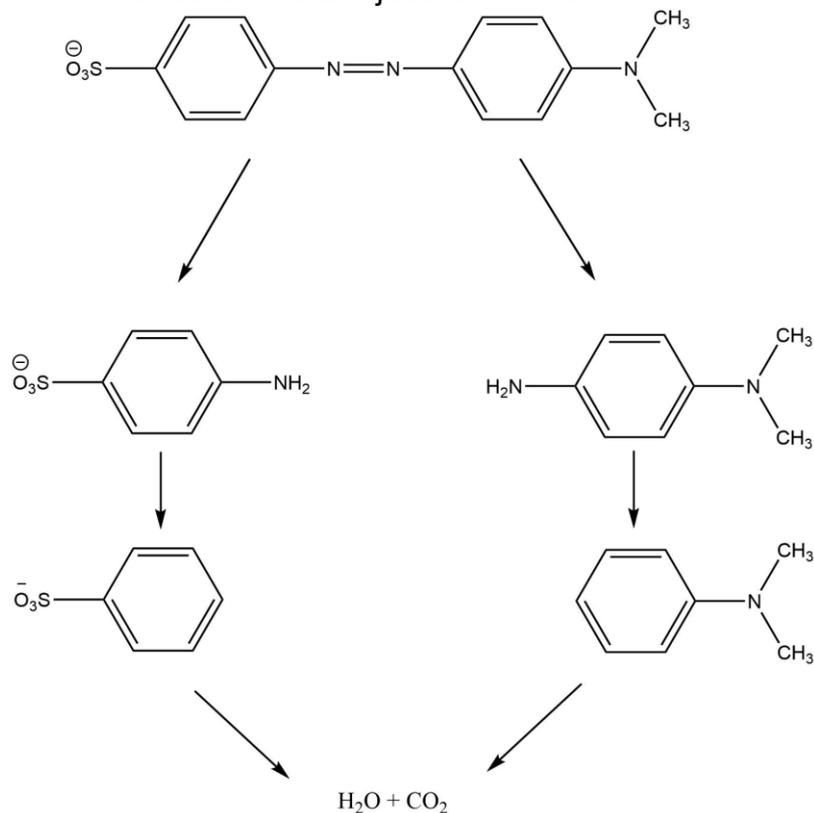


O oxigênio dissolvido pode então reagir com o  $e_{BC^-}$  e formar radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) (Equação 19) que podem contribuir para a desaceleração da recombinação entre buracos e elétrons ( $h_{BV^+}-e_{BC^-}$ ). O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por sua vez, tem a capacidade de reagir tanto com o  $e_{BC^-}$  quanto com os radicais superóxidos (Equações 20 e 21), gerando mais radicais hidroxila (DOS SANTOS *et al.*, 2019). Uma reação adicional que pode ocorrer é entre o radical superóxido e o cátion H<sup>+</sup> para formar o radical hidroperóxido (HOO $\bullet$ ).

Além disso, em meio ácido, os espectros obtidos durante a construção da curva de calibração exibiram bandas em 277 nm e 505 nm, correspondentes a organização dos elétrons na molécula do AM. Durante as reações de fotodegradação, a banda do anel benzênico apresentou um pequeno deslocamento para 275 nm, devido à ressonância dos elétrons. No entanto, nas reações conduzidas com o fotocatalisador comercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a banda em 505 nm teve sua intensidade reduzida ao longo do tempo, até desaparecer por volta de 25 min de reação, indicando modificação na estrutura eletrônica da molécula de AM. Uma representação

esquemática de um possível mecanismo está apresentada na Figura 28. O mecanismo proposto envolve a formação de intermediários como *N,N*-dimetilbenzenamina ( $C_8H_{11}N$ ), *N,N*-dimetil-*p*-fenilenodiamina ( $C_8H_{12}N_2$ ) e ácido sulfanílico ( $C_6H_6NSO_3$ ), assim como outras moléculas orgânicas menores ou até mesmo dióxido de carbono e água. Estes produtos de degradação exibem bandas de absorção na faixa de 253 a 284 nm; entretanto, nas reações conduzidas neste estudo, não foi observado um aumento na intensidade de bandas nessas regiões, apenas uma diminuição relativa na intensidade da banda característica de  $H_2O_2$ .

Figura 28 - Representação esquemática de um possível mecanismo de degradação do corante alaranjado de metila.

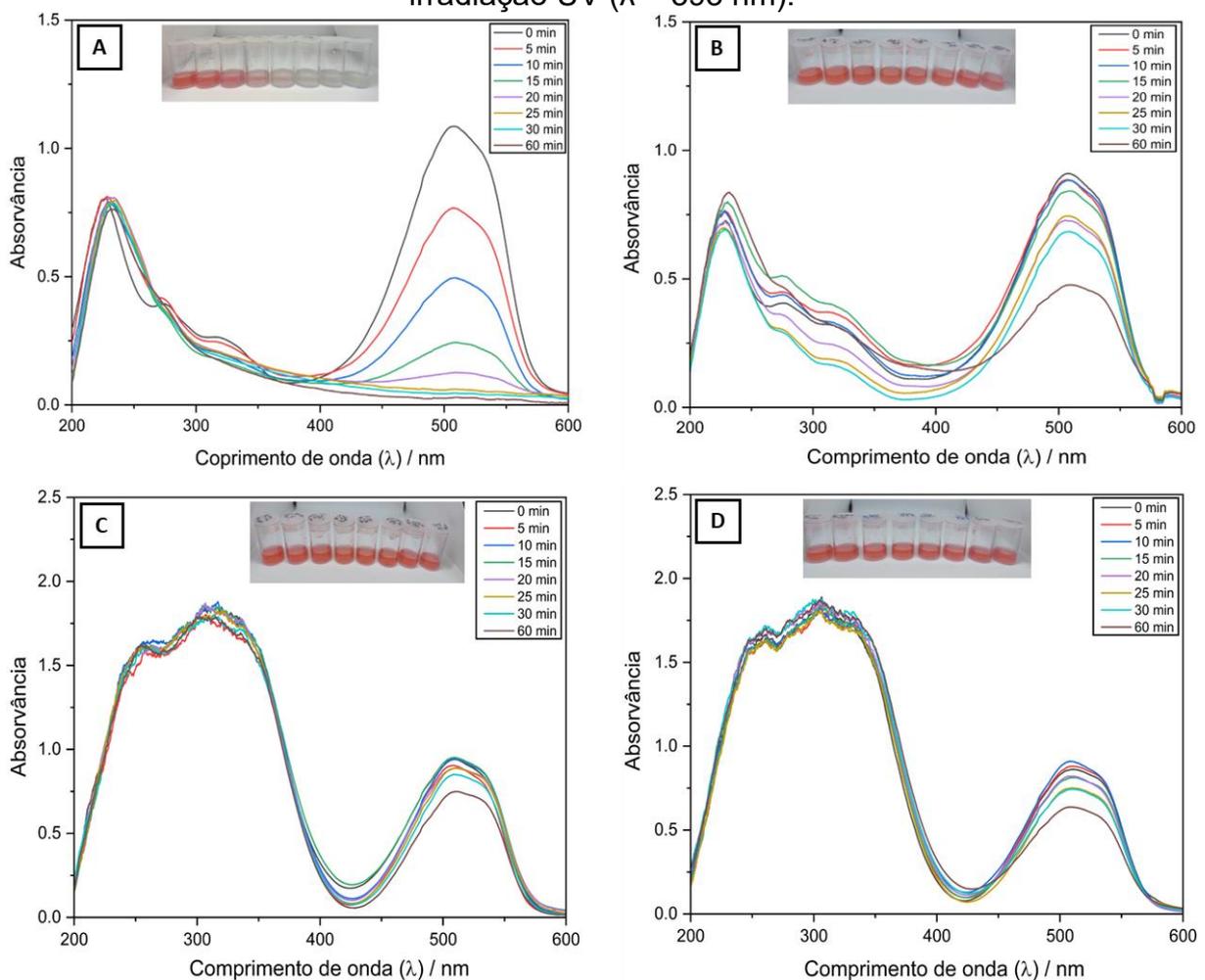


Fonte: Baseado em (KGATLE *et al.*, 2021; XIE *et al.*, 2016)

Adicionalmente, é importante considerar a influência do  $H_2O_2$  utilizado. Em meios altamente alcalinos, o  $H_2O_2$  tende a se decompor, o que dificulta a eficiência fotocatalítica devido a diminuição de elétrons excitados para banda de condução. Como resultado, a geração de radicais hidroxila é reduzida, afetando o processo fotocatalítico (VENKATACHALAPATHY, 1999).

