

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE – CCTS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

THAÍS APARECIDA RODRIGUES

**OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS $\text{SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ E APLICAÇÃO EM
SISTEMAS DE INTERESSE AMBIENTAL**

Sorocaba – SP

2021

THAÍS APARECIDA RODRIGUES

**OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS SnO₂/Nb₂O₅ E APLICAÇÃO EM
SISTEMAS DE INTERESSE AMBIENTAL**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Financiamento: CAPES/DS

Sorocaba – SP

2021

Rodrigues, Thaís Aparecida

Obtenção de heteroestruturas SnO₂/Nb₂O₅ e aplicação em sistemas de interesse ambiental / Thaís Aparecida Rodrigues -- 2021.
86f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Vagner Romito de Mendonça
Banca Examinadora: Sérgio Scherrer Thomasi, Giovanni Pimenta Mambrini
Bibliografia

1. Fotocatálise . 2. Heteroestruturas. 3. Fotossíntese Artificial. I. Rodrigues, Thaís Aparecida. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Thais Aparecida Rodrigues, realizada em 19/03/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (IFSP - Itapetininga)

Prof. Dr. Sérgio Scherrer Thomasi (UFLA)

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria e Paulo, e à minha saudosa vó, Placilia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha existência.

Aos meus pais por toda dedicação tida ao longo desses anos, que acreditaram na educação e sempre me incentivaram a estudar, além de me incentivarem a buscar pelos meus objetivos.

Ao meu orientador, pela confiança depositada desde 2016, por todo conhecimento e ensinamentos compartilhados ao longo desses anos e por não desistir de seus alunos, mesmo em tempos difíceis. Aos colegas do grupo de pesquisa, por todo conhecimento compartilhado, pela ajuda dada e as boas conversas tidas ao longo desses anos. Especialmente, agradeço à Jaqueline e ao Douglas, sem os quais não teria sido possível concluir esse trabalho.

Aos professores que tive em minha longa jornada, que acreditaram e acreditam que a educação pode mudar vidas, que mesmo em condições difíceis de trabalho, sempre deram o melhor de si.

Ao corpo docente e de funcionários do IFSP-Itapetininga, que dedica e investe em seus alunos, que buscam pela formação não apenas de profissionais qualificados, mas de cidadãos melhores. E aos professores da UFSCar-Sorocaba, que mesmo com poucos recursos não desistiram da ciência, peça fundamental em qualquer país, assim como a educação.

À Embrapa Instrumentação, UFSCar-Sorocaba e UNIFAL-Poços de Caldas, que abriram as portas para diversas caracterizações. Ao Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini (UFSCar) pela caracterização de DRX, ao Dr. Gelson T. S. T. da Silva pela realização dos testes de fotorredução de CO₂ e à Profa. Dra. Tânia Regina Giraldo e Thamara R. O. Ruellas pelas análises de adsorção de Mn (II).

À CAPES pelo financiamento da minha bolsa e ao CNPq por financiar o projeto geral no qual este trabalho está inserido.

À CBMM por ter cedido o material necessário para execução deste trabalho.

E por fim, agradeço aos meus familiares e ao Lucas, por todo suporte e paciência tida nesse período.

“O educador se eterniza em cada ser que educa.”

Paulo Freire

RESUMO

RODRIGUES, T. A., **Obtenção de heteroestruturas SnO₂/Nb₂O₅ e aplicação em sistemas de interesse ambiental**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2021.

O aumento populacional acarretou diversos problemas ambientais, como a contaminação de corpos aquáticos por compostos orgânicos e a emissão de CO₂ na atmosfera. Uma alternativa para mitigação destes problemas é a Fotocatálise Heterogênea, que utiliza semicondutores excitados para oxidar compostos orgânicos pela geração de radicais altamente oxidantes, tais como $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2\cdot^-$, ou ainda para reduzir o CO₂, convertendo-o em produtos de maior valor agregado. Contudo, um problema enfrentado por esse método é a alta taxa de recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) gerado após excitação. Uma maneira de reduzir esse problema é o acoplamento de dois semicondutores em uma interface em comum, formando heteroestruturas, que possibilitam a separação das cargas e prolonga seu tempo de vida. O Nb₂O₅ é um material promissor em processos fotocatalíticos devido suas propriedades químicas e físicas. Ainda, é de interesse nacional por poder ser obtido a partir do Oxalato Amoniacal de Nióbio, subproduto do processo de mineração. Assim como o Nb₂O₅, o SnO₂ também possui características físicas e químicas adequadas, no entanto, a posição de suas bandas energéticas não favorece a sua aplicação direta em processos de fotocatalise heterogênea. Contudo, a junção deste com o Nb₂O₅ apresenta adequada estrutura de bandas para formação de heteroestrutura do Tipo II. Esse tipo de heteroestrutura possibilita a migração do h^+ para um semicondutor, enquanto o e^- se acumula no outro, aumentando assim o tempo de vida destas cargas fotogeradas. Neste trabalho, diversas variáveis na obtenção da heteroestrutura, tais como precursores, temperatura e tempo, foram estudadas em sínteses baseadas em processos hidrotérmicos. As amostras foram caracterizadas via DRX, Espectroscopia Raman, EITF, ERD, MEV-EED e MEV-FEG, Fissiorção de N₂ e potencial Zeta. Além disso, foram empregadas na fotodegradação de orgânicos em água, remoção de contaminantes via adsorção e fotoredução de CO₂. Os resultados demonstraram que a tentativa de se obter heteroestruturas de Nb₂O₅/SnO₂ foram bem-sucedidas, devido ao seu melhor desempenho nos diferentes processos, quando comparado aos materiais isolados, mostrando a versatilidade da estrutura estudada, que pode ser utilizada como uma plataforma única para remediação ambiental de diferentes problemas.

