

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Guilherme Rodrigues de Farias

**ESTUDO DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM Nb₂O₅ APLICADOS A
REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**

Belo Horizonte (MG)

2022

Guilherme Rodrigues de Farias

**ESTUDO DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM Nb₂O₅ APLICADOS A
REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial para
a obtenção do título de Bacharel em
Química Tecnológica.
Orientador: Prof. Dr. Eudes Lorençon**

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2022

Guilherme Rodrigues de Farias

**ESTUDO DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM Nb₂O₅ APLICADOS A
REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado
em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 08 de novembro de 2022

**Prof. Dr. Eudes Lorençon
(orientador – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira
(avaliador – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Raquel Vieira Mambrini
(avaliadora – CEFET-MG)**

Dedico esse trabalho aos meus pais,

Jorge e Keila.

Obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir chegar até a este momento.

Agradeço a minha família por todo suporte e apoio oferecido em todos os momentos de dificuldade e alegrias.

Ao professor Eudes Lorençon pela paciência e atenção ao me orientar, ajudar, ensinar e aconselhar neste trabalho.

Ao professor e amigo Wallace Doti do Pim que me guiou, auxiliou e me inspirou durante meu caminhar na graduação.

Aos meus amigos de faculdade que estiveram comigo durante estes anos. Levarei comigo cada momento que passamos juntos.

Aos mestres e professores uma gratidão ímpar pelo conhecimento transmitido a mim, fazendo com que eu me apaixonasse e admirasse ainda mais os estudos.

Aos professores Leonel Teixeira e Raquel Mambrini por aceitarem fazer parte da banca avaliadora deste trabalho.

RESUMO

DE FARIAS, G. R.; LOURENÇON, E. Estudo de fotocatalisadores baseados em Nb₂O₅ aplicados a remoção de poluentes orgânicos persistentes.

No presente trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica sobre fotocatalisadores baseados em Nb₂O₅ aplicados a remoção de poluentes orgânicos persistentes. Mediante a diversidade de poluentes que apresenta a literatura, esta revisão procurou estudar as possíveis variações que favoreciam catalisadores a base Nb₂O₅, e que fazem com que esse semicondutor apresente melhor atividade catalítica e também avaliar a possibilidade de aplicação. Dentre as variações nos materiais a base de Nb₂O₅ estão algumas propriedades desejadas pelos autores dos trabalhos, como área superficial, dopagem, morfologia, todas elas obtidas a partir do método de síntese em que os principais, mais citados, aparecem explicados e exemplificados. Também há variações nas aplicações como exemplo a radiação utilizada nos processos e a concentração do catalisador. Como há uma vasta gama de possibilidade, este trabalho buscou relacionar as diferenças entre os materiais obtidos e a eficiência e aplicabilidade, para a remoção de azul de metileno. Este por ser o contaminante com maior quantidade de estudos de remoção utilizando fotocatalisadores baseados em Nb₂O₅. Ao final foi possível observar que semicondutores que possuem maior área superficial específica; mistura de fases cristalinas e amorfas; e que absorvem na região do visível apresentam melhor atividade catalítica e possuem maior facilidade de aplicação *in situ*.

Palavras-chave: Fotocatalisadores Heterogêneos; Óxido de Níóbio; Azul de Metileno.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Artigos encontrados com o termo “ <i>niobium oxide photocatalytics</i> ” na coleção <i>Web of Science</i>	3
Figura 2. Perfil de publicação de artigos na <i>Web of Science</i> encontrados a partir dos termos “ <i>niobium oxide photocatalysis</i> ” de 2012 a 2022.	4
Figura 3. <i>Band gap</i> de óxidos, comparativo Nb ₂ O ₅ e TiO ₂	8
Figura 4. Bandas de Valência e Condução	9
Figura 5. Mineral Columbita	10
Figura 6. Mineral Octaédrico Pirocloro.....	11
Figura 7. Energia de ativação vs. Caminho de reação.....	12
Figura 8. Alguns tubos de pressão (a); Reatores hidrotermais (b) e Recipientes selados de politetrafluoretileno.	17
Figura 9. Anodização para formação de óxido de nióbio.....	19
Figura 10. Mecanismo de interação dos fotocatalisadores e poluentes.	21
Figura 11. MEV do Nb ₂ O ₅ obtido após calcinação do Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	25
Figura 12. Cinética de adsorção apresentada por De Moraes et al., (2018) a) Efeito da dosagem de catalisador na adsorção do azul de metileno, b) efeito da concentração inicial de corante na adsorção de azul de metileno.	27
Figura 13. Cinéticas de degradação apresentada por De Moraes et al., (2018) a) Efeito da concentração inicial de corante na degradação de azul de metileno b) efeito da dosagem de catalisador na degradação do azul de metileno c) efeito da radiação na degradação do azul de metileno.....	27
Figura 14. Processo de anodização produção de Nb ₂ O ₅ amorfo.....	28
Figura 15. MEV dos óxidos de nióbio (a, b) 350 °C, (c, d) 550 °C e (e, f) sintetizados por Liu et al., (2017).	29
Figura 16. a) Espectro de UV-vis dos materiais e b) imagem dos óxidos, obtidos por Liu et al., (2017).	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fotocatalisadores baseados em Nb ₂ O ₅ aplicados a degradação de poluentes	23
Tabela 2. Fotocatalisadores baseados em Nb ₂ O ₅ remoção de Azul de Metileno.....	25
Tabela 3. Materiais obtidos por Liu et al., (2017)	29
Tabela 4. Óxido de nióbio de Do Prado e Oliveira, (2017).....	32
Tabela 5. Condições reacionais e % de degradação do azul de metileno por De Carvalho et al., (2020).....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BET	Área Superficial Específica
BV	Banda de Valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CZE	Eletroforese Capilar de Zona
E_{bg}	Energia de <i>band gap</i>
eV	Elétron-volt
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Nanômetro
PC	Polímero de Coordenação
POA	Processo Oxidativo Avançado
POP	Poluente Orgânico Persistente
THMs	Trihalometanos
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. METODOLOGIA	3
3. DESENVOLVIMENTO	5
3.1. Risco da presença de potenciais poluidores nas águas	5
3.2. Tratamento de efluentes	6
3.2.1. Processos Oxidativos Avançados	6
3.3. Semicondutores	8
3.4. Nióbio	10
3.4.1. Catalisadores a base de nióbio	12
3.4.2. Óxido de nióbio nos catalisadores heterogêneos	14
3.4.3. Síntese de Nb ₂ O ₅	15
3.4.3.1. Método Sol-Gel	15
3.4.3.2. Método de precipitação	16
3.4.3.3. Método do precursor polimérico	17
3.4.3.4. Hidrotermal	17
3.5. Aplicação dos fotocatalisadores heterogêneos a base de Nióbio à remediação ambiental	20
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	38

1. INTRODUÇÃO

Junto ao crescimento populacional cresce a demanda por água potável e conseguinte dessa necessidade, aumenta a contaminação dos recursos hídricos tornando a água potável um dos principais desafios deste século. O crescimento demográfico é acompanhado por outros crescimentos diversos, entre eles o aumento da poluição e a diminuição de recursos naturais. Frank (2008) e Lima *et al.* (2017) descrevem os fármacos como uma potencial fonte de poluição da água, denotados microcontaminantes. Apesar de apresentarem concentrações pequenas, os fármacos apresentam uma alta taxa de reposição nos efluentes e também são pseudo-persistentes, finalidade terapêutica que se estende para o meio ambiente, permanecendo consideravelmente com manutenção das propriedades químicas (FRANK, 2008; KERKEZ-KUYUMCU; BAYAZIT; SALAM, 2016; LIMA *et al.*, 2017). Prado *et al.* (2008) relatam a necessidade de remoção de corantes, por estes apresentarem efeitos tóxicos aos organismos aquáticos, e também, por muitas vezes impedirem a penetração da luz em águas contaminadas. Esses compostos não são biodegradáveis e possuem efeitos adversos ao meio ambiente, causando efeitos agudos e crônicos, sendo que, estudos demonstraram ação inibidora de fotossíntese em algas (PAN *et al.*, 2008; KERKEZ-KUYUMCU; BAYAZIT; SALAM, 2016). A remoção desses e de outros contaminantes se faz necessário, entretanto os tratamentos convencionais de efluentes demonstram uma baixa ou nula eficácia na degradação e remoção (GOMES *et al.*, 2017). Minimizar o potencial poluidor dos efluentes é uma grande busca das tecnologias atuais, os processos oxidativos avançados (POAS), como a catálise e a fotocatalise heterogênea, têm sido uma das alternativas a esta problemática, transformando os compostos em estruturas de menor toxicidade ou biodegradáveis (FRANK, 2008; COLEDAM *et al.*, 2017; DA CUNHA *et al.*, 2019).

Sendo assim, a busca por materiais que possam atuar como catalisadores tornou-se crescente. Catalisadores heterogêneos baseados em nióbio receberam uma atenção especial por apresentar maior estabilidade química e seletividade em reações que eram utilizados catalisadores convencionais (LOPES *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2021). Materiais constituídos por uma heteroestrutura com óxido de nióbio, possuem ampla variação de ligações, e valores de *band gap*, que quando combinado com outros materiais apresentam características únicas que resultam em catalisadores para uma ampla variedade de reações. Também nessas reações, óxidos metálicos puros ou dopados são usados como fotocatalisadores (TANAKA *et al.*, 1993; ZIOLEK, 2003; PRADO *et al.*, 2008). Estes

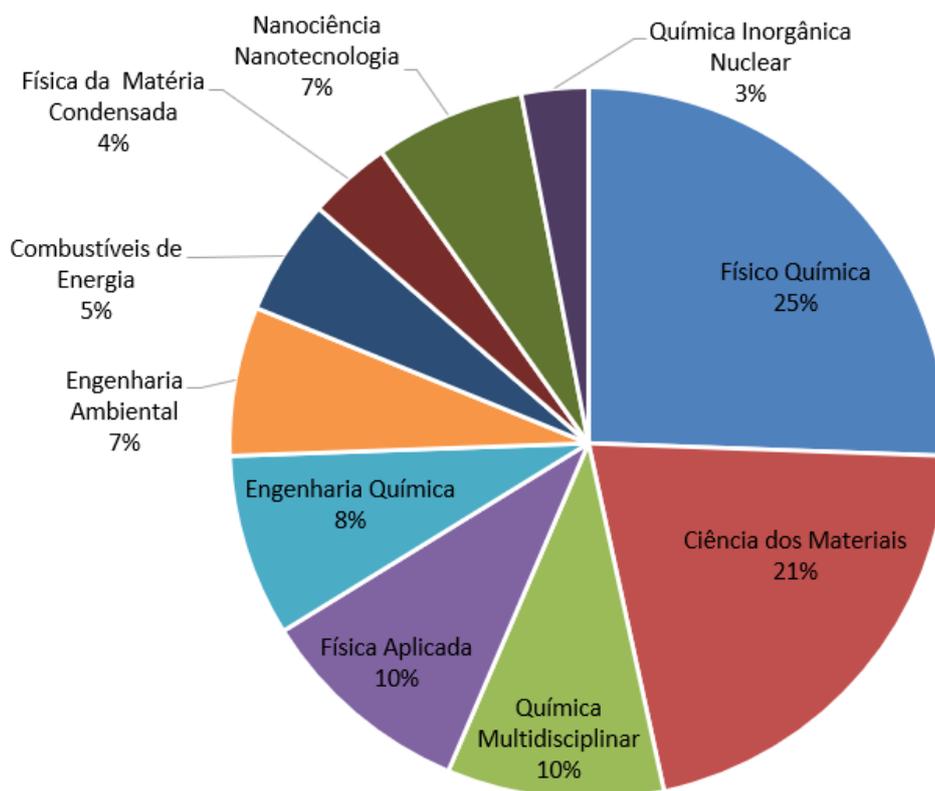
materiais aparecem como sendo uma das tecnologias mais promissoras no tratamento de efluentes contaminados por compostos de ampla complexidade química e não biodegradáveis (LOPES et al., 2015; SOUZA et al., 2015; DA CUNHA et al., 2019). Porém o TiO_2 permanece sendo o semicondutor mais utilizado para essa linha de pesquisa, devido ao fato de ter sido o primeiro fotocatalisador aplicado a POAs apresentando uma boa atividade catalítica. Entretanto, o fato de o nióbio ser um metal abundante, com detenção quase exclusiva no Brasil (LOPES et al., 2015) justifica a sua empregabilidade em reações para remediação ambiental sendo empregado como catalisador heterogêneo nas reações de remoção de contaminantes.