Após a delimitação das condições ideais para a reação fotocatalítica, que englobam um pH ácido na faixa de 2,5, a ausência de oxigênio e a presença do peróxido de hidrogênio, procedeu-se à realização dos testes utilizando todos os compostos de nióbio sintetizados, visando avaliar a eficácia da degradação do corante sob essas condições pré-estabelecidas. A Figura 29 ilustra as variações de coloração do corante durante as reações realizadas com cada catalisador com seus respectivos espectros. Visualmente, é possível observar que apenas o óxido de nióbio comercial apresentou uma redução significativa na coloração, enquanto o NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exibiu uma sutil diminuição da coloração após 60 minutos de reação.

Figura 29 - Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas utilizando os fotocatalisadores: (A) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, (B) NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (C) NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e (D) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo. Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg catalisador, 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e irradiação UV ( $\lambda = 393$  nm).

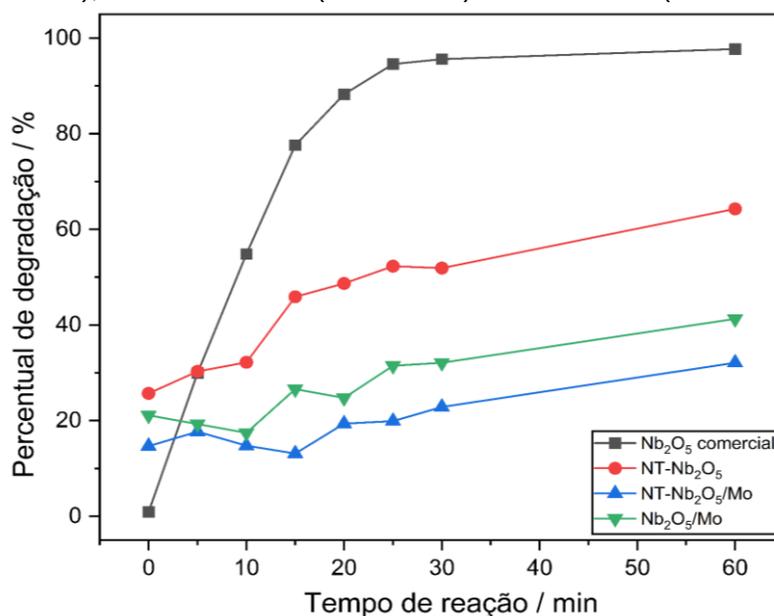


Fonte: elaborada pela autora.

Os espectros de absorção, revelaram uma diminuição nas bandas de absorção mais pronunciada para o óxido de nióbio comercial, Figura 29a. Observa-se uma diminuição também para o NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, porém bem menos pronunciada. Os materiais sintetizados com o óxido de molibdênio apresentaram uma variação muito pequena na intensidade de suas bandas referentes ao comprimento de onda corante do alaranjado de metila (505 nm). Ao final da reação, a concentração das soluções foram: 0,229 mg L<sup>-1</sup> para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, 6,60 mg L<sup>-1</sup> para o NT/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 8,81 mg L<sup>-1</sup> para o NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e 6,42 mg L<sup>-1</sup> para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo.

O percentual de degradação das soluções de alaranjado de metila foi calculado utilizando a Equação 16. Os resultados obtidos a partir dos estudos utilizando os materiais Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 - Percentual de degradação da solução de alaranjado de metila, na presença dos fotocatalisadores: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (linha preta), NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (linha vermelha), NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo (linha azul) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo (linha verde).



Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados obtidos corroboram com algumas propriedades dos materiais, como os valores de área superficial. Nas caracterizações realizadas revelou-se que o óxido de nióbio comercial exibiu o maior valor de área superficial em comparação aos demais materiais, sendo ele o material que proporcionou o maior percentual de degradação. O fotocatalisador sintetizado pelo método hidrotérmico e dopado com o

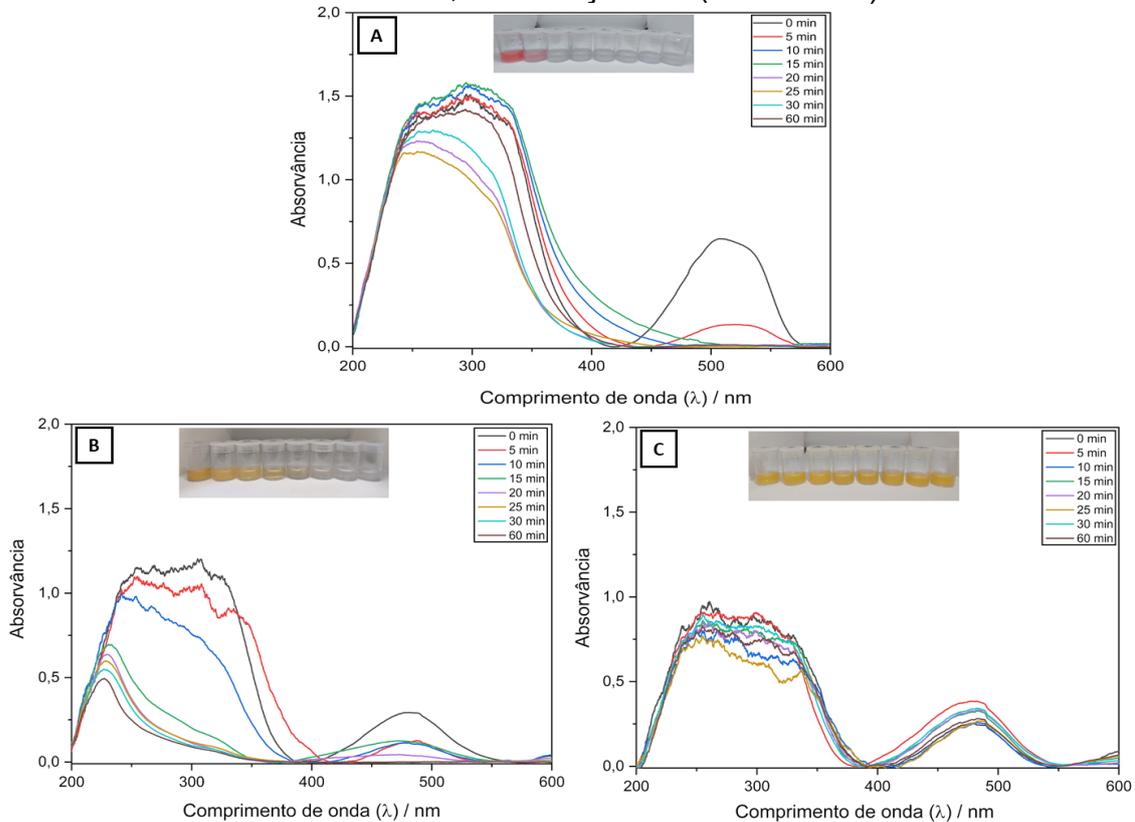
óxido de molibdênio, NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo, foi o material que apresentou o menor valor de área superficial, o que pode ter reduzido a interação do corante com a superfície dos catalisadores. Ainda, fatores como como pH, temperatura e concentrações, podem ter contribuído para a lixiviação do molibdênio durante a reação, o que poderia levar a uma menor eficiência do catalisador.

Para fins de comparação, os testes de fotodegradação do alaranjado de metila foram realizados com o dióxido de titânio comercial (P25) e o NT-TiO<sub>2</sub>. Os espectros de absorção na região do UV-vis, utilizando o catalisador TiO<sub>2</sub> comercial, estão apresentados na Figura 31.

Além de verificar a degradação do AM em ambiente ácido (Figura 31a), observou-se também que, ao variar o pH para pH 6,0 e pH 10,0 (Figuras 31b e 31c), houve uma diminuição das bandas de absorção. Comparando esses dois valores de pH, a reação em meio neutro foi a mais eficaz. Essa observação pode ser explicada pelo ponto de carga zero do TiO<sub>2</sub>, que, segundo Andronic e colaboradores, é de 6,25. Portanto, em pH mais baixos, o catalisador adquire uma carga superficial positiva, possibilitando uma atração com os grupos sulfônicos negativos presentes no corante (ANDRONIC; DUTA, 2008).