Palavras-chaves: Nb₂O₅; SnO₂; Heteroestruturas; Fotocatálise Heterogênea; Fotossíntese Artificial; Adsorção.

ABSTRACT

RODRIGUES, T. A. **Obtaining Nb₂O₅/SnO₂ heterostructures and application in systems of environmental interest.** 2021. Dissertation (Master's degree in Materials Science), Federal University of São Carlos, Sorocaba, 2021.

The population increase has caused several environmental problems such as contamination of aquatic bodies by organic compounds and the emission of CO₂ in the atmosphere. An alternative to mitigate these impacts is Heterogeneous Photocatalysis, which is based in the use of irradiated semiconductors to oxidize organic compounds by the generation of highly oxidizing radicals, such as $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$, or yet to reduce CO₂, converting it in higher value-added products. However, a limitation is the high electron/hole (e^-/h^+) pair recombination rate. One way to reduce this problem is the coupling of two semiconductors in an interface in common, forming heterostructures, which allows the charge separation, prolonging their lifetime. Nb₂O₅ is a promising material in several fields due to its properties, including in photocatalytic processes. Additionally, it is of national interest since it can be obtained from Niobium Ammoniacal Oxalate, a byproduct from mining process. SnO₂ also has physical and chemical properties suitable for applications in environmental systems. However, its energy bands do not favor its direct application in heterogeneous photocatalysis. On the other hand, the junction with Nb₂O₅ presents an adequate band structure for Type II heterostructure formation. This heterostructure type enables the migration of the h^+ to a semiconductor, while the e^- accumulates in the another, increasing the lifetime these photogenerated charge. In this work, several synthesis variables, such as precursors, synthesis temperature and time, were studied in a process based on hydrothermal treatment. The samples were characterized by XRD, Raman Spectroscopy, FTIR, DRS, SEM-EDS and SEM-FEG, N₂ Fisisorção e Zeta potential. Besides that, the samples were used in different processes, such as photodegradation of organics pollutants in water, removal of contaminants via adsorption and CO₂ photoreduction. The results demonstrated that the attempt to obtain Nb₂O₅/SnO₂ heterostructures was successful, since heterostructured materials presented higher performance in different processes, when compared to isolated materials, showing the heterostructure versatility, which can be used as a single platform for the remediation of different problems.

Keywords: Nb₂O₅. SnO₂. Heterostructures. Heterogeneous Photocatalysis. Artificial Photosynthesis. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo fotocatalítico de um semiconductor: (1) Formação das cargas elétron (e^-) e buraco (h^+); (2) Recombinação das cargas; (3) Processo de redução por meio da transferência do elétron da BC para aceptores de elétrons que podem estar adsorvidos na superfície do semiconductor (normalmente o O_2); (4) Geração do radical $\cdot OH$ por meio da transferência de elétrons proveniente dos grupos hidroxilas adsorvidos para buracos BV; (5) Ataques dos radicais $\cdot OH$ às moléculas do contaminante.	16
Figura 2 – Bandas de energia de diversos semicondutores, potencial de redução destas e de reações específicas importantes para o processo.	23
Figura 3 – Diferentes tipos de heteroestruturas entre semicondutores. Sendo, $E_{v\u00e1cuo}$ o ponto de referência de energia; E_{BC} a energia de banda de condução; E_{BV} a energia de banda de valência; E_F descreve a energia de Fermi; ϕ é a função trabalho e χ a eletroafinidade.	24
Figura 4 – a) Diagrama e b) principais produtos da fotorredução de CO_2	29
Figura 5 – Esquematização do reator hidrotérmico e seus elementos mais importantes: (1) O reator é feito de aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno, para diminuir os efeitos do ataque químico das soluções. (2) O sistema de aquecimento é externo e, consiste em uma resistência em coleira, mantendo uniforme o aquecimento durante a reação e, uma tela de amianto. (3) Controlador de potência enviada ao sistema. (4) Termopar para controlar a temperatura interna. (5) Válvula de segurança. (6) Um manômetro, utilizado para monitorar a pressão na reação.	34
Figura 6 – Fluxograma descritivo do método para obtenção das heteroestruturas.	35
Figura 7 – Fluxograma descritivo do método para obtenção de heteroestruturas, utilizando Peroxo-Complexo de Nióbio como precursor.	37
Figura 8 – Desenho esquemático do fotoreator com seus elementos destacados: (1) Seis lâmpadas germicidas UVC-15 W Osram com intensidade máxima de 254 nm fixadas na parte superior da tampa. (2) Nas laterais e no fundo há chapas de alumínio para refletir a radiação emitida pelas lâmpadas durante as reações, entre as paredes e essas chapas há circulação de água por meio de serpentinas. (3) Banho Termostático (FISATOM®) para resfriar a água. (4) Um cooler.	44
Figura 9 – Estrutura química dos corantes a) AM, b) RoB e do fármaco c) AML.	45
Figura 10 – Esquematização do reator para fotorredução de CO_2 em fase líquida.	46