Sendo assim, esta revisão bibliográfica buscou atentar para estudos que utilizaram o Nb_2O_5 como fotocatalisador aplicado na remoção de poluentes orgânicos persistentes. Observou-se a diversidade de poluentes em que podem ser aplicados para a remoção e as possibilidades das variações nos processos de degradação. Consequente, traçou as semelhanças dos estudos de catalisadores baseados em Nb_2O_5 aplicados na remoção de azul de metileno, este fora escolhido mediante a maior quantidade de artigos voltados à este contaminante.

2. METODOLOGIA

Para execução deste trabalho foi realizada uma pesquisa bibliográfica na base de dados da *Web of Science* através do portal de Periódicos da Capes. Com intuito de se obter artigos que obtinham maior número de citações e referências, foi realizada uma busca com os termos “*niobium oxide photocatalysis*”, foram encontrados 153 artigos relacionados a busca. No período dos últimos 5 anos foram encontrados 83 artigos, estes artigos estão distribuídos em diferentes áreas de estudos em diferentes proporções, como apresentado na Figura 1, dentre elas Físico-Química; Ciência dos Materiais; Engenharia Química e Engenharia Ambiental.

Figura 1. Artigos encontrados com o termo “*niobium oxide photocatalytics*” na coleção *Web of Science*

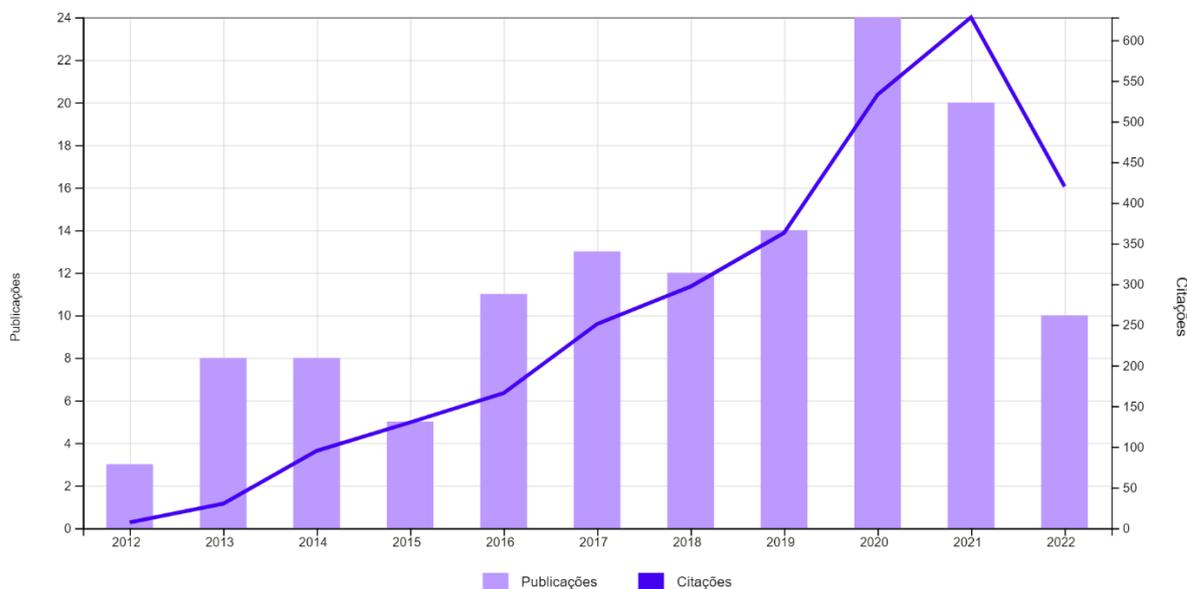


Fonte: *Web of Science*, 2022.

Uma nova busca com o mesmo termo “*niobium oxide photocatalytics*”, com o período de 2012 a 2022 foi feita com intuito de encontrar um possível aumento nas publicações voltadas para aplicação de óxido de nióbio como fotocatalisadores. Esta

evolução é percebida na Figura 2, onde é possível ver o aumento das citações e publicações, demonstrando um destaque nos trabalhos que vem sendo realizado.

Figura 2. Perfil de publicação de artigos na *Web of Science* encontrados a partir dos termos “*niobium oxide photocatalysis*” de 2012 a 2022.



Fonte: *Web of Science*, 2022.

No gráfico apresentado na Figura 2, percebe-se um decaimento nas publicações e citações após o ano de 2020, este fator pode ser atribuído a efeitos causados pela pandemia de COVID-19.

Posteriormente foi feito um refino na busca com o termo “*environmental*” em que foram encontrados 38 artigos entre os 153 artigos pesquisados anteriormente. O intuito desta busca foi encontrar as aplicações dos óxidos de nióbio aplicados como fotocatalisadores para ações que visem benefícios ao meio ambiente. Diante disso, artigos contendo a degradação de poluentes orgânicos persistentes foram encontrados, sendo uma maior quantidade de trabalhos com o contaminante azul de metileno. Sendo assim, um novo refino de busca foi efetuado com os termos “*methylene blue*”, onde o resultado fora 26 artigos entre os 153 artigos da busca com os termos “*niobium oxide photocatalysis*”,

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. Risco da presença de potenciais poluidores nas águas

Para o avanço da sociedade e manutenção da vida, é essencial o acesso a água limpa. O crescimento populacional junto ao avanço tecnológico da humanidade tem gerado muitas substâncias prejudiciais ao meio ambiente. A contaminação pode chegar ao meio aquático através de diversas fontes, como indústria, efluentes domésticos e agroindustrial. Essas ações exógenas são uma séria ameaça para a saúde humana e o ecossistema. Consequente podem ser a causa do esgotamento dos recursos de água potável no futuro (ANDREOZZI et al., 2005; KERKEZ-KUYUMCU; BAYAZIT; SALAM, 2016; GOMES et al., 2017).

Nos corpos d'água destacam-se alguns tipos de contaminantes que possuem pequena ou nenhuma biodegradabilidade no meio ambiente, ocasionando a sua prevalência, são esses denominados Poluentes Orgânicos Persistentes POP (ANDREOZZI et al., 2005; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010). Dentre os contaminantes orgânicos, os corantes devem ser destacados, pois podem apresentar efeito tóxico. Não somente o efeito tóxico, também podendo levar a alteração do pH e impedimento de penetração da luz nas águas em que estão presentes, fazendo com que o corpo aquífero em que foram despejados torne-se excluído de atividade biológica (PRADO et al., 2008; DE MORAES et al., 2018). Junto aos corantes outras classes são preocupantes pelo efeito recalcitrante e pela alta taxa de reposição, como os fármacos e desreguladores endócrinos. Isto pois, os fármacos e desreguladores endócrinos podem vir a causar diversos efeitos prejudiciais aos organismos vivos, estes danos morfológicos, metabólicos e até alterações sexuais, manifestam na forma de diminuição de produção de esperma, feminização de machos, declínio de reprodução e até mesmo óbito e extinção das espécies (KERKEZ-KUYUMCU; BAYAZIT; SALAM, 2016; LIMA et al., 2017).

Apesar de aparecerem em pequenas concentrações (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$), os fármacos e desreguladores endócrinos são microcontaminantes que podem causar grandes impactos devido ao uso extensivo da população, assim como os seus produtos de degradação, quanto a efeito tóxico e carcinogênico. Semelhante é o efeito da baixa concentração de corantes, onde, é constatado que um corpo de água pode ser parcialmente colorido com apenas 1 mg L^{-1} de corante, ocasionando o impedimento da passagem de luz, prejudicando a fotossíntese no meio aquático e consequentemente a indisponibilidade de

oxigênio, e possível eutrofização deste corpo d'água (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010; LIMA et al., 2017).

As classes de compostos citados foram observadas em águas superficiais, águas subterrâneas e água potável (DE MORAES et al., 2018). A última se torna preocupante, mediante a possível ineficiência dos tratamentos tradicionais de efluentes na remoção destes contaminantes (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010; DE MORAES et al., 2018).

3.2. Tratamento de efluentes

Os efluentes industriais assim como os domésticos podem conter potenciais contaminantes. Estes caracterizam-se assim por possuir alta toxicidade e persistência no meio ambiente. Os métodos mais convencionais para o tratamento de efluentes são baseados na utilização de oxidação biológica e/ou fenômenos físico-químicos como coagulação; floculação; *air stripping*; osmose reversa e em alguns casos mais específicos a utilização de adsorção (comumente utilizando carvão ativado como o sorvente). Entretanto, esses processos tornam-se ineficientes devido a diversidade de composição, solubilidade no efluente, e a alta estabilidade molecular dos compostos. A oxidação biológica sofre limitação diante da não biodegradabilidade e toxicidade dos compostos. Enquanto os métodos físico-químicos realizam transferência de fase, líquida para sólida, mas não a eliminação contaminante, que pode retornar aos corpos d'água.

Nessa perspectiva estudos tem procurado otimizar os tratamentos já utilizados baseados na alteração e implementação de métodos. Uma alternativa que se apresenta atrativa são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que promovem a oxidação das substâncias que não são removidas por métodos convencionais, promovendo a formação de compostos inócuos (GOMES et al., 2017; DE MORAES et al., 2018).

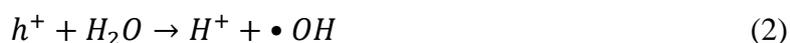
3.2.1. Processos Oxidativos Avançados

Uma tecnologia que tem sido destaque na remoção de contaminantes em águas residuais são os POAs, isso devido a sua eficiência em aplicação e redução de impactos ambientais. Dentre os processos para remoção de poluentes orgânicos persistentes, destacam-se a fotocatalise heterogênea, ozonólise, reações Fenton e tipo Fenton e Oxidação em Água Supercrítica. (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

A fotocatalise heterogênea, se mostra como um exemplo que tem ganhado atenção significativa nas pesquisas e desenvolvimentos de novos materiais e possíveis aplicações

à remediação ambiental. Mecanismos de reação de processos fotocatalíticos têm sido discutido na literatura. Entre os diferentes processos oxidativos avançados, a fotocatalise utilizando dióxido de titânio TiO_2 surgiu como uma tecnologia promissora de tratamento de efluentes (PRADO et al., 2008; FERRARI-LIMA et al., 2015). As principais vantagens do processo são a baixas limitações de transferência de massa e operação em condições ambientais, além de ser um catalisador de baixo custo, alta área superficial, fácil produção e obtenção, comercialmente disponível, não tóxico e fotoquimicamente estável (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010; JARAMILLO-PÁEZ et al., 2018).

Nas reações fotoquímicas a energia de ativação é fornecida por absorção de luz. Ao incidir luz (fóton ($h\nu$)) que excede a energia de *band gap* (E_{bg}) ($h\nu > E_{bg} = 3,2$ eV) do semicondutor dióxido de titânio TiO_2 ocorre excitação dos elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução e são produzidos buracos (h^+) na banda de valência, Equação 1. Esse “buraco” da banda de valência reagem com a água (H_2O), Equação 2, ou íons hidróxido (OH^-) adsorvidos na superfície de um catalisador, Equação 3, dando origem a radicais hidroxila ($\bullet OH$). Os radicais hidroxila são oxidantes fortes e reagem prontamente com as substâncias presentes no meio reacional, essas presentes na superfície do catalisador ou não. Os $\bullet OH$ são capazes de abstrair elétrons ou átomos de hidrogênio, dando origem a radicais orgânicos, estas reações ocorrem em cadeia, e o intuito é que após sucessivas etapas, os poluentes orgânicos venham a ser transformados em produtos finais inócuos como a exemplo, dióxido de carbono CO_2 , água e sais orgânicos de menor complexidade ou biodegradáveis Equação 4 (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010; GOMES et al., 2017; DE MORAES et al., 2018).