Além disso, a diminuição da banda de absorção em pH neutro pode ser explicada pelo fato de que as soluções apresentaram um pH em torno de 6,0, o que está abaixo do p*H*<sub>pzc</sub> do material.

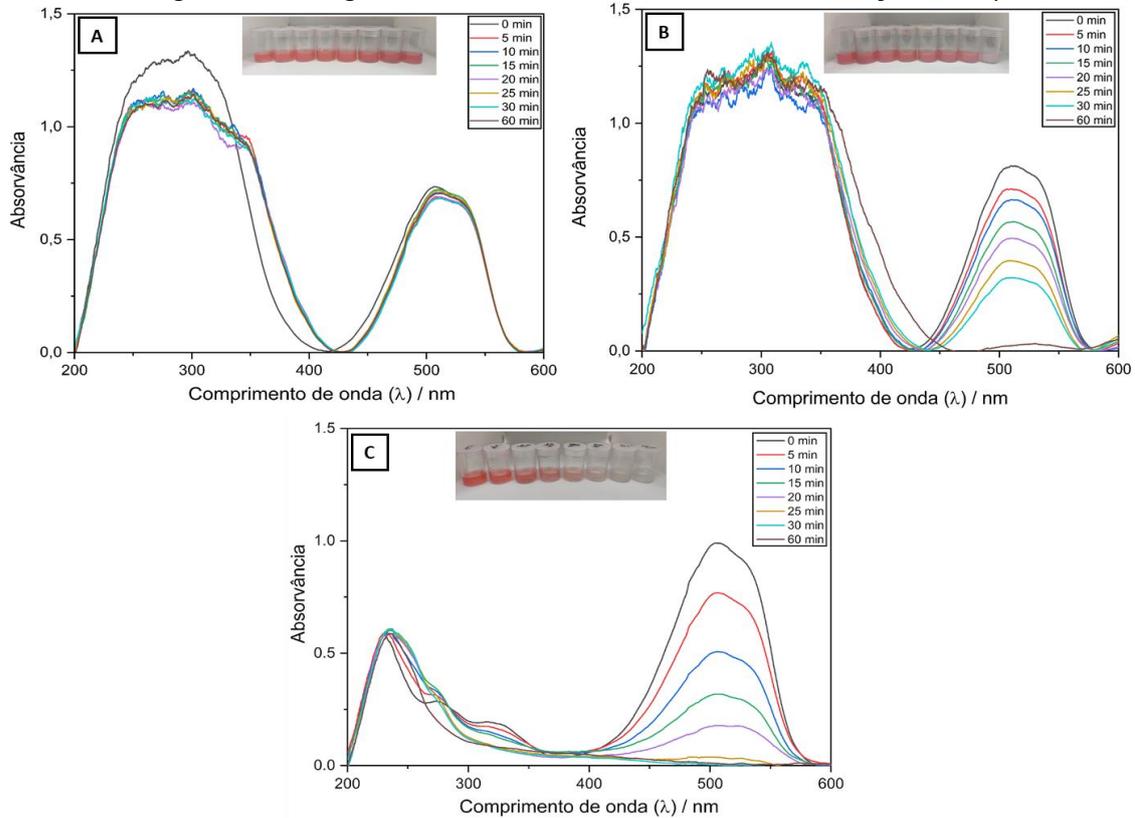
Figura 31 - Espectro de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila e suas respectivas imagens fotográficas utilizando o  $\text{TiO}_2$  comercial (P25): (A) com irradiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 2,5, (B) com irradiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 10,0, (C) com irradiação e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 6. Condições: temperatura de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila  $10\text{ mg L}^{-1}$ ,  $100\text{ mg}$  catalisador,  $1\text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e irradiação UV ( $\lambda = 393\text{ nm}$ ).



Fonte: elaborada pela autora.

Devido aos melhores resultados apresentados com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  optou-se por conduzir ensaios preliminares em um ambiente ácido. Investigou-se a influência dos parâmetros como a luz e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fotodegradação do corante. A Figura 32 apresenta os espectros de absorção na região do UV-vis. Observou-se que, apesar da diminuição da banda de absorção do corante ao longo da reação (Figuras 32a e 32b), a degradação aconteceu de forma consideravelmente mais rápida durante os testes realizados com a lâmpada ligada e a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 32c).

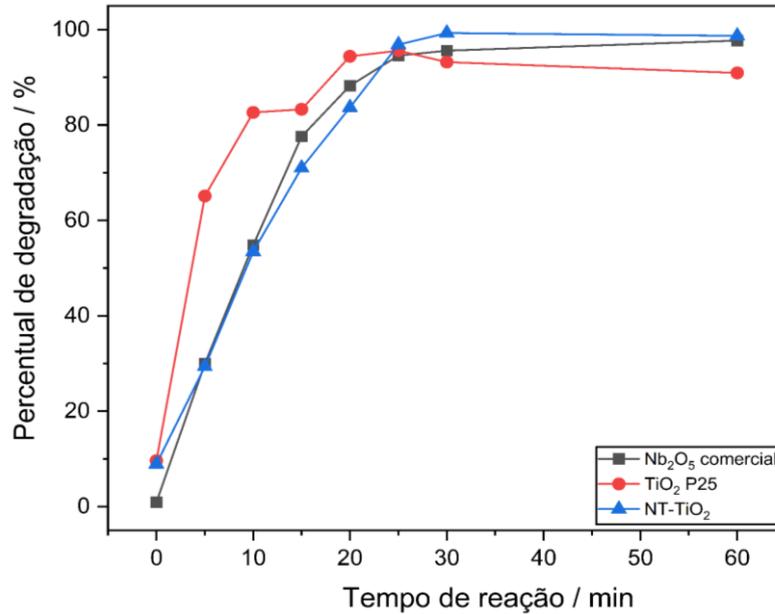
Figura 32 - Espectros de absorção na região do UV-vis da fotodegradação de alaranjado de metila utilizando o  $\text{TiO}_2$  comercial (P25): (A) sem irradiação, pH 2,5, (B) sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 2,5, (C) com o NT- $\text{TiO}_2$ , pH 2,5 e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Condições: temperatura de 30 °C, tempo de reação de 60 min, agitação constante, concentração inicial de alaranjado de metila 10 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg catalisador, 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e irradiação UV ( $\lambda = 393$  nm).



Fonte: elaborada pela autora.

Após a definição das melhores condições, que incluíram a reação na presença de irradiação UV e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e em um ambiente ácido, a reação utilizando o material de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (NT- $\text{TiO}_2$ ) foi processada nessas condições (Figura 32c). Observou-se uma diminuição na banda de absorção do corante, embora em um período maior quando comparado com o P25. Entretanto, ao se avaliar o percentual de degradação em relação à concentração ao longo do tempo (Figura 33), é possível verificar que com o fotocatalisador de NT- $\text{TiO}_2$  a degradação foi quase completa em 30 min de reação.

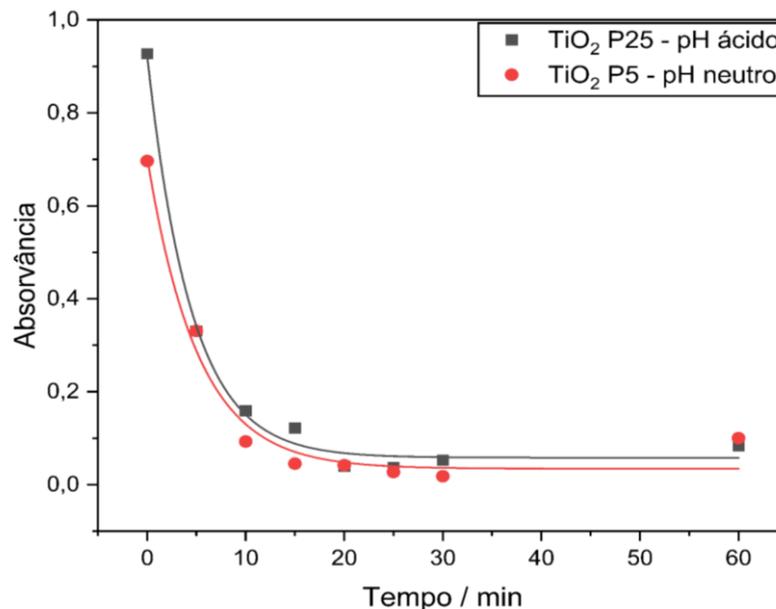
Figura 33 - Percentual de degradação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial (linha preta),  $\text{TiO}_2$  P25 (linha vermelha) e NT- $\text{TiO}_2$  (linha azul) durante o tempo de reação de 60 minutos.