Figura 11 – Difratoograma de Raios X das amostras obtidas. Os planos cristalográficos indexados são referentes a ficha JCPDS, nº 27-1003 para o Nb ₂ O ₅ , o (*) é um plano referente ao Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O presente na amostra e, a ficha JCPDS nº 41-1445 para o SnO ₂	47
Figura 12 – Espectros Raman das amostras sintetizadas em diferentes proporções.	49
Figura 13 – Imagens de MEV-EED e os elementos encontrados nas amostras de a) Nb ₂ O ₅ ; e nas heteroestruturas nas proporções b) 1:60; c) 1:30 e d) 1:15.	50
Figura 14 – Espectros de EED para as amostras de a) Nb ₂ O ₅ e heteroestruturas de Nb ₂ O ₅ /SnO ₂ nas proporções de b) 1:60, c) 1:30 e d) 1:15.	50
Figura 15 – Imagem representativa de MEV-FEG das amostras de a) Nb ₂ O ₅ e das heteroestruturas nas proporções de b) 1:60, c) 1:30 e d) 1:15.	51
Figura 16 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier da amostra de Nb ₂ O ₅ e as heteroestruturas.	52
Figura 17 – Espectro de absorção de UV-vis por reflectância difusa com intensidade expressa pela função de Kubelka-Munk em função da energia em eV, das heteroestruturas formadas em diferentes proporções.	53
Figura 18 – a) Curva de fotodegradação do corante RoB sob radiação UV com as amostras sintetizadas e b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras.	55
Figura 19 – Reutilização da heteroestrutura de Nb ₂ O ₅ /SnO ₂	57
Figura 20 – Espectro de absorção dos corantes a) AM e b) RoB.	57
Figura 21 – a) Espectro UV-vis e b) descoloração do fármaco Amilorida.	59
Figura 22 – Mecanismo de adsorção do corante AM na heteroestrutura.	60
Figura 23 – Fotodegradação do corante AM na presença da amostra de Nb ₂ O ₅ e das heteroestruturas.	61
Figura 24 – Fotodegradação e adsorção do corante AM na presença das amostras de Nb ₂ O ₅ e da heteroestrutura de proporção 1:30.	62
Figura 25 – Produtos formados na Fotorredução de CO ₂ . * representa a quantidade de H ₂ produzida pelo Nb ₂ O ₅	64
Figura 26 – Representação gráfica da mudança das cargas na interface da heteroestrutura. ...	66
Figura 27 – Estudo das propriedades fotocatalíticas das heteroestruturas formadas variando o precursor do Nb ₂ O ₅ na degradação do corante RoB com concentração de 2,5 mg.L ⁻¹	67
Figura 28 – Reutilização da amostra PCN.	69
Figura 29 – Gráfico da degradação do corante RoB (concentração 2,5 mg.L ⁻¹) variando os parâmetros tempo e temperatura da heteroestrutura de Nb ₂ O ₅ /SnO ₂	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação das amostras de heteroestruturas de Nb ₂ O ₅ /SnO ₂ e seus precursores.	38
Tabela 2 – Identificação das amostras de heteroestruturas de Nb ₂ O ₅ /SnO ₂ variando o tempo e a temperatura de síntese.	38
Tabela 3 – Frequência de absorção na região do infravermelho dos grupos presentes nas amostras.	52
Tabela 4 – Área superficial específica (ASE), constantes cinéticas da reação de fotogeração do corante RoB (k') e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R ²). E a relação da constante cinética da reação pela ASE.	56
Tabela 5 – Potencial Zeta e Adsorção de Mn ²⁺ da amostra de Nb ₂ O ₅ e das heteroestruturas contendo SnO ₂	63

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1.	Considerações iniciais.....	14
1.2.	Fotocatálise Heterogênea.....	14
1.3.	Heteroestruturas	22
1.4.	Fotorredução de CO₂.....	28
1.5.	Adsorção de Mn (II)	30
2.	OBJETIVO	32
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	33
3.1.	Obtenção das Heteroestruturas em Diferentes Proporções	33
3.1.1.	Nb₂O₅	33
3.1.2.	SnO₂	34
3.1.3.	Obtenção de Heteroestruturas de Nb₂O₅/SnO₂	34
3.2.	Estudos Sobre Parâmetros de Síntese Hidrotérmica da Heteroestrutura Nb₂O₅/SnO₂	36
3.2.1.	Precursores de Nb₂O₅ na Síntese	36
3.2.1.1.	Peroxo-Complexo de Nióbio	36
3.2.1.2.	Blocos de Construção	37
3.2.2.	Análise do Tempo e da Temperatura de Síntese	38
3.3.	Técnicas de caracterização utilizadas	39
3.3.1.	Difratometria de Raio-X	39
3.3.2.	Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis	39
3.3.3.	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	40
3.3.4.	Espectroscopia Raman	41
3.3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	41
3.3.6.	Fisissorção de N₂	42