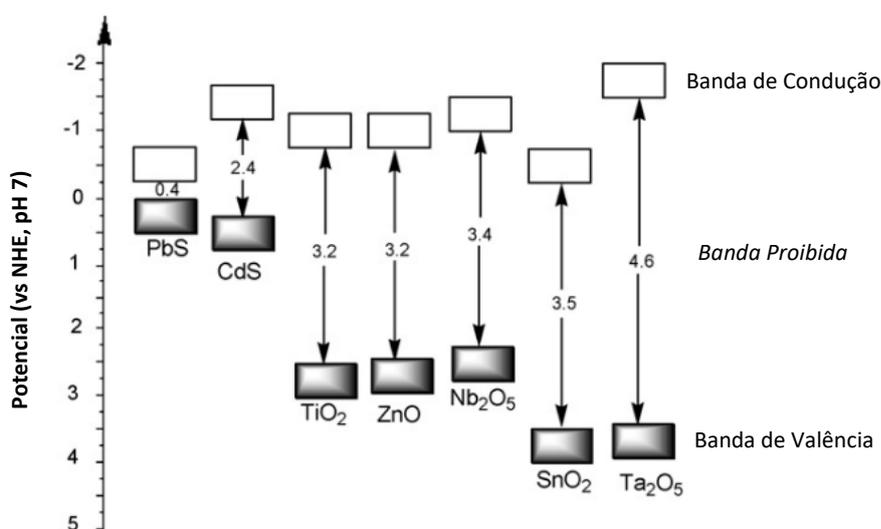


Atualmente o TiO_2 aparece na literatura como o mais indicado entre os semicondutores para ser utilizado em reações de fotodegradação de contaminantes, é também o mais referenciado em questão de parâmetros quanto a comparação de eficiência de novos fotocatalisadores (LOPES et al., 2015; MORAIS et al., 2017; DE MORAES et al., 2018). Isso se deve ao fato do seu poder oxidante, baixo custo e valor de *band gap*. Entretanto, Prado et al. (2008) relatam que o TiO_2 forma hidrocoloides com alta

estabilidade em água, o que favorece a atividade catalítica, mas esta estabilidade forma suspensões de difícil separação e reaproveitamento do catalisador. De acordo com De Moraes *et al.* (2018) a aplicação de TiO_2 em larga escala é prejudicada pela baixa eficiência sob radiação solar e altas taxas de recombinação, além, da dificuldade em separação e recuperação.

A química verde afirma que para ser um bom catalisador a recuperação e a reaplicação necessitam viabilidade. Com isso, os óxidos de nióbio se tornam atrativos, devido ao valor de *band gap* semelhante ao do TiO_2 , Figura 3, e que óxidos de nióbio não apresentam hidrocoloides estáveis, tornando-se mais interessante diante da facilidade de reciclo (PRADO *et al.*, 2008; JARAMILLO-PÁEZ *et al.*, 2018 DE MORAES *et al.*, 2018).

Figura 3. *Band gap* de óxidos, comparativo Nb_2O_5 e TiO_2 .

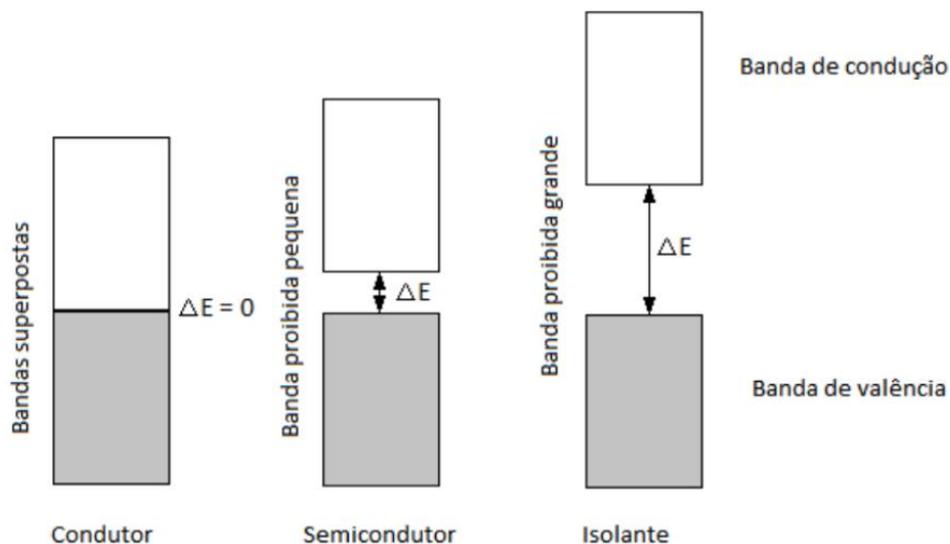


Fonte: adaptado de Prado *et al.* (2008).

3.3. Semicondutores

Um semicondutor é um composto que possui uma estrutura eletrônica onde as bandas de valência (BV) estão preenchidas e bandas de condução (BC) desocupadas, em que estas bandas BV e BC possuem diferença de energia em que não existem níveis eletrônicos para serem ocupados, Figura 4. Quando um fóton com energia igual ou superior ao *band gap* atinge um semicondutor, um elétron da banda de valência é excitado para banda de condução.

Figura 4. Bandas de Valência e Condução



Fonte: KOGA, 2019.

Segundo a Lei de Stark-Einstein da fotoquímica, o número de fótons absorvido é igual ao número de moléculas que fazem transição para um estado eletrônico excitado. Essa lei pode ser violada, se um feixe de um laser de alta potência fornecer uma densidade alta de fótons, onde probabilisticamente uma molécula pode vir a ser atingida simultaneamente por dois fótons. Assim como em casos raros um único fóton excita duas moléculas em contato direto (LEVINE, 2016). A utilização de feixes de alta potência não se integram a possibilidades de aplicação ambiental visando uma aplicação prática e cotidiana, com baixo custo energético, mas aparecem em literaturas a princípio de elucidação de mecanismos (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005; LIMA et al., 2017). Independente do mecanismo de reação, a vacância entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor deve possuir potencial energético adequado para interagir com outras espécies e ocorrer a transferência de elétrons, caso contrário o semicondutor não se aplicará para reações de oxirredução das moléculas do meio reacional. (LOPES et al., 2015; LEVINE, 2016). Diversos são os semicondutores estudados na remediação ambiental frente a degradação de poluentes, orgânicos presentes em corpos d'água. O TiO_2 (mais utilizado e referenciado catalisador heterogêneo) possui valores energéticos de bandas próximas ao do Nb_2O_5 , como apresentado na Figura 3, sugerindo a possibilidade de substituição pelo óxido de nióbio. Outra propriedade importante é o tempo de vida das cargas fotogeradas, visto que a transferência dos elétrons para outra

molécula antes do retorno ao estado fundamental, implica na maior eficiência e aplicabilidade de um semiconductor como fotocatalisador (LOPES et al., 2015; DO PRADO; OLIVEIRA, 2017; DE MORAES et al., 2018).

3.4. Nióbio

O nióbio (Nb) é um elemento químico abundante na crosta terrestre, porém as reservas minerais que apresentam este elemento encontram-se mal distribuídas no mundo, neste contexto o Brasil possui posição privilegiada, isto pois das reservas exploráveis 90% se encontram em solo brasileiro (DE LIMA, 2010; LOPES et al., 2015). A localização e distribuição é majoritária na região de Araxá-MG e Tapira-MG, cerca de 75%, explorados pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), o restante encontram-se nos estados do Amazonas, cerca de 21%, e Goiás, cerca 14%. No mundo o restante de nióbio explorável se encontra na Austrália e Canadá. As reservas exploráveis nestes dois últimos países são insignificantes quando comparadas a produção alcançada pelo Brasil, cerca de 98%, que atende à demanda mundial, onde, no topo da lista se encontram Estados Unidos e China como maiores consumidores do metal (DE LIMA, 2010; CASTRO, 2017).

As principais fontes de obtenção de Nb no Brasil ocorre principalmente na forma de dois minerais principais, o primeiro é conhecido como columbita, Figura 5, nesta o Nb aparece junto ao tântalo na forma mineral $[(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6]$ sendo a predominância do Nb muito superior ao tântalo, o segundo é o pirocloro de forma mineral $(Na_3,Ca)_2(Nb,Ti)(O,F)_7$, Figura 6. (DEARDO, 2003; LOPES et al., 2015; CASTRO, 2017).

Figura 5. Mineral Columbita



Fonte: DIDÁTICOS, 2019.

Figura 6. Mineral Octaédrico Pirocloro



Fonte: SEER e DE MORAES, 2018.

Posterior a extração, o nióbio é majoritariamente processado e comercializado na forma de liga ferro-nióbio; óxido de nióbio de alta pureza (98,5%); óxido de nióbio de grau óptico (99,5%); e na forma metálica (DE LIMA, 2010; CASTRO, 2017). A aplicação destes materiais é ampla, principalmente nos setores de siderurgia, na presença de superligas tornando-as mais leves e também conferindo maior resistência a corrosão. Em especial no setor aeroespacial, construção civil de grande porte, tecnologia nuclear, ou sendo utilizado como microcapacitores, fazendo com que materiais contendo nióbio ganhem destaque (CASTRO, 2017).

Entretanto, mesmo estando em uma posição favorável do cenário comercial, o nióbio é vendido com baixo valor agregado se comparado a outros metais e suas ligas (CASTRO, 2017). Em 2010 com intuito de ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país, o Ministério de Minas e Energia do Brasil recomendou o uso do metal na indústria siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio de pesquisa e desenvolvimentos novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, óticos, da indústria aeronáutica, automobilístico e de tecnologias avançadas. Medidas essas, que proporcionam um aumento do valor sobre a matéria-prima, promovem crescimento interno e expandem o comércio exterior (DE LIMA, 2010; LOPES et al., 2015).

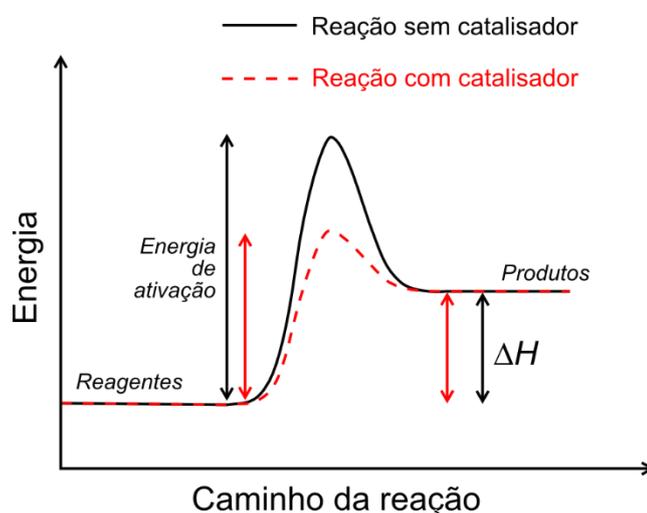
Uma das aplicações para o nióbio ganhou espaço desde a década de 90. Neste período o respeitado periódico *Catalysis Today* publicou uma edição dedicada as propriedades catalíticas de compostos de nióbio. Desde então, trabalhos demonstraram a vasta aplicabilidade de materiais contendo este elemento (ZIOLEK, 2003; SOUZA et al.,

2015; CUNHA, DA et al., 2017; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Muitos catalisadores tradicionalmente utilizados demonstraram aumento da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química, quando pequenas quantidades de Nb eram adicionadas. Com isso, tornou-se interessante o uso desses compostos, em especial os óxidos de nióbio como suporte de catalisadores ou fase ativa (TANABE, 2003; ZIOLEK, 2003).

3.4.1. Catalisadores a base de nióbio

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, mas ele próprio não é consumido. Estima-se que os catalisadores contribuam com 1/6 do valor de todos os bens manufaturados em países industrializados. Esta classe de substâncias apresenta um papel crescente em busca de um ambiente mais limpo e obtenção de energias limpas. Uma reação catalítica é mais rápida que a versão dessa reação sem catalisador, isso ocorre, pois, os catalisadores fornecem um caminho diferente, com uma energia de ativação menor. Vale ressaltar que um catalisador não afeta a energia de Gibbs da reação global, pois G é uma função de estado, ou seja, depende apenas do estado atual do sistema, e não do caminho, Figura 7 (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005; SHRIVER; ATKINS, 2008).

Figura 7. Energia de ativação vs. Caminho de reação



Fonte: adaptado de BKELL (2019).

A vantagem do uso de um catalisador é a possibilidade de realizar uma reação em um tempo reduzido, sem alterações externas, como temperatura, pressão e concentração. Os catalisadores podem ser divididos em duas classes, heterogêneo e homogêneo. Apesar de possuírem menor seletividade e eficiência quanto aos catalisadores homogêneos a literatura demonstra um maior interesse em trabalhos com catalisadores heterogêneos

com a utilização do nióbio como centro metálico. Isto devido a facilidade de operação, quanto a separação do meio reacional, caracterização e a possibilidade de reuso.

Para um semicondutor ser considerado um bom catalisador, são necessárias algumas características, como boa atividade catalítica, estabilidade estrutural, alto grau de seletividade. Por busca destas características a aplicação de nióbio no segmento da catálise química teve um interesse crescente desde o início da década de 90, e sua aplicação ocorre em muitos campos da catálise, principalmente a do tipo heterogênea, em reações de esterificação, hidrólise, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, oxidação, redução e polimerização (ZIOLEK, 2003; DA SILVA, et al., 2017).

Embora possua semelhança com seus vizinhos vanádio; zircônio; molibdênio e tântalo na tabela periódica, os compostos contendo nióbio diferem em comportamento catalítico, um fato no mínimo intrigante (TANABE, 2003; DA CUNHA et al., 2019).