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 34 representa as curvas cinéticas para o  $\text{TiO}_2$  P25 em meio ácido e neutro, apresentando valores das constantes de velocidade de  $0,22$  e  $0,19 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados corroboram com a conclusão de que em meio ácido a reação foi mais eficiente.

Figura 34 - Dados experimentais e modelagem cinética da degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila na presença de  $\text{TiO}_2$  comercial em meio ácido e meio neutro.

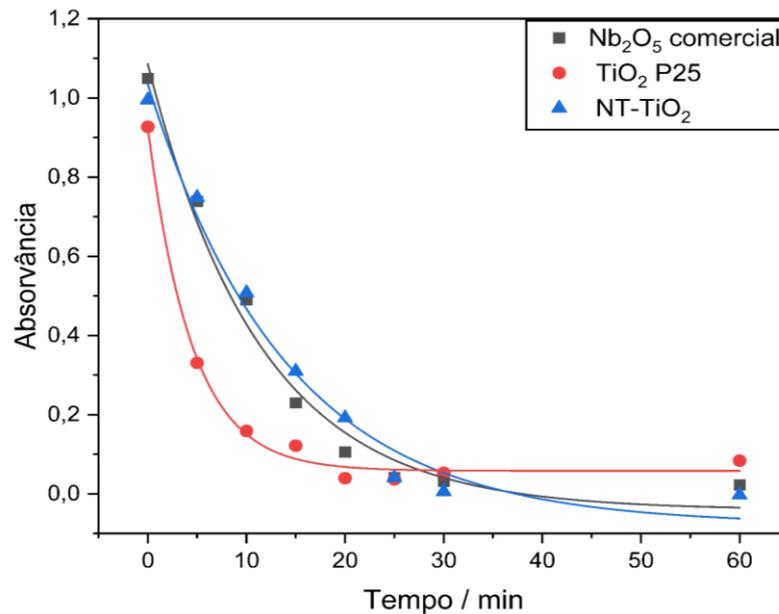


Fonte: elaborada pela autora.

Uma limitação identificada no uso do  $\text{TiO}_2$  foi a sua dificuldade em ser separado da solução por centrifugação. Devido à sua alta capacidade de dispersão em água, o  $\text{TiO}_2$  apresentou interferências notáveis na região entre 250 e 300 nm nos espectros de absorção, provavelmente devido à presença do catalisador ainda disperso na solução. Por outro lado, o NT- $\text{TiO}_2$  demonstrou uma separação do material mais eficiente, uma vez que não demonstrou interferência no espectro de absorção nesta região. Essa característica se traduz em uma vantagem para o composto sintetizado, abrindo a possibilidade de reuso do fotocatalisador.

Resultados obtidos por Guo e colaboradores também são relevantes para o contexto. Através do método hidrotérmico, eles alcançaram uma eficiência superior para os compostos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados, com uma taxa de degradação de 95,6% para o composto sintetizado pela metodologia hidrotérmica a 150 °C e 88,3% para o composto sintetizado a 180 °C, em comparação com a degradação de 74,9% pelo P25 (GUO *et al.*, 2018). Esses resultados corroboram parcialmente com os achados deste estudo, nos quais foi observada uma remoção de 98,7% para o NT- $\text{TiO}_2$  em comparação com 90,9% para o  $\text{TiO}_2$  P25. No entanto, essa diferença pode estar relacionada à complexidade da separação do  $\text{TiO}_2$  P25 da solução para análise de espectroscopia, uma vez que somente os últimos três pontos mostraram uma porcentagem de degradação mais alta. Outra propriedade relacionada, é a área superficial do NT- $\text{TiO}_2$  de 365  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  ser muito maior do que do  $\text{TiO}_2$  P25 (60  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) o que indica um aumento na atividade catalítica do material.

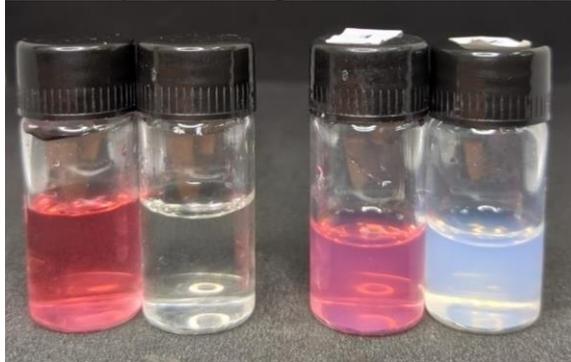
Figura 35 - Dados experimentais e modelagem cinética da degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial (linha preta),  $\text{TiO}_2$  P25 (linha vermelha) e NT- $\text{TiO}_2$  (linha azul).



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 35 ilustra as curvas cinéticas, comparando os materiais com maior eficiência na fotocatalise. As constantes de velocidade foram de  $0,09 \text{ min}^{-1}$  para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial,  $0,22 \text{ min}^{-1}$  para o  $\text{TiO}_2$  e  $0,07 \text{ min}^{-1}$  para o NT- $\text{TiO}_2$ . Embora o NT- $\text{TiO}_2$  tenha demonstrado uma porcentagem de degradação superior, a constante de velocidade foi mais elevada para o  $\text{TiO}_2$  P25. Com percentuais de degradação muito próximos, vários fatores podem influenciar uma melhor degradação para o NT- $\text{TiO}_2$  em comparação com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Entre eles, além da maior área superficial do NT- $\text{TiO}_2$ , a alta dispersão do  $\text{TiO}_2$  em meio aquoso pode aumentar o contato entre o corante da solução e o fotocatalisador, enquanto a baixa dispersão do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  resulta na precipitação do óxido, diminuindo essa interação. No entanto, a alta dispersão dos materiais NT- $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  P25 dificulta a separação do catalisador da solução, o que pode limitar o seu reuso. A Figura 36 ilustra a persistência do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  ainda disperso em meio aquoso, mesmo após o processo de centrifugação.

Figura 36 – Imagem fotográfica das soluções, após centrifugação, do corante alaranjado de metila com o fotocatalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial (esquerda) e  $\text{TiO}_2$  P25 (direita), nos tempos de reação de 0 e 60 minutos.

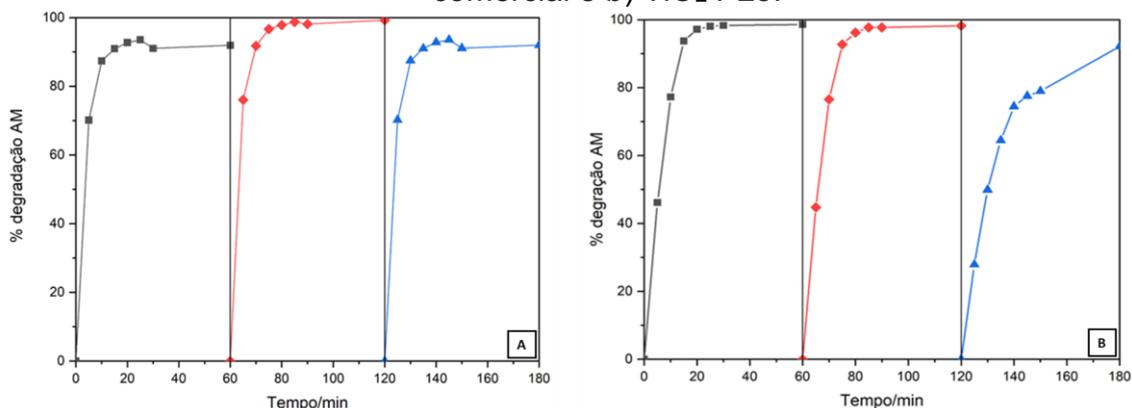


Fonte: elaborada pela autora.