3.3.7.	Potencial Zeta.....	43
3.4.	Estudos sobre aplicabilidade das amostras em sistemas de tratamento ambiental.....	43
3.4.1.	Estudos das Propriedades Fotocatalíticas	43
3.4.2.	Adsorção de Mn^{2+}	46
3.4.3.	Testes de Fotorredução de CO_2	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1.	Heteroestruturas de Nb_2O_5/SnO_2 em diferentes proporções em massa.....	47
4.1.1.	Caracterização: Morfologia e Composição de Fase	47
4.1.2.	Estudo das Propriedades Fotocatalíticas.....	54
4.1.3.	Estudo das Propriedades de Adsorção	60
4.1.4.	Fotorredução de CO_2	63
4.1.5.	Estudo do Mecanismo Fotocatalítico	65
4.2.	Estudo de Outros Fatores.....	66
4.2.1.	Precursores de Nb_2O_5 na síntese	66
4.2.2.	Análise do tempo e a temperatura de síntese	69
5.	CONCLUSÕES	71
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
	REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Nas últimas décadas os efeitos antropológicos na natureza são cada vez mais marcantes. Como exemplo, tem-se o efeito estufa agravado pelo excesso de dióxido de carbono (CO₂) liberado na atmosfera em decorrência da Revolução Industrial. O aquecimento global é uma das consequências dessa liberação em larga escala, podendo ter consequências graves na temperatura da superfície da Terra até 2100, se nada for feito para tentar minimizar essa produção (WANG et al., 2019). Outro problema enfrentado pela humanidade é causado pela indústria têxtil, visto que mais de 700 000 toneladas de corantes são produzidos anualmente em todo mundo, e desses, estima-se que entre 1-15 % seja perdido no processo, contaminando rios e lençóis freáticos (BASTURK; KARATAS, 2015). Além disso, outros responsáveis pela contaminação da água são as indústrias farmacêuticas, com a liberação e descarte inadequado de fármacos (CALZA et al., 2008), a agricultura, com o uso indiscriminado de pesticidas (TEIXEIRA; CANELA, 2007) e a liberação de metais pesados pelas indústrias de diversos setores, como Cobalto (Co), Cobre (Cu), Manganês (Mn) e Zinco (Zn), que embora benéficos ao corpo humano em doses pequenas, em altas concentrações se tornam tóxicos e nocivos ao meio ambiente (GRANADOS-CORREA; BULBULIAN, 2013; RANJITH et al., 2017, GILLISPIE et al., 2016). Por conta do exposto, torna-se importante o desenvolvimento de alternativas para se mitigar esses efeitos ambientais.

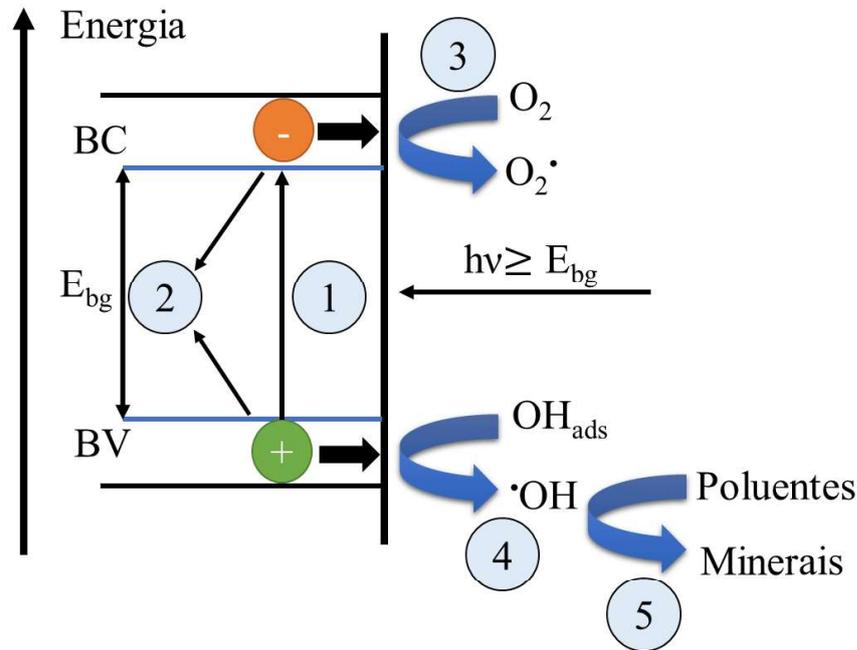
1.2. Fotocatálise Heterogênea

Já existem métodos para tratamento dos corantes, contudo não são eficientes, pois o contaminante é apenas transferido de uma fase para outra (MESHKO et al., 2001). Contudo a ineficiência dos métodos utilizados para a eliminação desses contaminantes da água e do esgoto sugerem a necessidade de desenvolver métodos químicos que degradam essas moléculas, evitando a geração de subprodutos tóxicos e que possam ser aplicados em larga escala (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Uma maneira promissora para isso é a oxidação dessas moléculas orgânicas dissolvidas ou dispersas em água, sendo os Processos Oxidativos Avançados (POA's) uma alternativa estudada e utilizada até os dias atuais (QUEIROZ et al., 2019).