Os compostos de nióbio, em específico os óxidos aumentam a atividade catalítica prolongando a vida do catalisador conferindo robustez, também, aumentam a atividade e seletividade química. Considera-se na literatura um efeito promotor, melhorando a atividade catalítica e o efeito suporte evitando a lixiviação do catalisador (DE OLIVEIRA et al., 2014).

Alguns óxidos de nióbio Nb_xO_y são semicondutores apresentando valores de *band gap* entre 3 a 4 eV, tornando-os potenciais candidatos a fotocatalise (PRADO et al., 2008). É comum a espécies de nióbio, em específico os óxidos, apresentarem baixa mobilidade e redutibilidade, em alguns estudos autores buscam a combinação na rede cristalográfica para que essas características sejam compensadas (ZIOLEK, 2003; CUNHA, DA et al., 2019). A baixa mobilidade e redutibilidade são compensadas por outros fatores muito importantes a serem considerados na catálise, um é a temperatura de Tamman, que acontece na superfície do catalisador na qual átomos começam a se difundir. Compostos como Nb_2O_5 apresentam essa temperatura próxima de 893 K, temperatura mais alta que as reações catalíticas típicas, faixa de 473-873 K, conferindo a robustez tão desejada a catalisadores. Outro fator é a grande variação de estruturas cristalinas. Estudos recentes demonstraram vasto interesse em obtenção da variação da estrutura mesoporosa e obtenção de compostos com diferentes estruturas cristalinas. Também, houve variação de composição, dopagem com outros elementos e tratamentos diversos para obter catalisadores melhorados. No entanto, o estudo da “química do nióbio” ainda se encontra

a passos curtos com um volume baixo de trabalho dedicados, sendo a grade maioria voltada a óxidos e ligas metálicas. (ZIOLEK, 2003; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017)

3.4.2. Óxido de nióbio nos catalisadores heterogêneos

Os óxidos de nióbio existem em diferentes estequiometrias, sendo as mais citadas na literatura, o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). O último é o mais encontrado na literatura, devido a sua estabilidade, apresentando o elemento Nb com o nox +5, em seu estado de oxidação mais estável. Também, se encontra na literatura ânions de óxidos ternários na presença de cátions alcalinos como LiNbO₃, NaNbO₃ e KNbO₃. (LOPES et al., 2015; MORAIS et al., 2017). Outras estruturas não estequiométricas de Nb_xO_y são encontradas na literatura, porém são menos estudadas, podendo ser um advento futuro devido a relatos de propriedades paramagnéticas (JARAMILLO-PÁEZ et al., 2018; LOPES et al., 2015; JARAMILLO-PÁEZ et al., 2018).

O pentóxido de nióbio Nb₂O₅ é um semicondutor tipo “n”. Os semicondutores do tipo n são aqueles que possuem impurezas doadoras de elétrons, isto é, as impurezas possuem banda de valência com valores de *gap* de energia inferiores àquele do material puro, logo, elas são capazes de doar elétrons para a banda de condução, com isso o *band gap* do Nb₂O₅ apresenta valor na faixa de 3,1 a 4,0 eV (CALLISTER; WILLIAM, 2011; LOPES et al., 2015; JARAMILLO-PÁEZ et al., 2018). O Nb₂O₅ se apresenta como um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. Possui forte acidez superficial e estabilidade em meio aquoso, possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis, e características anfotéricas, podendo ser dissolvido em ácidos forte e bases fortes (MORAIS et al., 2017).

Para aplicações em fotocatalise heterogênea algumas propriedades são requeridas para que uma substância desenvolva um bom papel catalítico, como morfologia bem definida e um maior volume de poros e alto volume específico proporcionando uma elevada área superficial específica ao material. Quanto maior a área superficial específica de um material, melhor a adsorção dos substratos, consequentemente ocorre uma melhor interação entre os reagentes e os sítios ativos dos catalisadores (LOPES et al., 2015). Acontece que os óxidos em si são uma classe de materiais que possuem uma área superficial específica baixa quando comparado a outros materiais que são utilizados como adsorventes, como o carvão ativado (800 a 1500 m² g⁻¹), os metal-organic framework (MOF) (até 7000 m² g⁻¹) as zeolitas modificadas (até 1000 m² g⁻¹), entre outros (DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; DO CARMO RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ,

2013; LOPES et al., 2015; FREM et al., 2018). Mas para a classe de materiais como os óxidos, áreas superficiais específicas superiores a $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aparecem descrita por alguns autores como altas em valores (LOPES et al., 2015; DO PRADO; OLIVEIRA, 2017; DE MORAES et al., 2018). Diante desta perspectiva muitos estudos na área da catálise buscam aplicação de nanotecnologia. Os nanomateriais se tornam atrativos mediante a sua faixa de tamanho entre 1 a 100 nanômetros (nm), que lhes proporcionam maior área superficial do que quando comparados aos materiais em escala macro (KERKEZ-KUYUMCU; BAYAZIT; SALAM, 2016; SKRODCZKY et al., 2019).

Além da área superficial específica, defeitos na superfície e variações na estrutura do material semiconductor podem facilitar a transferência de elétrons do semiconductor para as moléculas presentes no meio reacional, esta propriedade pode ser melhor aproveitada com a utilização do Nb_2O_5 , isto por apresentar uma alta complexidade estrutural devido ao poliformismos característico (LOPES et al., 2015; SU et al., 2021). Na literatura aparece a obtenção e utilização do Nb_2O_5 amorfo e também três principais estruturas cristalinas, sendo elas: a fase TT; a fase ortorrômbica T; e a hexagonal. A fase TT é considerada uma fase metaestável da fase ortorrômbica (T), a fase TT apresenta menor cristalinidade e é estabilizada por impurezas (OH^- , Cl^-) e imperfeições (DE MORAES et al., 2018). O que difere a obtenção da característica estrutural é o método, a condição de síntese e a natureza do precursor (LOPES et al., 2015; SU et al., 2021). Outra vantagem da utilização do pentóxido de nióbio é a sua grande absorção de energia na região do ultravioleta, mas que é alterada mediante variações do material na presença de outros metais, o que possibilita absorção da luz visível, que unida às propriedades estruturais e eletrônicas o torna um potencial catalisador para aplicação em larga escala *in-situ* (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; DE MORAES et al., 2018).

3.4.3. Síntese de Nb_2O_5

As propriedades e as fases cristalinas dos óxidos de nióbio obtidas após a síntese estão diretamente relacionadas com a metodologia aplicada, sendo assim, a busca dos melhores catalisadores está intrínseca as condições adequadas de síntese.

3.4.3.1. Método Sol-Gel

O termo sol-gel designa processos onde a síntese do material acontece por meio da gelificação de uma suspensão coloidal. Esse gel formado é seco, e posteriormente é realizado um tratamento térmico (comumente calcinação), o último é utilizado como

forma de purificação, proporciona densificação e cristalização do material. Esta metodologia é empregada na obtenção de óxidos, em sua maioria buscam a transição de sólidos amorfos para cristalinos. A síntese do Nb_2O_5 via sol-gel aparece na literatura em 1986, desde então os trabalhos produzidos apresentam diversas variações, sendo as principais o solvente e a temperatura. Estas variações proporcionaram a obtenção de diferentes características para o catalisador, como exemplo o tamanho do sólido e a variação da fase cristalina. (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004; JARAMILLO-PÁEZ et al., 2018). Ristic *et al.* (2004) descreveram a obtenção de nanopartículas a partir da transição de Nb_2O_5 amorfo para a fase TT- Nb_2O_5 sendo observado a temperatura como influenciadora da formação dos cristais. Sreethawong *et al.* (2012) obtiveram sólidos cristalinos na fase T- Nb_2O_5 com tamanho médio de 12 nm e área superficial específica de $97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Jaramillo-Páez *et al.*, (2018) apontaram a presença de diferentes estruturas após a síntese utilizando sol-gel, e a obtenção de partículas com tamanhos maiores, na faixa de 1-2,5 μm , e materiais em escala nanométricas, com tamanho médio de 15 nm, onde as partículas apresentaram área superficial específica próxima de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.4.3.2. Método de precipitação

O método de precipitação é o mais comum para formação de produtos insolúveis. A síntese do Nb_2O_5 pela precipitação pode ser dividida em duas categorias, precipitação direta do óxido e a precipitação de um precursor, a segunda é a mais empregada sendo o precursor precipitado comumente na forma de hidróxido e posteriormente o mesmo é submetido a um tratamento térmico para cristalização na forma de óxido. Apesar de não ser o método mais rigoroso ao controle de variáveis de síntese, é comumente empregado para síntese de óxidos de nióbio (DE MORAES et al., 2018; DE CARVALHO et al., 2020). De Moraes *et al.* (2018) preparam Nb_2O_5 a partir da dissolução do nióbio metálico em solução de ácido nítrico e fluorídrico, e posteriormente precipitou com hidróxido de amônio, e finalmente com tratamento térmico obtiveram o material na fase amorfa.

Com busca em melhorias de catalisadores o método de co-precipitação é utilizado na presença de outros cátions metálicos, aparecem na literatura a presença de Ferro, Zinco, Cério, Manganês, entre outros (LAM et al., 2014; LOPES et al., 2015). Da Cunha *et al.* (2019) realizaram a síntese na presença de Cu^{2+} , e obtiveram um óxido de nióbio dopado com cobre. Estas alterações criam imperfeições na superfície do catalisador, que busca causar um efeito promotor de interação dos sítios ativos do catalisador, conseqüentemente maior seletividade e um melhor desempenho catalítico.

3.4.3.3. Método do precursor polimérico

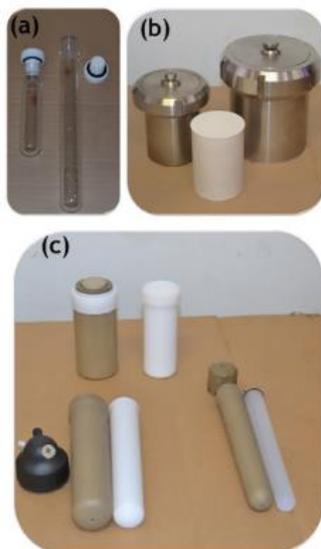
O método do precursor polimérico baseia-se na formação de complexos metálicos, essa ocorre por um ácido que possua ao menos duas carboxilas nas extremidades da molécula orgânica. De Souza *et al.* (2018) descrevem a complexação com o ácido cítrico na presença de etilenoglicol, formando um polímero de coordenação (PC), originado pela esterificação do citrato com o Nb e o etilenoglicol, chamado na literatura de resina polimérica. Posteriormente o PC é tratado para retirada de impurezas adsorvidas ou oclusas e então calcinado para obtenção de um sólido policristalino. Em seu trabalho De Souza *et al.* (2018) sintetizaram o KNb_3O_8 preparado pelo método dos precursores poliméricos, o material sintetizado apresentou morfologia mais porosa, maior área superficial e volume de poros maiores quando comparado ao método de precipitação.

A síntese pela obtenção de um polímero proposita a formação de um óxido com maior controle de sua estequiometria devido a distribuição homogênea dos centros metálicos. Assim, forma-se um pó com maior controle da morfologia e maior pureza. Por este método ser uma via de síntese versátil quanto a mistura de cátions na resina polimérica, a literatura apresenta métodos em que foram produzidos materiais na presença de outros metais na forma de filmes, porém estes estudos voltados somente a propriedades eletroquímicas (LOPES *et al.*, 2015).

3.4.3.4. Hidrotermal

Os processos hidrotermais ou hidrotérmicos são técnicas que envolvem reações químicas em condições de elevada temperatura e pressão de vapor, em que são submetidas em recipientes selados, como autoclaves, reatores e tubos de pressão, Figura 8.

Figura 8. Alguns tubos de pressão (a); Reatores hidrotermais (b) e Recipientes selados de politetrafluoretileno.



Fonte: Adaptado de Sousa Filho e Serra (2015).

Embora não exista definição precisa quanto às condições de temperatura e pressão, a literatura apresenta um limite mínimo de 1 atm para que se considere uma síntese como hidrotermal. A pressão final do sistema é controlada pela temperatura e pelo preenchimento do recipiente. O controle dessas variáveis permite o controle da nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade (LOPES et al., 2015; SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

Diversas metodologias de preparação de compostos de nióbio pela técnica hidrotermal são relatadas na literatura. Devido as condições especiais dessa metodologia a diversidade de precursores para síntese de Nb_2O_5 aumenta. Aparecendo na literatura grupos de estudos que realizaram síntese a partir do nióbio metálico, obtendo nanopartículas de Nb_2O_5 . E também, nanopartículas de Nb_2O_5 via tratamento hidrotérmico utilizando NbO_2 como precursor e obtiveram diferentes morfologias, nanofolhas ou bastonetes, após conduzirem o experimento com alteração somente do tempo de reacional (LAM et al., 2014; SOUSA FILHO; SERRA, 2015; DO PRADO; OLIVEIRA, 2017).