É importante ressaltar que estudos anteriores, como o realizado por Prado *et al.* em 2008, confirmaram que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  demonstra uma capacidade de recuperação superior em comparação com o  $\text{TiO}_2$  (PRADO *et al.*, 2008). Esse fato pode representar uma vantagem significativa em termos de viabilidade técnica em aplicações industriais.

O teste de recuperação foi conduzido para ambos os materiais, permitindo que o fotocatalisador fosse recuperado e reutilizado em reações subsequentes. É possível visualizar na Figura 37 que ambos os materiais foram eficientes para serem reutilizados. Com relação a massa de fotocatalisador recuperado após os 3 ciclos de reuso, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostrou uma maior eficiência na recuperação em comparação com o  $\text{TiO}_2$  sendo possível recuperar 65% da massa inicial para o óxido de nióbio e 50% para o óxido de titânio.

Figura 37 - Percentual de degradação da reutilização por 2 vezes do a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial e b)  $\text{TiO}_2$  P25.

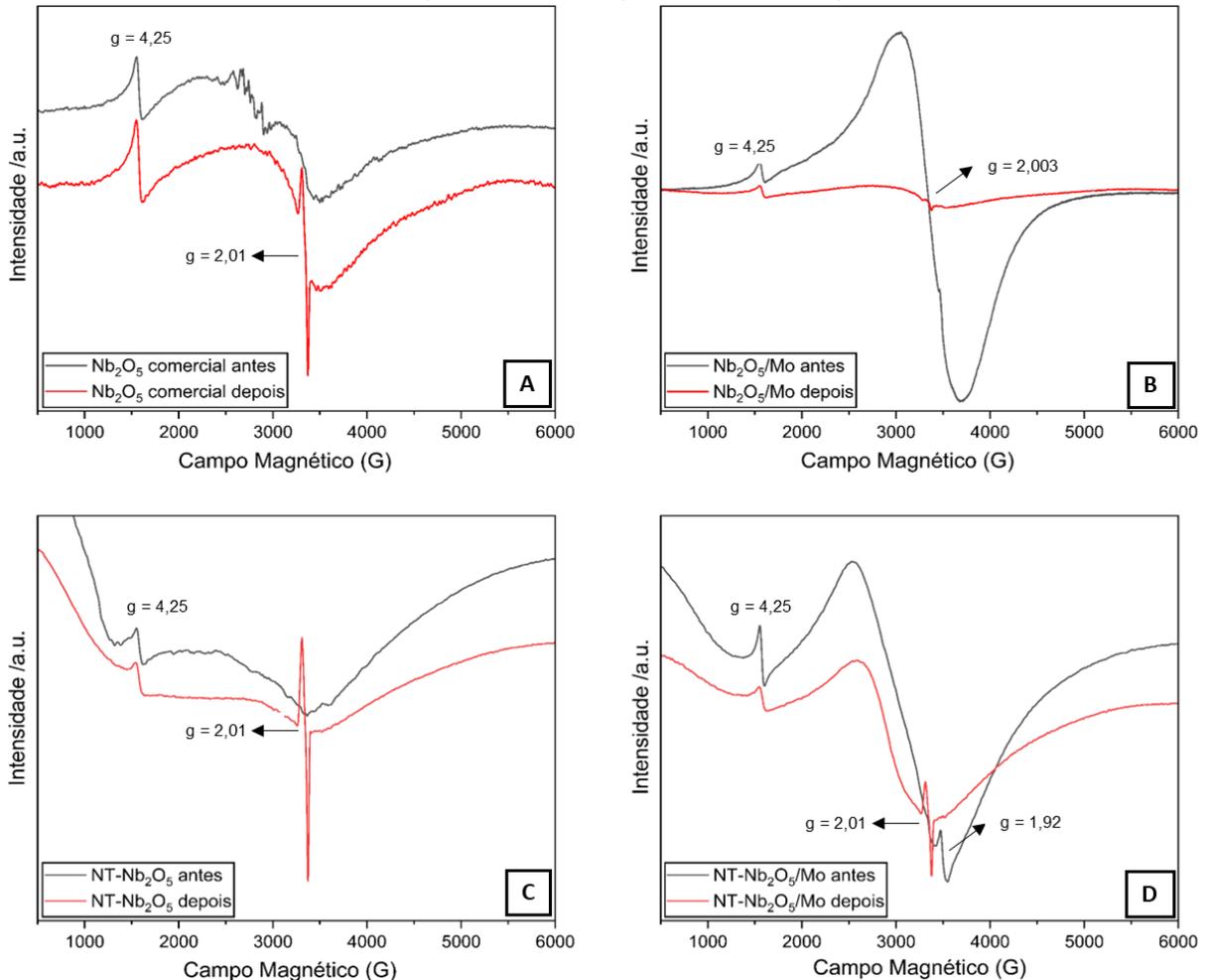


Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 38 apresenta os espectros de EPR para amostras sólidas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial (Figura 38a), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo (Figura 38b), NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 38c) e NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo (Figura 38d) antes e após os 60 minutos da reação de fotodegradação do alaranjado de metila. O fator g de cada amostra foi calculado utilizando a Equação 12 empregando as frequências específicas fornecidas pelo equipamento e considerando o ponto de intensidade zero dos sinais. O fator g, também chamado fator g de Landé, em homenagem ao físico que o descreveu pela primeira vez, está relacionado à resposta magnética de uma partícula com spin em um campo magnético externo. Através do seu valor é possível identificar as espécies que possuem elétrons desemparelhados.

Em todas as amostras de nióbio analisadas, foi observado um sinal em torno de  $g = 4,25$  ( $\sim 1570$  G), o qual está associado à presença de impurezas de ferro (Fe<sup>3+</sup>). O óxido de nióbio é obtido dos minerais columbita-tantalita, conforme mencionado anteriormente. Portanto, a presença de pequenas concentrações de ferro é uma característica intrínseca à composição do óxido de nióbio, conforme informado pela própria empresa CBMM (< 2 ppm) (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; FILHO *et al.*, 1998). Nas amostras NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo e NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Mo, observou-se uma redução na intensidade desse sinal, sugerindo uma diminuição na quantidade de ferro presente nas amostras. Essa observação pode estar relacionada aos procedimentos de lavagem após a síntese, que incluem a acidificação do meio utilizando HCl. Nesse processo, os íons Fe<sup>3+</sup> podem se dissolver e serem eliminados. Além disso, após a realização das reações de fotodegradação, também ficou evidente a diminuição da intensidade do sinal referente a esse íon.

Figura 38 - Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para amostras sólidas, antes (preto) e após 60 minutos de reação (vermelho), dos materiais a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , c) NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e d) NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ .



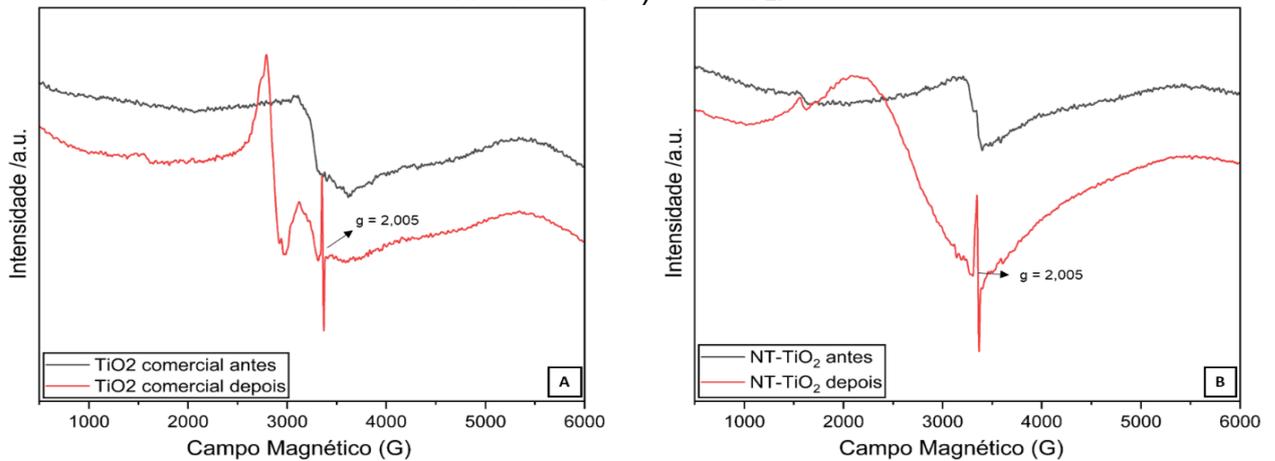
Fonte: elaborada pela autora.