Os POA's se baseiam na formação de radicais com alto poder oxidante, como por exemplo, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$ - o principal deles) e o superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), através de reações resultantes da combinação de oxidantes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta ou visível e catalisadores (íons metálicos), em um meio homogêneo chamado de Foto-Fenton; ou através de semicondutores interagindo com a luz UV ou visível. Essa última variação é conhecida por Fotocatálise Heterogênea (DE MORAIS; ZAMORA, 2005; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; NEYENS; BAEYENS, 2003; TABRIZI; MEHRVAR, 2004).

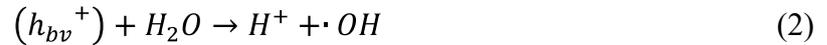
A Fotocatálise Heterogênea pode ser aplicada na oxidação e redução de um composto orgânico na presença de um semicondutor. Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, de modo que a diferença energética entre elas (estados energéticos) é conhecida por banda proibida (*band gap*). O processo de Fotocatálise Heterogênea se inicia com a ativação de semicondutor por luz solar ou artificial, dessa forma, quando um fóton com energia igual ou superior a de *band gap* é incidido na superfície de um semicondutor, ocorre à promoção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução, gerando um buraco (h^+) na banda de valência (AMBIGADEVI et al., 2021). O elétron e o buraco podem se recombinar liberando a energia em forma de calor, ou podem reagir com aceptores ou doadores de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor (HOFFMANN et al., 1995). Os buracos da BV são poderosos oxidantes, com potencial de redução entre +1,0 e 3,5 V vs ENH (Eletrodo Normal de Hidrogênio), já os elétrons da BC são bons redutores (entre 0,5 a -1,5 V vs ENH). Esses valores variam de acordo com o semicondutor utilizado e as condições do meio, como o pH (GRÄTZEL, 2001). Quando se tem a recombinação das cargas, estas não podem promover as reações para formação dos radicais $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2\cdot^-$ responsáveis pela degradação do contaminante. A esquematização deste processo pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 – Mecanismo fotocatalítico de um semicondutor: (1) Formação das cargas elétron (e^-) e buraco (h^+); (2) Recombinação das cargas; (3) Processo de redução por meio da transferência do elétron da BC para aceptores de elétrons que podem estar adsorvidos na superfície do semicondutor (normalmente o O_2); (4) Geração do radical $\cdot OH$ por meio da transferência de elétrons proveniente dos grupos hidroxilas adsorvidos para buracos BV; (5) Ataques dos radicais $\cdot OH$ às moléculas do contaminante.

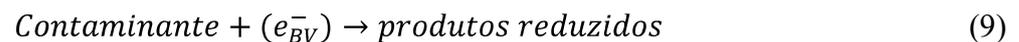


Fonte: Elaborado pela autora.

Há dois mecanismos fotocatalíticos que explicam a oxidação da molécula, o primeiro é o Clássico (também conhecido por indireto). Nesse mecanismo, a incidência de radiação superior ou igual a energia de *band gap* gera o par h^+/e^- (eq. 1). A geração do buraco da banda de valência oxida as moléculas de H_2O ou/e íons de hidroxila para formar o radical hidroxila ($\cdot OH$) (eqs. 2-3), que são intermediários a oxidação da molécula orgânica, por exemplo os corantes. Já o elétron na banda de condução é um forte agente redutor e são capazes de interagir com o O_2 dissolvido, formando o ânion radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), que quando reage com o H^+ pode formar o radical hidroperóxila (HO_2^{\cdot}), que tem menor potencial de redução em relação ao radical hidroxila, isso devido a quantidade de H_2O e OH^- ser maior que de O_2 (NOGUEIRA et al., 2007). O sequestro do elétron na BC pelo oxigênio, inibe a recombinação pelo buraco na BV, resultando em uma melhora nas propriedades fotocatalíticas do semicondutor. Essa reação pode gerar produtos que podem ser oxidados novamente. Os últimos produtos formados nessa reação, no caso ideal, são CO_2 e H_2O (SILVA et al., 2020a).



Por outro lado, no mecanismo não clássico ou direto, o composto orgânico é oxidado diretamente pelo buraco da banda de valência, quando for adsorvido pelo material. Dessa forma existe apenas uma reação (eq. 8), fenômeno este que é conhecido por sensitização. Já os produtos reduzidos podem ser encontrados em pequena quantidade em fotocatalise heterogênea em relação aos produtos oxidados (eq. 9) (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000). Esses contaminantes muitas vezes são excitados na região do visível, assim sendo quando são adsorvidos pelo semicondutor favorecem a degradação do contaminante sob radiação solar (que possui a maior parte do espectro de energia na região do visível), isso graças ao mecanismo direto. Essa reação se torna interessante, já que não depende da excitação do semicondutor para acontecer (ZHAO et al., 1998). É importante ressaltar que os dois mecanismos (direto e indireto) podem estar acontecendo simultaneamente em processos fotocatalíticos.