Uma variação do processo hidrotermal é quanto à possibilidade de utilizar outros solventes no processo de sínteses. O processo também ocorre em temperaturas maiores que a ambiente e em pressões superiores a 1 atm. A pressão do sistema ocorre pela volatilização do solvente, nesse caso conhecido como solvotermal. O solvente pode ser aquoso ou não. Autores descrevem a utilização de técnica solvotermal que é uma variação da hidrotermal, porém, com a utilização de solvente para pressão de vapor ao invés de

somente água (KOMINAMI et al., 2001; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

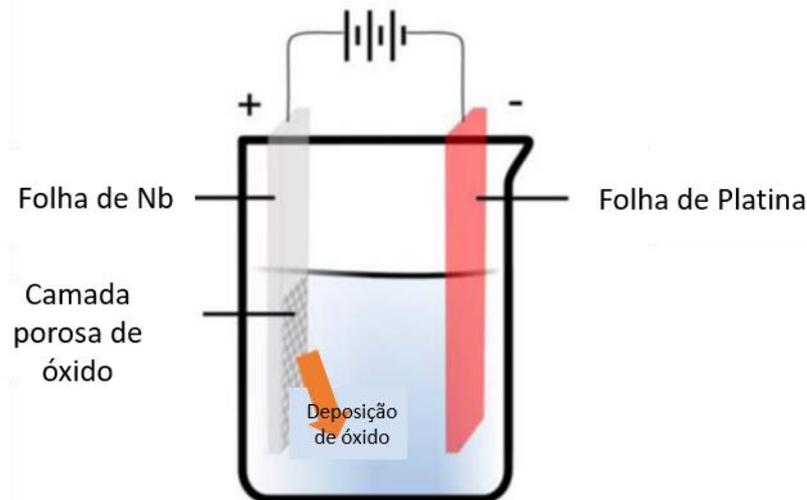
Apesar de em sua grande maioria os autores descreverem materiais que possuem alta cristalinidade, percebe-se que há necessidades de variações que implicam em uma síntese com condições especiais de tempo, temperatura e principalmente das concentrações de reagentes e solventes para que os materiais alcancem as propriedades desejadas (UEKAWA et al., 2003; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; SOUSA FILHO; SERRA, 2015).

Do Prado e Oliveira (2017) obtiveram nanopartículas com diferentes morfologias utilizando o método hidrotérmico em uma autoclave contendo copo de teflon®. A síntese partiu do Nb₂O₅ comercial (sólido amorfo) em solução de ácido oxálico e peróxido de hidrogênio. A suspensão obtida nessa solução foi colocada na célula hidrotérmica no período de 12 horas à 220 °C. Ao término do período Do Prado e Oliveira (2017) secaram o sólido obtido no interior da célula hidrotérmica e obtiveram o Nb₂O₅ com fases cristalinas.

3.4.3.5. Anodização

A anodização consiste na formação de uma célula eletroquímica em uma solução ácida, Figura 9. De um lado da célula é colocado o polo positivo (ânodo) em que é colocado o material a ser anodizado. Do outro lado está o polo negativo (catodo), onde um material inerte de referência é colocado para completar o circuito elétrico. Um campo elétrico aplicado entre os dois eletrodos produz uma reação na superfície do ânodo gerando o óxido na superfície do ânodo (LIU et al., 2017; ALIAS et al., 2019).

Figura 9. Anodização para formação de óxido de nióbio



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, (2017)

Liu *et al.*, (2017) descrevem a obtenção de Nb_2O_5 poroso, utilizando uma folha do metal Nb de 0,5 mm de espessura, como anodo e uma folha de platina como catodo. A síntese foi feita em solução aquosa com etilenoglicol e fluoreto de amônio, com tensão aplicada de 10, 20, 30, 50, 90 e 120 volts. Liu *et al.*, (2017) realizaram tratamento térmico para aumentar a cristalinidade do material e obter diferentes fases cristalinas.

3.5. Aplicação dos fotocatalisadores heterogêneos a base de Nióbio à remediação ambiental

A fotocatalise heterogênea baseia-se na ativação de um semiconductor por energia luminosa, sendo esta fonte luz solar ou artificial. Para melhor entendimento sobre a consequência da absorção da luz. A absorção inicial da radiação pode ser expressada pela Equação 5. Onde B_0 é uma molécula no estado eletrônico fundamenta, e B^* representa a molécula em estado eletrônico excitado (LEVINE, 2016).



Acontece que a molécula pode emitir o fóton espontaneamente, ou em solução pode transmitir um elétron a outras moléculas presentes, iniciando assim, reações radiculares sucessivas (LEVINE, 2016). Ao receber um fóton o semiconductor óxido de nióbio pode formar um par elétron/buraco, Equação 6, representado pela esfera central, Figura 10.

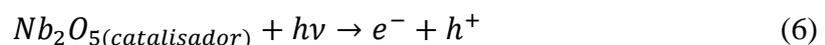
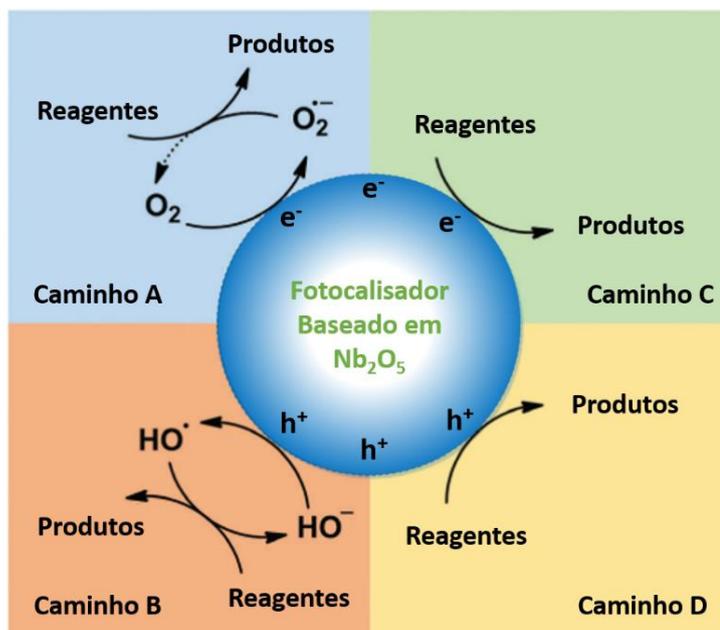


Figura 10. Mecanismo de interação dos fotocatalisadores e poluentes.



Fonte: Adaptado de Su *et al.* (2021)

A molécula do contaminante pode interagir diretamente com o buraco h^+ . Esse mecanismo na fotodegradação é conhecido como oxidação direta, onde o contaminante é adsorvido no semicondutor e ocorre oxidação diretamente pelo buraco na banda de valência do semicondutor, esquema apresentado no Caminho D, Figura 10.

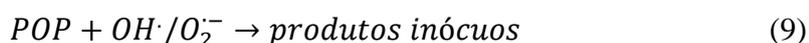
As reações da superfície do catalisador após a formação do par elétron/buraco e moléculas como a água e o oxigênio dissolvido na água, formam radicais com alto poder oxidante. Esse mecanismo é o de oxidação indireta onde o elétron pode ser transferido ao oxigênio, Equação 7, e formar radical capaz de oxidar o contaminante, Caminho A da Figura 10.



Também pelo mecanismo de oxidação indireta pode ocorrer interação do buraco formado h^+ com a água ou hidroxilas presentes na superfície do semicondutor, Equação 8, formando novas espécies radiculares, caminho B, Figura 10.



As reações podem ser propagadas na solução, levando a sequência de reações radiculares levando um POP a formação de produtos inócuos, Equação 9.



Essas reações são as de interesse na degradação de contaminantes orgânicos. Há também, casos em que a molécula orgânica adsorvida na superfície do catalisador é a responsável pela absorção do fóton. E que o semiconductor transfere elétrons para o contaminante formando radical, ou reduzindo este para um produto inócuo de fácil remoção física (caso da remoção de cromo VI na forma de cromo III), Caminho C, Figura 10 (ALIAS et al., 2019; SU et al., 2021).

Para demonstrar a diversidade de aplicação do Nb_2O_5 à remoção de contaminantes foi construída a Tabela 1. Esta apresenta trabalhos que experimentaram a atividade catalítica do Nb_2O_5 e variações como dopagem; morfologia; fonte de radiação; poluente; dosagem catalisador; e concentração de contaminante.

Tabela 1. Fotocatalisadores baseados em Nb₂O₅ aplicados a degradação de poluentes

Catalisador	Poluente	Radiação	Temperatura	%Rem. (tempo) ⁻¹	Referência
Nb ₂ O ₅	Alaranjado de Metila	Luz Solar	25 °C	95% (60 min)	(DOS SANTOS, 2019)
Nb ₂ O ₅	Azul de Metileno	Luz UV	Não Mencionado	86% (5h)	(DO PRADO; OLIVEIRA, 2017)
Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Azul de Metileno	UVC	Temperatura Ambiente	100% (105 min.)	(DE MORAES et al., 2018)
Nb ₂ O ₅	Azul de Metileno	Luz Solar Simulada (450W)	Não Mencionado	90% (20 min.)	(LIU et al., 2017)
T-Nb ₂ O ₅	Azul de Metileno	Lâmpada UV	Temperatura Ambiente	60% (60 min.)	(GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018)
Al/Zn/Nb ₂ O ₅	Azul de Metileno	Luz Solar	Temperatura Ambiente	99% (3h)	(DE CARVALHO et al., 2020)
Pt-TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	Cetoprofeno	Luz UV	Não Mencionado	98% (9 min.)	(SACCO et al., 2020)
TT-Nb ₂ O ₅	Cr (VI)	Luz UV	Não Mencionado	60% (120 min.)	(ALIAS et al., 2019)
Pt-TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	Diclofenaco	Luz UV	Não Mencionado	97% (12 min.)	(SACCO et al., 2020)
Nb ₂ O ₅ /ZnO rods	Fenol	Luz Solar	Temperatura Ambiente	100% (40 min.)	(LAM et al., 2014)
Nb ₂ O ₅	Índigo de Carmim	Lâmpada Hg (125W)	Não Mencionado	100% (25 min.)	(PRADO et al., 2008)
TT-Nb ₂ O ₅	Rodamina B	Luz UV	Não Mencionado	100% (60 min.)	(JARAMILLO-PÁEZ et al., 2018)
Nb ₂ O ₅	Rodamina B	Luz UV	25 °C	78% (120 min.)	(HASHEMZADEH; RAHIMI; GAFFARINEJAD, 2014)
g-C ₃ N ₄ -mesoporous N ₂ O ₅	Tetraciclina	Lâmpada Xe (300W)	Não Mencionado	76% (60 min)	(WANG et al., 2018)
T-Nb ₂ O ₅ nanotubos	Tricloroetileno	Luz UV	Não Mencionado	100% (15 min.)	(LEE et al., 2009)
Ag/TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	Verde Malaquita (de anilina)	Luz Visível	25 °C	100% (20 min.)	(GOSWAMI; REDDY; BHEEMARAJU, 2019)

A Tabela 1 apresenta a grande variedade de aplicação do Nb_2O_5 como fotocatalisador para degradação de poluentes presentes em corpos d'água. Nota-se a presença de fármacos, como, a tetraciclina, o diclofenaco, e o cetoprofeno, que representam um amplo espectro de medicamentos utilizados pela população, que são despejados diariamente nos corpos d'água. Também, há a presença do tricloroetileno, organoclorado, que pode ser um direcionador de estudos da remoção desta classe de halogenados, que são muito utilizados no setor industrial e agropecuário. Outra classe presente são os corantes, vemos uma ampla variação, isto devido a suas estruturas químicas, que são complexas, apresentando variações de grupos orgânicos e hétero-átomos.

Os estudos apresentam variação da fonte de irradiação, luz visível, LED's brancos, simulador solar, luz solar, lâmpadas fluorescentes, lâmpada de iodeto, entre outros. Também modificações com outras espécies de metálicas que permitem melhora do semicondutor, em relação absorção de fótons e formação de pares elétron/buraco (GOSWAMI; REDDY; BHEEMARAJU, 2019; SACCO et al., 2020). São muitas as aplicações e variações possíveis. Considerando que apenas 4% da luz solar corresponde ao ultra violeta, a dopagem com outros metais, sejam metálicos ou óxidos, permitem uma melhor absorção na região da luz visível (LAM et al., 2014). A absorção na região do visível é mais interessante diante da perspectiva de maior incidência de radiação e possibilidade de utilizar a luz solar. Lembrando que essas buscas devem ser realizadas a encontrarem a maior eficiência diante da facilidade de aplicação, junto ao baixo custo.