Os espectros de EPR mostram que antes do tratamento, o material comercial exibe linhas espectrais distintas vinculadas ao  $\text{Nb}^{4+}$ , aparentes na região entre 2500 e 3000 G. Nesse estado de oxidação do nióbio, surge uma estrutura hiperfina de dez linhas, aparente antes da reação (Figura 38a), atribuída à presença de unidades tetraédricas de  $\text{NbO}_4$  que compõem o catalisador. Contudo, após a fotodegradação, essas características são perdidas. A estrutura hiperfina surge da interação entre o spin eletrônico de uma espécie paramagnética e o momento magnético nuclear dos átomos vizinhos, devido aos spins nucleares desses átomos. Isso gera um campo magnético local que afeta o spin eletrônico, resultando em um desdobramento adicional das transições de spin. O número de linhas hiperfinas depende do spin nuclear dos núcleos envolvidos ( $I$ ), que no caso do  $\text{Nb}^{4+}$  é igual a  $9/2$ , e da

multiplicidade das linhas é determinada pelo valor  $2I + 1$ , onde  $I$  é o spin nuclear. Quando múltiplos núcleos equivalentes estão presentes, o espectro exibirá  $2nI + 1$  linhas hiperfinas, sendo  $n$  o número de núcleos equivalentes.

No caso da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$ , um sinal intenso em  $g = 2,003$  já é evidente antes do processo de fotodegradação, indicando a presença de vacâncias (ou lacunas) de oxigênio, que são espécies  $\text{O}_2^-$  presas nos defeitos da superfície do fotocatalisador, provavelmente associado a presença de algum óxido de molibdênio, após o processo o sinal praticamente desaparece, o que pode ser um indicativo de que as espécies presentes anteriormente estão presente em uma concentração muito baixa ou que realmente não estão mais presentes (WANG *et al.*, 2011; XIE *et al.*, 2020). Em relação ao NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  antes da reação de fotodegradação, um sinal em  $g = 1,92$  é observado e indica a presença  $\text{Nb}^{4+}$ , porém com baixa intensidade, o que podendo estar relacionado a concentração de espécies  $\text{Nb}^{4+}$  não ser tão alta devido a presença de molibdênio, que também apresenta sinal de  $\text{Mo}^{5+}$  em  $g = 1,92$  e pode estar relacionada ao sinal do nióbio para que não seja tão evidente. A dificuldade em determinar com precisão certos sinais se deve a limitações do EPR, que geralmente é menos sensível do que outras técnicas espectroscópicas, como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ou a Espectroscopia Ultravioleta-Visível. Isso significa que as amostras devem conter uma quantidade relativamente alta de espécies paramagnéticas para obter um sinal detectável (AL-MADANAT *et al.*, 2021b).

Figura 39 - Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para amostras sólidas, antes (preto) e após 60 minutos de reação (vermelho), dos materiais a)  $\text{TiO}_2$  comercial e b) NT- $\text{TiO}_2$ .

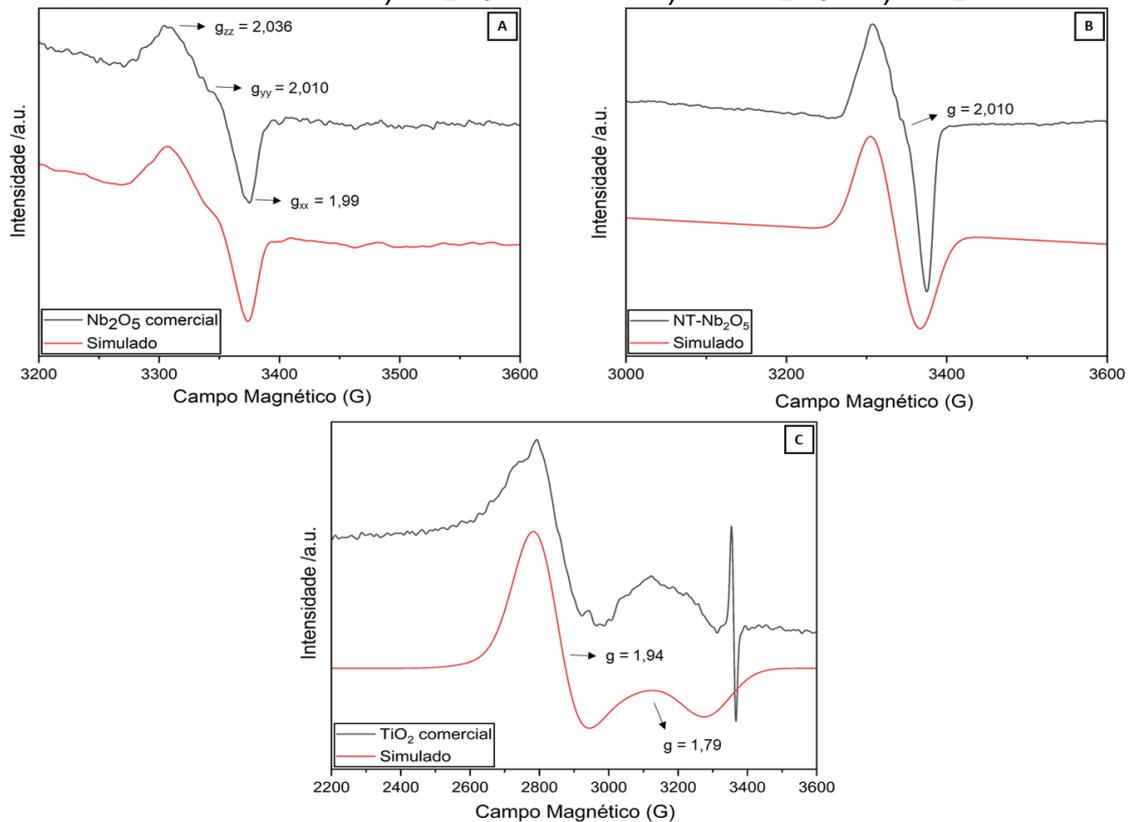


Fonte: elaborada pela autora.

Os espectros de EPR obtidos para o material  $\text{TiO}_2$  e NT- $\text{TiO}_2$ , podem ser visualizados na Figura 39. Antes da reação de fotodegradação, tanto o  $\text{TiO}_2$  comercial (Figura 39a) quanto o NT- $\text{TiO}_2$  (Figura 39b) apresentaram espectros com sinais com fatores  $g$  de 2,05 e 2,01, respectivamente. Esses sinais sugerem a existência de defeitos, como vacâncias significativas de oxigênio ( $V_o$ ) e estados de  $\text{Ti}^{3+}$ . As  $V_o$  representam os defeitos estruturais do oxigênio em diferentes pontos da rede cristalina e podem ser assumidas como elétrons quase livres. Por outro lado, os estados de oxidação  $\text{Ti}^{3+}$  representam imperfeições estruturais que estão relacionadas com espaços não ocupados no retículo cristalino de titânio (AHMED *et al.*, 2019; NOWOTNY *et al.*, 2008).

Os valores do fator  $g$  calculados para as amostras de  $\text{TiO}_2$  comercial e NT- $\text{TiO}_2$  após a reação foram iguais a 2,005 para os sinais mais intensos, atribuídos a radicais  $O_2^{\cdot-}$  resultantes dos buracos aprisionados na superfície ou em suas proximidades. Esses buracos são gerados devido a interação do oxigênio presente na estrutura do semiconductor (AL-MADANAT *et al.*, 2021b). Para uma avaliação mais detalhada, duas simulações foram realizadas para as amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$  P25 utilizando a ferramenta “EasySpin” no software MATLAB. Os resultados estão apresentados na Figura 40, estando os valores do fator  $g$  obtidos para ambos os materiais de acordo com as aproximações fornecidas pelo software.