A Fotocatalise Heterogênea vem sendo estudada desde 1955 com Markham (1955), quando analisaram as mudanças fotoquímicas na superfície de alguns semicondutores, como o TiO_2 , ZnO e Sb_2O_3 e, como elas influenciavam a catálise da oxidação de compostos orgânicos sob luz UV. Contudo, estudos nessa área apenas se amplificaram em 1972 com a publicação de

Fujishima e Honda (1972), que notaram a oxidação da água gerando $H_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$ ao irradiar luz UV em um eletrodo contendo Dióxido de Titânio (TiO_2) em uma célula eletroquímica. Desde então o TiO_2 é o semicondutor mais usado devido a sua alta durabilidade química e fotoeletroquímica, baixo custo e boa fotoestabilidade (XIONG et al., 2018), contudo possui baixa eficiência de conversão de luz solar, devido ao seu alto intervalo de Energia de *Band Gap* de aproximadamente 3,2 eV, sendo ativo apenas em luz ultravioleta (WANG; XU; WANG, 2001). Por isso a busca por novos semicondutores com melhor potencial fotocatalítico e custo-benefício é de grande interesse para os pesquisadores.

Semicondutores nanométricos são frequentemente utilizados em processos de fotocatalise heterogênea, já que materiais nessa escala tendem a possuir alta área superficial específica, fator diretamente relacionado com a atividade fotocatalítica do material. Já que quanto maior a área superficial específica do material maior deverá ser a quantidade dos sítios ativos que propiciarão a degradação do composto (GOESMANN; FELDMANN, 2010; RODUNER, 2006). Além disso, a morfologia do material também influencia em seu potencial, devido a exposição do plano cristalográfico que possua maior fotoatividade. A natureza e a quantidade de grupos/espécies presentes na superfície, como os grupos OH^- e H_2O adsorvidos, podem gerar efeitos positivos na fotoatividade. Por outro lado, os grupos Na^+ , Cl^- e HPO_4^- são nocivos no desempenho fotocatalítico do material (DE MENDONÇA; RIBEIRO, 2011).

Na atualidade muitos materiais estão sendo empregados nesse processo além do TiO_2 . Dentre as possibilidades de semicondutores que podem ser aplicados, tem-se o Nb_2O_5 , um semicondutor tipo “n” com *band gap* próximo a 3,4 eV (NICO; MONTEIO; GRAÇA, 2016). É encontrado em seu estado sólido com coloração branca, estável ao ar e insolúvel em água (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998; NOWAK; ZIOLEK, 1999). Pode ser aplicado em dispositivos eletrocromicos. É um material candidato a ser utilizado em biomateriais, baterias de íons de lítio sensores de gás e filtros ópticos e, especialmente como fotocatalisador, fator de interesse para esse trabalho (HASHEMZADEH; RAHIMI; GAFFARINEJAD, 2014). Além disso, este óxido apresenta alta estabilidade e é utilizado como promotor e suporte em catálise heterogênea (TANABE; OKAZAKI, 1995). Além das suas propriedades físicas e químicas, o Brasil é o maior exportador de Nióbio do mundo, detendo 98 % das jazidas do mineral em território nacional. E, a extração consiste em escavações feitas em jazidas de pirocloro e tantalita-columbita. Posteriormente, o pirocloro passa por um processo de concentração, para aumentar a quantidade de nióbio para 50 %, por meio dos processos de separação magnética e flotação, dessa forma, retirando os subprodutos indesejados, entre estes está o composto de

Oxalato Amoniacal de Nióbio (VASCONCELOS, 2019). Este, por sua vez demonstrou que pode ser utilizado como precursor para obter o Nb_2O_5 , como será mostrado nas seções seguintes.

Outro semiconductor com propriedades interessantes nesses processos é o dióxido de estanho (SnO_2). Um semiconductor do tipo “n”, com *band gap* direto variando em torno de 3,6 eV, podendo ser aplicado em diversas áreas como sensores de gás no estado sólido, células solares, baterias recarregáveis de Li e dispositivos eletrônicos ópticos, além de outras aplicações (ELANGO; ROOPAN, 2016; TIAN et al., 2013). Além disso, apresenta baixa toxicidade ao meio ambiente e ao corpo humano, devido sua baixa absorção pelo organismo e, possui custo relativo baixo (BHATTACHARJEE; AHMARUZZAMAN; SINHA, 2015). Raramente são relatados trabalhos que o utilizem isolado em processos fotocatalíticos (ESEN et al., 2011; SINGH; NAKATE, 2013), devido ao problema de formação simultânea de Sn^{2+} e Sn^0 , ou seja, ocorre a mistura das fases de SnO_2 com SnO ou Sn no catalisador (RAMAMOORTHY et al., 2003; TSUNEKAWA et al., 2002). Outra característica própria do material são seus potenciais de bandas, é impossível para esse material reduzir o oxigênio molecular no radical do superóxido, isso porque seu potencial de banda está em valores muito positivos (entre 0,2 e 0,5 eV) (ABDELKADER et al., 2016). Entretanto, Kim, Choi e Choi (2016), conseguiram evitar o problema de formação simultânea, produzindo nanopartículas de SnO_2 pelo método de precipitação. Para isso, cloreto de estanho dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em água com agitação constante e temperatura ambiente. Essa solução foi misturada com peróxido de hidrogênio. Para elevar o pH foi adicionado uma solução de KOH. Posteriormente o precipitado foi isolado como pó por meio de filtração e, então foi lavado. As partículas foram secas em um forno a vácuo e, calcinadas. O potencial fotocatalítico desse material foi avaliado utilizando o corante azul de metileno sob radiação UV, incluíram uma amostra de SnO_2 *bulk*, a fim de analisar se o método produziu a melhora esperada. Os resultados apontaram que a amostra em escala nanométrica preparada degradou 3,8 vezes mais o corante que o *bulk*. Analisaram também o efeito de adsorção do corante nos semicondutores estudados, concluindo que a nanopartícula de SnO_2 tem maior potencial de adsorção comparada ao SnO_2 *bulk*. Os autores notaram que embora tenha o efeito da adsorção, também houve a fotodegradação do corante devido as propriedades fotocatalíticas dos materiais. Embora possua estrutura semelhante ao TiO_2 , o SnO_2 é relatado como pouco eficiente em processos fotocatalíticos, sendo normalmente apresentado como componente de compósitos.