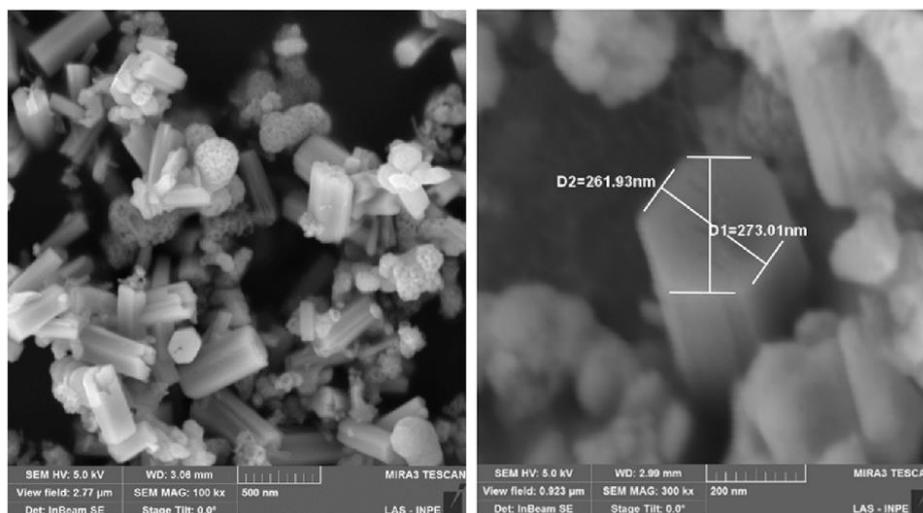
Devido a maior presença de artigos publicados com a degradação do Azul de Metileno (LOPES et al., 2015; SU et al., 2021), os artigos presentes na Tabela 1 com a remoção deste contaminante foram agrupados na Tabela 2, com intuito de organizar os artigos e correlacionar as variações entre estes trabalhos que puderam proporcionar os melhores resultados de remoção. E também, avaliar as condições mais favoráveis a aplicação cotidiana.

Tabela 2. Fotocatalisadores baseados em Nb₂O₅ remoção de Azul de Metileno.

Catalisador	Poluente / Concentração no teste	Radiação	Temperatura	%Rem. (tempo) ⁻¹	Referência
Nb₂O₅·nH₂O amorfo	Azul de Metileno 10 mg L ⁻¹	UVC	Temperatura Ambiente	100% (105 min.)	(DE MORAES et al., 2018)
TT e T Nb₂O₅	Azul de Metileno 20 mg L ⁻¹	Luz UV	Não Mencionado	86% (5h)	(DO PRADO; OLIVEIRA, 2017)
TT -Nb₂O₅	Azul de Metileno 10 mg L ⁻¹	Luz Solar Simulada (450W)	Não Mencionado	90% (20 min.)	(LIU et al., 2017)
T-Nb₂O₅	Azul de Metileno 50 mg L ⁻¹	Luz UV	Temperatura Ambiente	60% (60 min.)	(GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018)
Al/Zn/Nb₂O₅	Azul de Metileno 8 mg L ⁻¹	Luz Solar	Temperatura Ambiente	99% (3h)	(DE CARVALHO et al., 2020)

De Moraes *et al.*, (2018) apresentam em seu trabalho a diferença entre a performance de dois materiais, Nb₂O₅·nH₂O e Nb₂O₅. Após uma síntese por coprecipitação do precursor nióbio metálico, obteve um sólido que após técnicas de caracterização foi identificado como Nb₂O₅·nH₂O amorfo. O outro foi caracterizado como uma fase cristalina TT-Nb₂O₅ que foi obtido após calcinação a 500 °C. De Moraes *et al.*, (2018) apresentaram a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Nb₂O₅, Figura 11. É observado a presença de policristais hexagonais na forma de bastão.

Figura 11. MEV do Nb₂O₅ obtido após calcinação do Nb₂O₅·nH₂O



Fonte: adaptado de De Moraes *et al.* (2018).

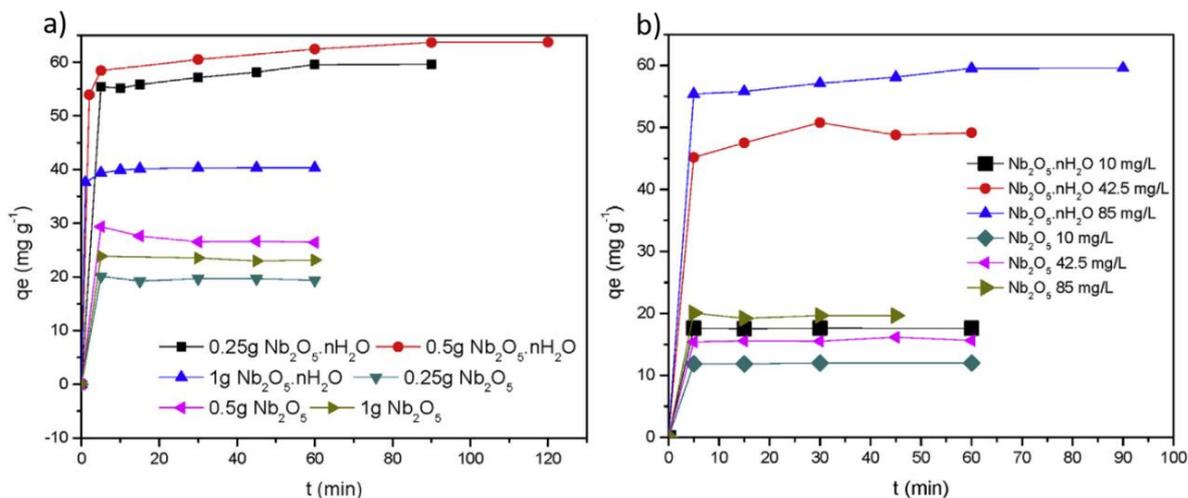
Essa estrutura pode contribuir para o desempenho catalítico, pois ocorre a difusão do corante entre os espaços vazios inter-estrutura, e também a ocorrência de defeitos na superfície do catalisador que inibem a recombinação rápida, aumentando o tempo da vida das cargas geradas ao atuar como estados de energia intermediários para os elétrons (DE MORAES *et al.*, 2018). De Moraes *et al.*, (2018) atribuem essa formação ao processo de amadurecimento de Ostwald, que permite equilíbrio cinético e termodinâmico para o crescimento das partículas. A respeito do amadurecimento de Ostwald, o regime cinético dita o crescimento nas faces dos cristais com alta energia superficial, levando à formação de partículas em forma de bastão. No entanto, a energia térmica envolvida no processo pode levar algumas partículas a assumir uma morfologia de esfera oca de Nb_2O_5 devido à sua maior estabilidade termodinâmica (LOPES *et al.*, 2015; DE MORAES *et al.*, 2018).

Como a fase hexagonal do Nb_2O_5 é obtida em altas temperaturas superiores a 1100°C , o Nb_2O_5 obtido por De Moraes *et al.*, (2018) é uma estrutura pseudohexagonal. Segundo De Moraes *et al.*, (2018) as imperfeições que estabilizam a fase TT podem causar um efeito promotor quanto a fotocatalise aumentando a formação de radicais $\text{OH}\cdot$, tornando esta fase mais atrativa do que a monoclinica e a ortorrômbica.

De Moraes *et al.*, (2018) determinaram a área superficial específica BET dos catalisadores produzidos, o material amorfo apresentou o dobro de área que o cristalino, $90\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $45\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}$ e Nb_2O_5 , respectivamente. A área superficial maior leva a maior capacidade de adsorção e interação na superfície ou na interface do catalisador. Os valores de *band gap* dos materiais também foram determinados $4,0\text{ eV}$ para o $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}$ e $3,3\text{ eV}$ para o Nb_2O_5 . Mostrando que a mudança nas estruturas

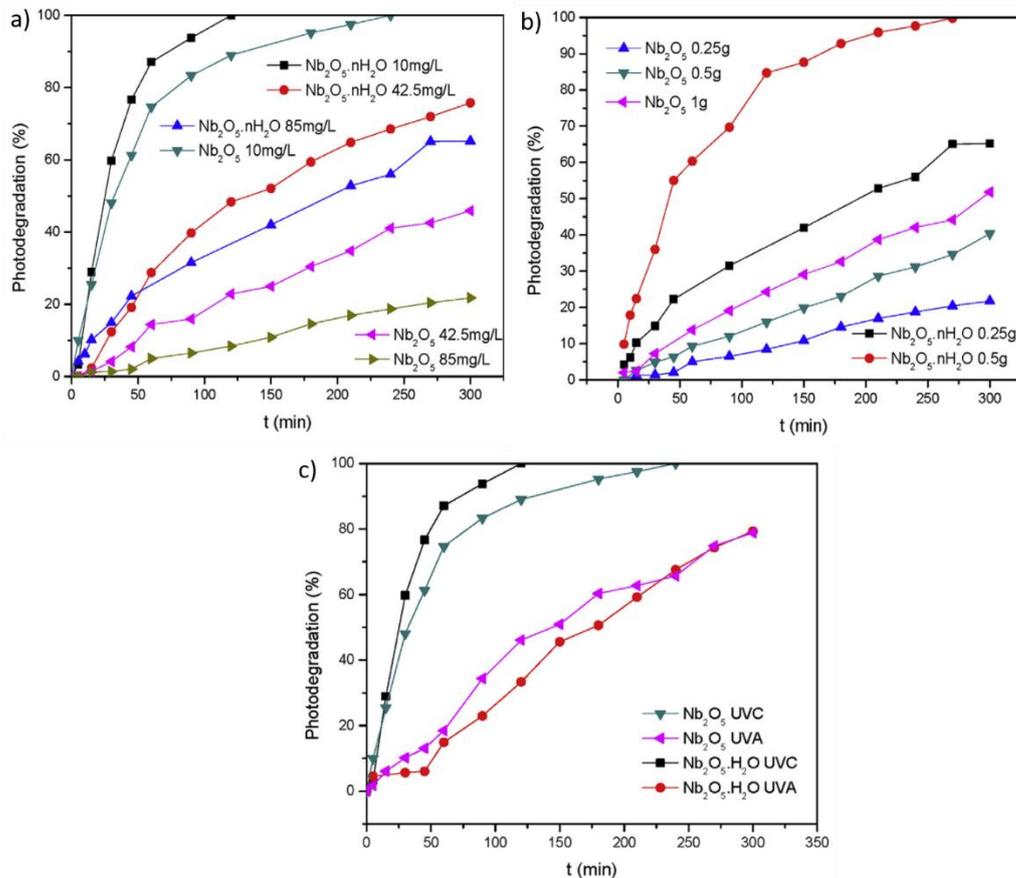
eletrônicas causada pela calcinação resultou em um material com *band gap* menor que o precursor. Essas duas diferenças entre os catalisadores explicam a diferença nas cinéticas de adsorção e fotodegradação, Figura 12 e Figura 13, respectivamente, que resultaram em uma eficiência muito superior como catalisador para $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Figura 12. Cinética de adsorção apresentada por De Moraes et al., (2018) a) Efeito da dosagem de catalisador na adsorção do azul de metileno, b) efeito da concentração inicial de corante na adsorção de azul de metileno.



Fonte: Adaptado de De Moraes *et al.*, (2018).

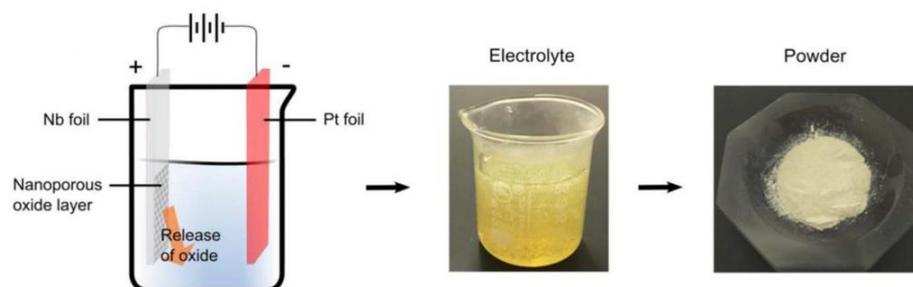
Figura 13. Cinéticas de degradação apresentada por De Moraes et al., (2018) a) Efeito da concentração inicial de corante na degradação de azul de metileno b) efeito da dosagem de catalisador na degradação do azul de metileno c) efeito da radiação na degradação do azul de metileno



Fonte: Adaptado de De Moraes *et al.*, (2018).