Figura 40 - Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (preto) e suas simulações (vermelho) para as amostras sólidas obtidas após 60 minutos de reação fotocatalítica do material a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial b)  $\text{NT-Nb}_2\text{O}_5$  e c)  $\text{TiO}_2$  comercial.



Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados simulados obtidos estão em conformidade com os estudos conduzidos pelos pesquisadores Wada e Brayner e seus colaboradores (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; WADA *et al.*, 1988). O fator  $g$  anisotrópico é caracterizado por três valores principais,  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  e  $g_{zz}$ , que se relacionam com a orientação do radical em relação ao campo magnético nas três principais direções do espaço. Dessa forma, o valor esperado para  $g_{yy}$ , em torno de 1,89, característico do  $\text{Nb}^{4+}$ , não foi encontrado. Por outro lado, para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, um deslocamento desse sinal para  $g_{yy} = 2,01$ , combinado com a presença de sinais referentes a  $g_{zz}$  e  $g_{xx}$ , sugerem a presença de um elétron desemparelhado gerado pela formação de oxigênio. Dessa forma, é razoável supor que o sinal observado no espectro seja resultado da interação entre íons  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e os núcleos do átomo de nióbio. No entanto, vale mencionar que a série completa dos 10 sinais hiperfinos não pode ser devidamente identificada no espectro, devido à proximidade dos núcleos de  $\text{Nb}^{4+}$  entre si e à limitada resolução do espectro EPR.

Os valores simulados de g para o TiO<sub>2</sub> comercial, conforme ilustrado na Figura 40c, corroboram com a presença de Ti<sup>3+</sup> o qual pode ser atribuído à fase anatase do TiO<sub>2</sub> (AL-MADANAT *et al.*, 2021). Em contraste, nos nanotubos sintetizados, não ficou evidente o sinal característico do Ti<sup>3+</sup>, o que pode estar relacionado a diminuição da fase anatase do material, em que foi evidenciado que diminuiu de 80 para 20% quando comparado com o material comercial. Também, é possível que o sinal detectado nesses nanotubos seja uma combinação do sinal do oxigênio com a fase anatase.

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, a síntese bem-sucedida de nanofios de óxido de nióbio cristalinos foi realizada por meio do método hidrotérmico, utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial. A dopagem dos fotocatalisadores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com molibdênio resultou na incorporação desse metal, na estrutura do fotocatalisador, na forma de óxido.

As caracterizações realizadas para os materiais sintetizados comprovaram as modificações obtidas durante a síntese dos materiais. As imagens de microscopia revelaram a síntese de nanofios bem como a presença de aglomerados que indica, a inserção do óxido de molibdênio. Os difratogramas de raios X identificaram as diferentes fases cristalinas, evidenciando picos característicos de estruturas de óxido de nióbio cristalino, principalmente da fase monoclinica, molibdato de amônio e óxido de molibdênio. Adicionalmente, os materiais sintetizados apresentaram valores de *band gap* superiores aos de seus precursores, indicando possíveis modificações eletrônicas.

Os estudos de fotodegradação do corante alaranjado de metila, utilizando os catalisadores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , indicaram a eficácia da degradação do corante quando aliada à presença da radiação ultravioleta ( $\lambda = 393 \text{ nm}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os resultados indicaram que o meio ácido foi o mais promissor para a degradação do corante, apresentando uma degradação de 97% para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial. Para os materiais NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  e NT- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Mo}$  a porcentagem de degradação foi de 64, 41 e 32%, respectivamente. Os resultados alcançados estão em concordância com as propriedades das amostras, que indicaram uma maior área superficial tanto para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial quanto para o NT- $\text{TiO}_2$ . Os materiais sintetizados exibiram um valor de *band gap* superior em comparação com o material comercial. Essa diferença impacta na eficiência fotocatalítica, uma vez que a energia da fonte luminosa utilizada é de aproximadamente 3,14 eV. Um *band gap* maior do que a energia do fóton emitida, torna improvável a fotodegradação eficaz.

O NT- $\text{TiO}_2$ , utilizado como fotocatalisador de referência, alcançou uma fotodegradação de 98%. Embora as porcentagens de degradação entre o óxido de nióbio e o óxido de titânio tenham sido próximas, é válido destacar que o óxido de nióbio permite uma separação mais eficiente do fotocatalisador da solução do corante devido à sua maior facilidade de sedimentação. Além dos fotocatalisadores comerciais  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$ , o NT- $\text{TiO}_2$  apresentou uma elevada atividade fotocatalítica, até mesmo superior à observada com o material comercial. Embora a degradação visual tenha

sido mais pronunciada no TiO<sub>2</sub> comercial, as medidas de UV-Vis revelaram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial e o NT-TiO<sub>2</sub> apresentaram um percentual de degradação maior em 60 minutos de reação.

Dados cinéticos adicionais revelam que o TiO<sub>2</sub> apresenta uma constante de velocidade maior do que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando uma maior velocidade de degradação. Além disso, durante o processo de recuperação, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> demonstrou uma eficiência de separação superior em comparação com o TiO<sub>2</sub>, sendo possível recuperar 65% da massa inicial do óxido de nióbio e 50% do óxido de titânio.

A análise de ressonância paramagnética eletrônica evidenciou a presença de íons ferro no semicondutor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicativos de impurezas provenientes do processo de extração do mineral. Além disso, os sinais correspondentes a elétrons livres se intensificaram após a reação para os materiais Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial, NT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e NT-TiO<sub>2</sub>, indicando a presença de radicais adsorvidos nas superfícies dos fotocatalisadores, identificados como radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>). Essa observação confirma a formação dessas espécies reativas durante a reação, que favorecem o processo de degradação, podendo ter sido adsorvidos na superfície do fotocatalisador. No entanto, é importante ressaltar que, embora nenhum outro radical tenha sido detectado pela análise de EPR, outros radicais podem ter sido gerados em solução. Além disso, outras propriedades influenciam na eficiência da degradação, como área superficial, morfologia e *band gap*.

Essas descobertas fornecem informações valiosas para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficazes, com potenciais aplicações em processos de degradação de corantes e poluentes em ambientes industriais.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, G. et al. Oxygen-Cluster-Modified Anatase with Graphene Leads to Efficient and Recyclable Photo-Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> Supported by the Positron Annihilation Study. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 13103, 11 set. 2019.
- AKERDI, A. G.; BAHRAMI, S. H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103283, out. 2019.
- ALIPOUR MOGHADAM ESFAHANI, R. et al. Innovative carbon-free low content Pt catalyst supported on Mo-doped titanium suboxide (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>-Mo) for stable and durable oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 419–429, fev. 2017.
- AL-MADANAT, O. et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> Production from Naphthalene by Various TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Impact of Pt Loading and Formation of Intermediates. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 107, 13 jan. 2021a.
- AL-MADANAT, O. et al. Application of EPR Spectroscopy in TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Photocatalysis. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1514, 13 dez. 2021b.
- ANDRONIC, L.; DUTA, A. The influence of TiO<sub>2</sub> powder and film on the photodegradation of methyl orange. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 3, p. 1078–1082, dez. 2008.
- ARDILA-LEAL, L. D. et al. A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. **Molecules**, v. 26, n. 13, p. 3813, 22 jun. 2021.
- AUGUGLIARO, V. et al. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis. Em: **Heterogeneous Photocatalysis**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–24.

BAUER, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 140, n. 1, p. 87–92, abr. 2001.

BERRADI, M. et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, p. e02711, nov. 2019.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 13 mar. 2003.

CAVALCANTI, R. M. et al. Characterization of ZSM-5 modified with niobium pentoxide: the study of thiophene adsorption. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 40–50, jan. 2013.

CHARY, K. V. R. et al. Characterization and Reactivity of Molybdenum Oxide Catalysts Supported on Niobia. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4392–4399, 1 maio 2001.

CHARY, K. V. R. et al. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TiO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Catalysis--A Cross Disciplinary Vision**, v. 223, n. 1, p. 363–369, 1 dez. 2004.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2–3, p. 186–205, out. 2005.

CHEN, D. et al. Single-crystalline MoO<sub>3</sub> nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 25, p. 9332, 2011.