Kominami et al. (2001) obteve Nb_2O_5 pelo método solvotérmico, dissolvendo pentabutoxido de nióbio em tolueno e aquecido até 300 °C durante 2 h, depois a amostra foi calcinada a uma taxa de 10 K/min durante 1 h. A atividade fotocatalítica foi estudada pela desidrogenação de metanol em solução aquosa desarejada. Os autores concluíram que a quantidade de água usada na síntese influenciava na cristalinidade das amostras, fator que interferiu nos resultados da desidrogenação do metanol, que dependia da área superficial específica e da fase dos pós. Os pós obtidos por esse método eram amorfos, porém com uma alta área superficial e menos sítios defeituosos, agindo como sítios de recombinação, dessa forma tendo o melhor desempenho fotocatalítico, fornecendo a maior taxa de desidrogenação do metanol.

Prado et al. (2008) usou Nb_2O_5 (CBMM- comercial) sem nenhum tratamento na degradação do corante índigo-carmim, com o Nb_2O_5 variando de 0 a 4,0 g/L em sua concentração, chegando à conclusão que a reação saturava com concentrações acima de 0,7 g/L. Além disso, variáveis do processo de fotocatalise heterogênea, como pH e força iônica, também apresentaram influência na capacidade de degradação dos materiais. Por se tratar de um processo de catálise, a recuperação e posterior reutilização do material é um importante fator. No trabalho citado, o Nb_2O_5 reteve 85 % de sua capacidade de remoção do corante. Entretanto os outros semicondutores estudados, TiO_2 e ZnO , retiveram apenas 20 % após os mesmos 10 ciclos.

De Moraes et al. (2018) obteve Nb_2O_5 através do precursor óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) após tratamento térmico à 550 °C durante 6 h. Quando se variou a concentração do semicondutor nas reações de adsorção e fotocatalise sob radiação UV com o corante azul de metileno, observou-se que o material possui alto potencial de adsorção e fotocatalítico quando não passa por tratamento térmico. Isso aconteceu devido aos parâmetros: área superficial específica; sítios ácidos; água adsorvida; grupos superficiais de OH^- serem mais significativos no $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ quando comparado ao Nb_2O_5 .

Nakagomi et al. (2019), pelo método de síntese de combustão assistido por micro-ondas, sintetizaram Nb_2O_5 , sendo os pioneiros a obter esse óxido por essa técnica. Os precursores usados foram nitrato de amônio (NH_4NO_3) e oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) como oxidante e fonte de cátion, enquanto a ureia e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ como agente redutor. A análise do potencial fotocatalítico do material foi feita a partir da degradação do corante azul de metileno, sob radiação UV. A porcentagem de degradação do corante foi de 40 % após 80 min. Além disso, os autores estudaram a isoterma

de adsorção da amostra em contato com o corante azul de metileno e, concluíram que o material tem alta capacidade para adsorver esse corante.

Kumari et al. (2020) calcinaram Nb_2O_5 comercial (Sigma Aldrich) em diferentes temperaturas (de 500 a 1100 °C, em intervalos de 100 °C) e aplicaram na fotodegradação do corante azul de metileno sob radiação UV e visível. Com a variação da temperatura, eles puderam constatar que o plano cristalográfico da amostra mudava. Sendo até 800 °C fase ortorrômbica, de 900 a 1000 °C monocíclica e a 1100 °C pirocloro e monocíclica. Além disso, o tamanho do cristalito aumentou conforme aumentava-se a temperatura e o *band gap* diminuía. Os resultados mostraram que a amostra de melhor potencial fotocatalítico foi a calcinada a 1000 °C, seguida pela de 800 °C. Para fim de averiguação, apenas essas duas amostras foram testadas sob radiação visível, demonstrando que há fotodegradação nessa região do espectro. Os autores relacionam essa melhora no desempenho fotocatalítico nas amostras calcinadas em altas temperaturas, com o aumento do número de vacâncias de oxigênio e, correlacionam com a instabilidade do hidrocólóide no sistema apoiada por estudos do potencial Zeta.

Silva et al., (2020b) dissolveram oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) em água destilada e adicionaram H_2O_2 em duas proporções molares de 1:2 e 1:10 de $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$, formando um peroxo-complexo de nióbio. Então, essas soluções passaram por tratamento hidrotérmico durante 12 h a 120 °C. As amostras foram testadas na degradação do ácido cafeico em solução aquosa sob radiação visível, estando 1 h em contato para analisar a adsorção do composto no semicondutor. O material obtido apresentou estrutura cristalina referente a fase pseudo-hexagonal. Na degradação do composto, a proporção molar de 1:10 de $\text{Nb}/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentou o melhor desempenho fotocatalítico comparado a outra proporção e ao Nb_2O_5 comercial e, quando reutilizado o material ainda apresentava bom desempenho. Os autores concluíram que isso aconteceu devido aos radicais superóxidos, formados durante a sensibilização das espécies peroxo, sendo os grupos peroxo os responsáveis pela foto-oxidação. E o alto potencial fotocatalítico da amostra de proporção molar de 1:10 é graças a alta quantidade de espécies de oxigênio reativos na superfície. Concluíram também que os grupos peroxo não são consumidos durante a reação, mas agem como fotossensibilizadores.