Liu *et al.*, (2017) prepararam nanomateriais de Nb_2O_5 amorfo utilizando anodização a partir de folhas de Nb na presença de etilenoglicol e glicerol. O processo de síntese de pós nanoporosos de óxidos de Nb nesta condição específica é ilustrado na Figura 14. Ocorreu obtenção de Nb_2O_5 na forma de um pó fino, poroso que foi recozido a 350 °C, 550 °C e 750 °C por 3 h ao ar para induzir a cristalização.

Figura 14. Processo de anodização produção de Nb_2O_5 amorfo.

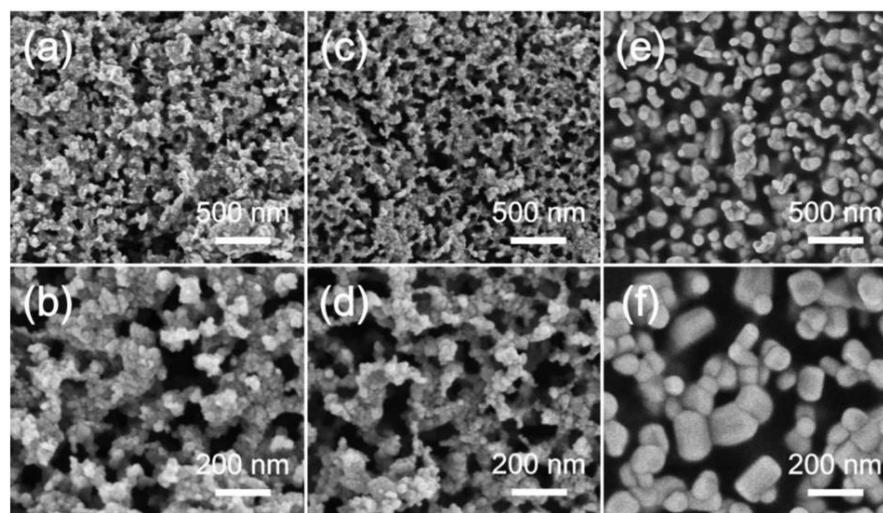


Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, (2017).

Liu *et al.*, (2017) observaram que após o recozimento a 750 °C, a dimensão do material aumentou, esta mudança ocorreu devido ao crescimento dos grãos. A Figura 15(e) e Figura 15(f) apresentam o MEV e a formação de cristais que apresentam estrutura

similar à da Figura 11, material obtido por De Moraes *et al.*, (2018), constando a presença de uma fase mais cristalina. Já para os tratamentos a 350 °C e 550 °C não foi observada mudança estrutural e morfológica pelo MEV, Figura 15 (b) e (d). Como descrito por De Moraes *et al.*, (2018), em temperaturas maiores ocorre a predominância e formação da fase T, ortorrômbica, também obtida por Liu *et al.*, (2017) na temperatura de 750°C, diminuindo a porosidade do material.

Figura 15. MEV dos óxidos de nióbio (a, b) 350 °C, (c, d) 550 °C e (e, f) sintetizados por Liu *et al.*, (2017).



Fonte: adaptado de Liu *et al.*, (2017).

Liu *et al.*, (2017) observaram que a fase cristalina pseudo-hexagonal começou a aparecer na baixa temperatura de 350 °C. A cristalinidade do pó aumentou à temperatura de 550 °C. E na temperatura de 750 °C o início do aparecimento da fase ortorrômbica. A área superficial específica também foi medida para os materiais obtidos, foram analisadas pelo método BET adsorção-dessorção de nitrogênio. Esses dados foram organizados na Tabela 3.

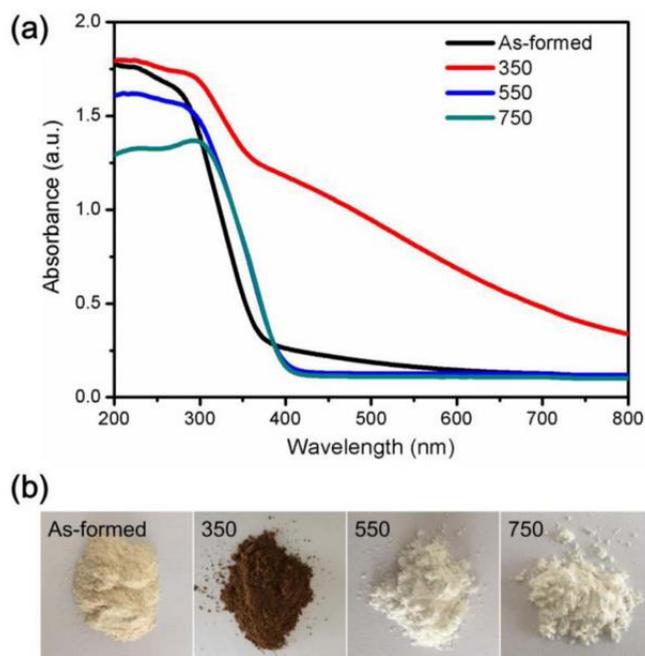
Tabela 3. Materiais obtidos por Liu *et al.*, (2017)

Amostra	Fase Cristalina	Tamanho médio (nm)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Band gap (eV)
Nb ₂ O ₅	Amorfo	-	136,9	-
Nb ₂ O ₅ 350 °C	Hexagonal	10,1	132,9	3,1
Nb ₂ O ₅ 550 °C	Hexagonal	31,7	51,3	3,4
Nb ₂ O ₅ 750 °C	Ortorrômbico	49,6	42,3	3,7

Os pós de óxido com áreas de superfície maiores, fornecem mais sítios ativos de superfície e também canais mais abertos para difusão das moléculas, benefício para o

desempenho do fotocatalítico. O autor realizou a medição de UV-vis difuso das amostras, Figura 16 (a). Observa-se na Figura 16 (b), a coloração mais intensa, acinzentada-marrom, do sólido obtido a 350 °C. A essas características Liu *et al.*, (2017) atribuíram a alta absorção da luz visível do que as demais amostras, sendo mais aplicável sua utilização no espectro da luz solar.

Figura 16. a) Espectro de UV-vis dos materiais e b) imagem dos óxidos, obtidos por Liu *et al.*, (2017).



Fonte: adaptado de Liu *et al.*, (2017).

Dos materiais sintetizados por Liu *et al.*, (2017) , o Nb₂O₅ 350 °C foi o que apresentou maior eficiência, com remoção de 79,3% do azul de metileno sob irradiação solar com 10 minutos de reação. As demais amostras, Nb₂O₅ amorfo, Nb₂O₅ 550 °C, Nb₂O₅ 750 °C apresentaram respectivamente 40,4%, 24,3% e 5,9% de remoção com 10 minutos de reação. Apesar da melhora na cristalinidade dos materiais em maiores temperaturas, 550 °C e 750 °C, a perda de área superficial específica é grande, o que diminui a atividade catalítica.

Liu *et al.*, (2017) compararam Nb₂O₅ 350 °C com Nb₂O₅ comercial, e obteve uma diferença significativa, sendo o sintetizado 45 vezes mais eficiente no processo fotocatalítico. O desempenho do Nb₂O₅ 350 °C foi medido, obtendo remoção de 100% em 20 minutos de reação. A essa notável atividade catalítica pode ser atribuída primeiramente a área superficial específica do material, que aumenta a adsorção e também

a maior interação com sítios ativos, proficientes a fotocatalise. Segundo, o material absorve na faixa do visível (vantajoso para as remediações *in situ*) que pode estar relacionado as vacâncias de oxigênio distribuídas em sua superfície, aumentando a condutividade eletrônica (LIU et al., 2017).

Para aumento de condutividade, de forma similar a vacância de oxigênio, a dopagem com presença de outros metais na rede cristalina é descrita como tentativa para melhorar a absorção do fóton, assim como a condutividade eletrônica. De Carvalho et al., (2020) e Goswami (2019) atribuem a dopagem de rede ou hidrogenação como “armadilhas” para formação do par elétron buraco, resultando alta condutividade eletrônica, melhor separação e transferências de cargas, possibilitando a atividade na região do visível.

Gómez e Rodríguez-Páez, (2018) sintetizaram nanopartículas na fase ortorrômbica, T-Nb₂O₅. A síntese foi realizada pelo método de precipitação controlada com posterior tratamento térmico para obtenção do óxido a partir do precursor hidrato oxalato de niobato de amônio triidratado (NH₄)₂[NbO(C₂O₄)₃].3H₂O. A remoção de 60% em 60 minutos, pode ser explicado devido a maior cristalinidade da fase T, assim, menor área superficial específica, menos poros e sítios ativos disponíveis. Similar ao demonstrado por De Moraes et al., (2018).

Do Prado e Oliveira, (2017) obtiveram Nb₂O₅ nanoestruturado por tratamento hidrotérmico usando Nb₂O₅ comercial como precursor na presença de peróxido de hidrogênio. O material sintetizado apresentou aumento de cristalinidade com diferentes morfologias, observando a presença de nanobastões e nanoesferas. O autor descreveu um aumento significativo na cristalinidade quando comparado ao precursor Nb₂O₅.

A relação do *band gap*, fase cristalina, tamanho e área específica do precursor e do material sintetizado por Do Prado e Oliveira, (2017) estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Óxido de nióbio de Do Prado e Oliveira, (2017).

Amostra	Fase Cristalina	Tamanho médio (nm)	Área superficial específica (m² g⁻¹)	Band gap (eV)
Nb ₂ O ₅ comercial	Amorfo	12	126	3,6
Nb ₂ O ₅ -OX	Mista TT e T	14	182	3,3

Após o tratamento hidrotérmico, percebe-se um aumento não significativo do tamanho dos materiais. O processo hidrotermal permitiu a dissolução do precursor e a recristalização de nanobastões e nano partículas. Essa morfologia obtida pode vir a contribuir significativamente para a catálise, devido a formação de poros inter-partículas, facilitando a difusão de moléculas na superfície do semiconductor. Também, favorece a formação de defeitos nas bordas. Ao fim das caracterizações Do Prado e Oliveira, (2017) obtiveram um sólido mesoporoso com diâmetros de poros maiores, e maior área superficial específica, propriedades distintas do precursor. A IUPAC classifica um sólido mesoporoso como aquele que possui poros com diâmetros na faixa de 2 a 50 nm, estes são maiores que os apresentados pelos materiais microporosos (< 2 nm) e menores do que os apresentados pelos materiais macroporosos (> 50 nm). Nessa classificação a busca na fotocatalise heterogênea é por materiais mesoporos, pois os microporosos podem fazer exclusão de moléculas maiores que não conseguem acessar os seus interstícios, enquanto os macroporosos possuem baixa área superficial específica, diminuindo a possibilidade de interações com sitio ativos do semiconductor (LOPES et al., 2015). Além disso, defeitos intrínsecos na estrutura cristalina foram criados no semiconductor, uma vez que são favorecidos pela síntese das nanopartículas sob a condição hidrotérmica. Eles podem atuar como estados de energia intermediários para os elétrons, inibindo ou retardando os processos de recombinação rápida de portadores, melhorando assim a separação dos pares elétron-buraco (DO PRADO; OLIVEIRA, 2017).

Do Prado e Oliveira, (2017) obtiveram degradação do azul de metileno com luz UV de 86% e 68% de remoção com 5 horas de reação para o Nb₂O₅-OX e Nb₂O₅ comercial, respectivamente. As análises de carbono orgânico total (TOC) indicaram uma mineralização de 83%.

De Carvalho et al., (2020) obteve Nb₂O₅ suportado em óxidos mistos. O material foi produzido com a síntese do hidróxido duplo em camadas (HDC) pelo método de coprecipitação dos precursores nitrato de zinco e nitrato de alumínio. Posteriormente por impregnação o precursor oxalato amoniacal de nióbio. Ao final da síntese, o material foi

calcinado obtendo um catalisador desejado com fórmula molecular proposta $[(4\text{ZnO})(1.5\text{ZnAl}_2\text{O}_4)]_{100}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{20}(\text{H}_2\text{O})_5$.

O autor realizou a caracterização do material e observou linhas largas no padrão de difração de raio X, demonstrando que o material possui baixa cristalinidade dos óxidos mistos. A análise por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) revelou a presença de 4,5% de nióbio no catalisador. A análise química dos catalisadores também revelou uma boa correlação com as estruturas esperadas, sugerindo um teor de alumínio em torno de 12% em peso e zinco 60% em peso. Na Tabela 5, são apresentados os valores de remoção do azul de metileno encontrado por De Carvalho et al., (2020) em diferentes condições reacionais.

Tabela 5. Condições reacionais e % de degradação do azul de metileno por De Carvalho et al., (2020).