- DEL NERO, J. et al. Theoretical and experimental investigation of the second hyperpolarizabilities of methyl orange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 10, p. 104506, 8 mar. 2005.
- DEVI, G. S.; REDDY, P. S. P.; RAMYA, K. Sol-Gel Derived ZnO: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocomposite as Selective Hydrogen (H<sub>2</sub>) Gas Sensor. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 224–229, 2016.
- DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 481–488, maio 2017.
- DOS SANTOS, A. J. et al. Niobium Oxide Catalysts as Emerging Material for Textile Wastewater Reuse: Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes. **Catalysts**, v. 9, n. 12, p. 1070, 14 dez. 2019.
- ELGOHARY, E. A. et al. A Review of the Use of Semiconductors as Catalysts in the Photocatalytic Inactivation of Microorganisms. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1498, 10 dez. 2021.
- FANG, B. et al. Hollow semiconductor photocatalysts for solar energy conversion. **Advanced Powder Materials**, v. 1, n. 2, p. 100021, abr. 2022.
- FENG, S.-H.; LI, G.-H. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. Em: **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 73–104.
- FENG, X. et al. In-situ reduced ultrathin molybdenum oxide nanorods-Au heterojunction for boosted catalytic oxidation performance of cyclohexane. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 998, p. 122797, out. 2023.
- FERNANDES P. JÚNIOR, R. **SUMÁRIO MINERAL 2017**. Agência Nacional de Mineração, , 2017. Disponível em: <[https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-](https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de)

conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral\_2017>

FILHO, D. D. A. B. et al. Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 10, p. 2607–2616, maio 1998.

GIRI, M. et al. Absorption and Fluorescence Spectra of Methyl Orange in Aqueous Solutions. 2012.

GUO, Y. et al. Low temperature solution deposited niobium oxide films as efficient electron transport layer for planar perovskite solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 188, p. 66–72, dez. 2018.

HE, S.; SUN, X.; ZHANG, H. Influence of the protonation state on the binding mode of methyl orange with cucurbiturils. **Journal of Molecular Structure**, v. 1107, p. 182–188, mar. 2016.

HEINES, S. V. Peter Griess—Discoverer of diazo compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 35, n. 4, p. 187, abr. 1958.

HIRANO, T. et al. High specific surface area niobium-doped tin oxide nanoparticles produced in spray flames as catalyst supports in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, n. 1, p. 1, jan. 2023.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, nov. 2016.

HOSSAIN, M. K. et al. A comparative study on the influence of pure anatase and Degussa-P25 TiO<sub>2</sub> nanomaterials on the structural and optical properties of dye sensitized solar cell (DSSC) photoanode. **Optik**, v. 171, p. 507–516, out. 2018.

HUANG, G. et al. Applications of Lambert-Beer law in the preparation and performance evaluation of graphene modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 121582, mar. 2021.

KGATLE, M. et al. Degradation Kinetics of Methyl Orange Dye in Water Using Trimetallic Fe/Cu/Ag Nanoparticles. **Catalysts**, v. 11, n. 4, p. 428, 26 mar. 2021.

KUMARI, P.; KUMAR, A. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 100122, maio 2023.

KUNA, E. et al. Semiconductor catalysts based on surface-modified nanomaterials (SMNs) for sensors. Em: **Surface Modified Nanomaterials for Applications in Catalysis**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 197–222.

LI, J.; WU, Q.; WU, J. Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. Em: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). **Handbook of Nanoparticles**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 1–28.

LI, R.; LI, C. Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts. Em: **Advances in Catalysis**. [s.l.] Elsevier, 2017. v. 60p. 1–57.

LIM, J. H.; CHOI, J. Formation of niobium oxide nanowires by thermal oxidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 860–864, nov. 2009.

LOPES, O. F. et al. NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. **Química Nova**, 2014.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.

MALINGER, K. A. et al. Crystallization of anatase nanoparticles from amorphous precipitate by a continuous hydrothermal process. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 445–451, out. 2011.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, jul. 2016.

NOWOTNY, M. K. et al. Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5275–5300, 1 abr. 2008.

PINTO, M. B. et al. Structural, Electronic, and Thermodynamic Properties of the T and B Phases of Niobia: First-Principle Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 12, p. 2399–2409, 30 mar. 2017.

PRADO, A. G. S. et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, ago. 2008.

PYTLICEK, Z. et al. On-chip sensor solution for hydrogen gas detection with the anodic niobium-oxide nanorod arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 284, p. 723–735, abr. 2019.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 10 out. 2016.

REN, H. et al. Synthesis, Functional Modifications, and Diversified Applications of Molybdenum Oxides Micro-/Nanocrystals: A Review. **Crystal Growth & Design**, v. 18, n. 10, p. 6326–6369, 3 out. 2018.

- SANTOS, I. C. M. S. et al. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**, v. 21, n. 20, p. 2009–2015, set. 2002.
- SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 1, p. 40–52, jan. 1966.
- SHINDY, H. A. Basics in colors, dyes and pigments chemistry: A review. **Chemistry International**, 2016.
- SINGH, N. et al. Efficient cascade C-N coupling reactions catalyzed by a recyclable MoOx/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanomaterial for valuable N-heterocycles synthesis. **Molecular Catalysis**, v. 532, p. 112742, nov. 2022.
- SRIDHARAN, R. et al. Integrated approach on azo dyes degradation using laccase enzyme and CuI nanoparticle. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 370, mar. 2021.
- SU, Z. et al. Fabrication, microstructure, and hydration of nano β-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> powder by co-precipitation method. **Construction and Building Materials**, v. 296, p. 123737, ago. 2021.
- TAHMASEBI, N.; KHALILDASHTI, M. Synthesis of MoOx nanostructures with the assistance of polymeric surfactants for dye removal from water. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 37, n. 3, p. 448–455, mar. 2020.
- TAO, Y. et al. Niobium oxide prepared through a novel supercritical-CO<sub>2</sub>-assisted method as a highly active heterogeneous catalyst for the synthesis of azoxybenzene from aniline. **Green Chemistry**, v. 21, n. 21, p. 5852–5864, 2019.
- VARGHESE, B.; HAUR, S. C.; LIM, C.-T. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanowires as Efficient Electron Field Emitters. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 27, p. 10008–10012, 10 jul. 2008.

VENKATACHALAPATHY, R. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 1, n. 12, p. 614–617, 1 dez. 1999.

WADA, Y. et al. Catalytic Activity of Nb–Si Mixed Oxides Induced by Reduction with Hydrogen. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 61, n. 11, p. 3839–3843, nov. 1988.

WANG, Y. et al. A high-performance ethanol gas sensor based on Ce-doped SnO<sub>2</sub> nanomaterials prepared by the Pechini method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 137, p. 106188, jan. 2022.

WANG, Z. et al. Probing paramagnetic species in titania-based heterogeneous photocatalysis by electron spin resonance (ESR) spectroscopy—A mini review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2–3, p. 353–362, jun. 2011.

WARING, D. R.; HALLAS, G. (EDS.). **The Chemistry and Application of Dyes**. Boston, MA: Springer US, 1990.

XIE, S. et al. A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 21947, 23 fev. 2016.

XIE, S. et al. Tunable localized surface plasmon resonances in MoO<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced catalytic activity for CO<sub>2</sub> photoreduction under visible light. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 7, p. 1125–1131, jul. 2020.

XIN, W. et al. Synthesis and Characterization of Mn–C–Codoped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye under Sunlight Irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–7, 2012.

YAMASHITA, K. et al. Activity and acidity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> in the Friedel-Crafts alkylation. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3–4, p. 385–391, 15 dez. 2006.

YANG, G.; PARK, S.-J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, v. 12, n. 7, p. 1177, 11 abr. 2019.

YI, T.-F. et al. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors. **Nano Energy**, v. 85, p. 105955, jul. 2021.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 11225, 2 ago. 2019.

ZHANG, M. et al. Preparation of ammonium molybdate by oxidation roasting of molybdenum concentrate: A comparison of microwave roasting and conventional roasting. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 167, p. 108550, out. 2021.

ZULFIQAR, M. Development of niobium doped tin oxide nanostructure via hydrothermal route for photocatalytic degradation of methylene blue and antimicrobial study. **Ceramics International**, p. S0272884223020540, jul. 2023.