Condições Reacionais	% Degradação	
Catalisador Conc. 0,5 mg. mL ⁻¹	39,48	
Catalisador Conc. 1,0 mg. mL ⁻¹	43,60	
Catalisador Conc. 1,5 mg. mL ⁻¹	62,46	
Catalisador Conc. 2,0 mg. mL ⁻¹	51,92	
Nb ₂ O ₅ comercial	30,28	
Fase Suporte	33,04	
Ciclo 1	62,48	
Ciclo 2	59,96	
Ciclo 3	53,60	
Tempo	Uv Box	Luz solar
5 min.	25,32	43,40
30 min.	38,32	60,28
1 hora	62,48	78,20
2 horas	65,80	90,36
3 horas	70,24	98,80
7 horas	90,88	-
9 horas	95,52	-

Nota-se que a concentração que obteve melhor condição foi a de $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Melhor que dosagens maiores de catalisador. Isso ocorre devido a precipitação do catalisador que atinge um limite de dispersão no meio, conseqüentemente limita o alcance da superfície catalítica pelo substrato ou fótons de luz. Nas condições de dosagem elevadas de fotocatalisadores, ocorre um fenômeno semelhante a turvação fazendo com que absorção e espalhamento da luz pelas partículas em excesso no meio, diminuam a intensidade de luz no meio reacional.

Por isso a concentração do fotocatalisador se torna importante pois a área de superfície ativa aumenta com a dosagem do catalisador, ao mesmo tempo aumenta a turbidez do sistema, havendo uma diminuição da penetração de luz. Sendo assim, De Carvalho et al., (2020) mantiveram o estudo das atividades catalíticas com a concentração de $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$. A comparação do catalisador suportado com o Nb_2O_5 comercial e a fase suporte também foi realizada, sendo o catalisador suportado duas vezes superior em atividade catalítica para o mesmo tempo reacional de 60 minutos. O catalisador manteve atividade reacional após três ciclos catalíticos. O processo foi estendido a longo período de fotocatalise, então foi observado maior atividade a luz solar do que a luz UV com degradação de quase 100% após 3 horas de reação.

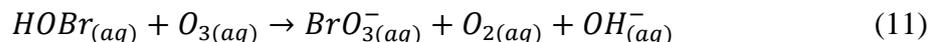
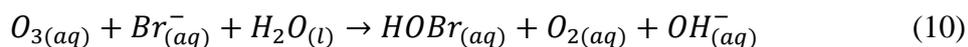
O reciclo sem a perda de eficiência e massa de catalisador é muito importante para que um semicondutor seja considerado um bom fotocatalisador, o que também vai em direção a um dos princípios da química verde.

De Carvalho et al., (2020) realizaram o estudo do mecanismo de degradação e utilizando as técnicas de análise de UV-Vis; Eletroforese Capilar de Zona (CZE) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, obteve a quase completa mineralização da amostra, que leva à conversão de carbono orgânicos em CO_2 e heteroátomos como nitrogênio e enxofre em íons como nitrato e sulfato. Espécies estas que formadas são inócuas. Mostrando ser um POA promissor.

Conforme relatado na literatura, as espécies orgânicas com hétero-átomos como os corantes são imobilizadas pelos sítios ácidos sólidos. As porções nucleofílicas dos corantes, como pares de elétrons isolados em nitrogênio, oxigênio e enxofre podem adsorver nos sítios ácidos de Lewis do Nb^{5+} favorecendo a sua oxidação. Esta propriedade pode se estender a demais classes de poluentes orgânicos persistentes, possibilitando uma maior gama de estudos e aplicações da atividade fotocatalítica dos óxidos de nióbio.

Apesar da fase T, aparecer como menos promissora como apresentado nos estudos acima citados, a mistura entre fases do fotocatalisador Nb₂O₅, pode ser uma melhor possibilidade de aplicação. Lee *et al.* (2009) sintetizaram nanotubos na fase T-Nb₂O₅ que apresentou 100% de eficiência na remoção do contaminante tricloroetileno, este solvente orgânico é utilizado amplamente em processos de extração, lavagem a seco e também limpeza de metais.

O tricloroetileno é semelhante a outra classe de compostos orgânicos halogenados os trialometanos (THMs) que podem ser formados no processo de tratamento da água, por cloração. Os THMs junto a outros halogenados apresentam um grande risco a saúde humana, sendo indicado pelo seu potencial carcinogênico e por interferir no funcionamento do sistema endócrino do organismo. Alternativa a cloração, o ozônio aparece como promissor, entretanto na presença de algumas espécies como o Br⁻ há a formação de bromato, Equação 10 e 11, e outras substâncias orgânicas (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005).



Sendo assim, o processo oxidativo utilizando fotocatalisadores a base Nb₂O₅ se mostra como uma possível alternativa ao ozônio na oxidação e remoção de poluentes.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante à diversidade de aplicação do Nb_2O_5 percebe-se que ele é um bom candidato a aplicação à remediação ambiental. Visto que a complexidade de um efluente e a presença de mais de um contaminante poderá ser oxidada por um mesmo tipo de matriz de semicondutor. Os Nb_2O_5 na fase TT e amorfa com grande área superficial específica, se mostram mais atraente mediante a melhor atividade catalítica constatada. A síntese pode ser intermediada por mais de um método sendo o por anodização e hidrotermal, mais atrativos mediante uma possibilidade de se obter um material mesoporoso. Além da reprodutibilidade, em especial a anodização pois, o método apresentado por Liu *et al.*, (2017) comparado aos demais, é mais direto e tem vantagens quanto a produção em larga escala, devido a facilidade de reprodução; manipulação; e também ao controle de variáveis, visto que o processo de anodização é um método consolidado e aplicado no setor industrial. E o processo hidrotermal pode melhorar a cristalinidade do material, onde Liu *et al.*, (2017), conseguiu com aquecimento a 350 °C.

De Carvalho *et al.*, (2020) e De Moraes *et al.*, (2018) mostram que os fotocatalisadores baseados em nióbio não necessitam de adição de nenhum aditivo no processo, como peróxidos (processos tipo Fenton) ou ácidos. Tornando-os mais atrativo em facilidade de operação, apresentando menor custo. Outra vantagem da aplicação dos óxidos de nióbio é a faixa energética fora do ultra violeta UVA, com isso, menos prejudicial e a possibilidade de aplicação da luz solar com ótima velocidade e total remoção do contaminante, como apresentado por Liu *et al.*, (2017) e De Carvalho *et al.*, (2020).

Um exemplo para aplicação futura é o estudo da remoção de moléculas de quinolina e dibenzotiofeno, estas duas substâncias são moléculas modelos de orgânicos nitrogenados e sulfurados, respectivamente, que presentes na queima de combustíveis de origem fóssil produzem NO_x e SO_x , causadores de chuva ácida entre outros problemas ambientais.

Durante o estudo de diversos artigos muito foi apresentado sobre a produção de gás hidrogênio H_2 por fotocatalisadores baseados em óxidos de nióbio. Um trabalho futuro com aplicação de um fotocatalisador Nb_2O_5 dopado a partir de um metal essencial, pode ser produzido baseado na junção dos trabalhos de Liu *et al.*, (2017) e De Carvalho *et al.*, (2020) como uma possível fonte de produção de energia limpa, que reduziria as

emissões tornando-o um fotocatalisador aliado ao meio ambiente. Ademais da possibilidade de ganho energético e econômico.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALIAS, N. et al. Anodised porous Nb₂O₅ for photoreduction of Cr(VI). **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 1033–1039, 2019.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 243–250, 2005.

COLEDAM, D. A. C. et al. Electrochemical mineralization of cephalexin using a conductive diamond anode: A mechanistic and toxicity investigation. **Chemosphere**, v. 168, p. 638–647, 2017.

DA CUNHA, T. T. et al. A hybrid catalyst for decontamination of organic pollutants based on a bifunctional dicopper(II) complex anchored over niobium oxyhydroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 339–345, 2017.

DA CUNHA, T. T. et al. Multifunctional Nb-Cu nanostructured materials as potential adsorbents and oxidation catalysts for real wastewater decontamination. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 23, p. 9134–9144, 2019.

DA SILVA, G. T. S. T. et al. g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 216, p. 70–79, 2017.

DE CARVALHO, G. S. G. et al. Nb₂O₅ supported in mixed oxides catalyzed mineralization process of methylene blue. **Heliyon**, v. 6, n. 6, p. e04128, 2020.

DE LIMA, J. M. G. Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio. **Ministério De Minas E Energia - Mme**, v. 2010, p. 49, 2010.

DE MORAES, N. P. et al. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 95–106, 2018.

DE OLIVEIRA, L. C. A. et al. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 43–48, 2014.

DE SOUZA, J. K. D. et al. Layered niobate KNb₃O₈ synthesized by the polymeric

precursor method. **Ceramica**, v. 64, n. 369, p. 104–108, 2018.

DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO, S.; DO CARMO RANGEL, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

DEARDO, A. J. Niobium in modern steels. **International Materials Reviews**, v. 48, n. 6, p. 371–402, 2003.

DIDÁTICOS, T. B. **COLUMBITA 1**. 2018. Disponível em: <https://terrabilisdidaticos.com.br/produto/columbita-1/>. Acesso 06 dez. 2022

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, 2017.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 46–52, 2010.

FERRARI-LIMA, A. M. et al. Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO₂-Nb₂O₅ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 254, p. 119–128, 2015.

FRANK, C. D. S. Concepção, Construção E Avaliação De Fotorreatores Catalisados Na Degradação De Carga Poluente E Amoxicilina Em Efluente Hospitalar. p. 70, 2008.

FREM, R. C. G. et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

GOMES, J. F. et al. Photocatalytic ozonation using doped TiO₂ catalysts for the removal of parabens in water. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 329–340, 2017.

GÓMEZ, C. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics**, v. 12, n. 3, p. 218–229, 2018.

GOSWAMI, T.; REDDY, K. M.; BHEEMARAJU, A. Silver Nanocluster Anchored TiO₂/Nb₂O₅ Hybrid Nanocomposite as Highly Efficient and Selective

Visible-Light Sensitive Photocatalyst. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 22, p. 6790–6799, 2019.

HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GAFFARINEJAD, A. Influence of operational key parameters on the photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using Fe²⁺/H₂O₂/Nb₂O₅/UV system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 7, p. 5121–5131, 2014.

JARAMILLO-PÁEZ, C. et al. Photo-induced processes on Nb₂O₅ synthesized by different procedures. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 359, p. 40–52, 2018.

KERKEZ-KUYUMCU, Ö.; BAYAZIT, Ş. S.; SALAM, M. A. Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 198–205, 2016.

KOGA, A. H. **Bandas de condução explicação** NOIC. 2019. Disponível em: <https://noic.com.br/solucoes-quimica-semana-70/bandas-de-conducao-explicacao/> Acesso 06 dez. 2022.

KOMINAMI, H. et al. Novel solvothermal synthesis of niobium(v) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 604–609, 2001.

LAM, S. M. et al. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 126–135, 2014.

LEE, S. et al. Highly crystalline niobium oxide converted from flux-grown K₄Nb₆O₁₇ crystals. **CrystEngComm**, v. 11, n. 11, p. 2326–2331, 2009.

LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: Ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.

LIU, X. et al. Released Defective Nb₂O₅ with Optimized Solar Photocatalytic Activity. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 6, n. 9, p. P665–P670, 2017.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

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

MORAIS, L. A. et al. Synthesis, Characterization, and Photonic Efficiency of Novel Photocatalytic Niobium Oxide Materials. **Global Challenges**, v. 1, n. 9, p. 1700066, 2017.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PRADO, A. G. S. et al. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008.

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

SACCO, O. et al. Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 107, n. May 2019, 2020.

SEER, H. J.; DE MORAES, L. C. **Nióbio**. Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais CODEMGE. 2018 Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/niobio/>. Acesso 06 dez. 2022.

SKRODCZKY, K. et al. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2019.

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Liquid Phase Synthesis Methodologies for the Obtainment of Rare Earth-Based Inorganic Nanomaterials. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

- SOUZA, T. E. et al. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catalysis Today**, v. 254, p. 83–89, 2015.
- SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. **Materials Letters**, v. 78, p. 135–138, 2012.
- SU, K. et al. Nb₂O₅-Based Photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, n. 8, p. 1–25, 2021.
- TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1- 4 SPEC., p. 65–77, 2003.
- UEKAWA, N. et al. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 378–384, 2003.
- WANG, M. et al. Construction of g-C₃N₄-mNb₂O₅ composites with enhanced visible light photocatalytic activity. **Nanomaterials**, v. 8, n. 6, 2018.
- ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1- 4 SPEC., p. 47–64, 2003.
- ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 285, p. 211–225, 2017.