Usualmente a técnica empregada para tratamento do Nb_2O_5 é por calcinação simples de óxido comercial ou por meio de tratamento com reagentes tais como peróxido de hidrogênio (PRADO et al., 2008) e, ácidos (CHEN et al., 2007) ou bases (TANAKA et al., 1993). Esses processos interferem nas propriedades fotocatalíticas, visto que alteram a superfície do

semicondutor que está diretamente relacionado com a área superficial e com os grupos superficiais adsorvidos, como o OH. Assim sendo, o método de oxidação por peróxido (em inglês *oxidant peroxo method*– OPM), por meio do tratamento hidrotérmico pode ser uma alternativa promissora para produção de materiais com superfície controlada, isso porque pode ser realizada em temperaturas baixas (100 a 200 °C). Essa síntese, por ocorrer em condições brandas, não elimina os grupos hidroxila, resultando em um material com maior número de sítios ácidos (SAYILKAN et al., 2006). O método hidrotérmico possui inúmeras vantagens em relação a calcinação, como a obtenção de uma estrutura porosa com alta área superficial; mistura de reagentes no nível atômico; e alta taxa de reação à baixa temperatura de reação devido ao nível de mistura atômica (IDREES et al., 2019).

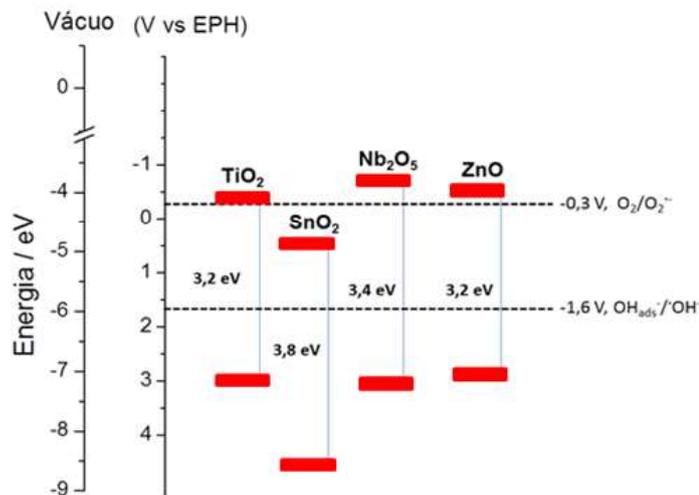
Apesar da aplicabilidade do Nb₂O₅ em processos de fotocatalise heterogênea, como ilustrado pela curta revisão bibliográfica, este ainda apresenta alguns limitantes. O principal destes é a alta taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Diversos pesquisadores têm buscado alternativas para superar este problema e aumentar a eficiência do material em processos fotocatalíticos.

1.3. Heteroestruturas

Uma maneira de superar a recombinação das cargas é o acoplamento e a formação da interface semicondutor/semicondutor ou semicondutor/metal, formando assim heteroestruturas, junção esta chamada heterojunção (HE; ZHANG, 2019). Este campo de investigação se iniciou com os estudos pioneiros de Serpone, Borgarello e Grätzel, (1984). Ao acoplar CdS com TiO₂, os pesquisadores notaram que o elétron (e^-) da BV do CdS era excitado para a BC e então era transferido para a BC do TiO₂, enquanto o buraco (h^+) permanecia na BV do CdS, dessa forma resultando na separação espacial entre o par e^-/h^+ e, conseqüentemente aumentando o tempo de vida destes. O funcionamento de uma heteroestrutura nesse processo consiste na separação física entre as cargas fotogeradas, a partir dessa migração de cargas através da interface entre dois óxidos diferentes, que possuem estruturas eletrônicas diferentes, aumentando dessa forma o tempo de vida das cargas fotogeradas e diminuindo as recombinações (DE MENDONÇA et al., 2014). Na Figura 2, são apresentados os potenciais de redução de alguns semicondutores, em especial nota-se a semelhança entre o Nb₂O₅ e o SnO₂. Como os valores são próximos pode vir a favorecer a formação de heteroestruturas do tipo II entre esses materiais. De acordo com o exposto, heteroestruturas estão sendo utilizadas em processos de fotocatalise heterogênea,

especialmente do tipo II, já que é a única que possibilita a geração das cargas fotogeradas, capazes de aumentar a velocidade das reações nos semicondutores. Além disso, a estrutura cristalina e o parâmetro de rede dos materiais são outros fatores importantes para acoplar a interface, quanto mais próximos forem maior a possibilidade da formação da heteroestrutura (FLORIANO, 2012).

Figura 2 – Bandas de energia de diversos semicondutores, potencial de redução destas e de reações específicas importantes para o processo.

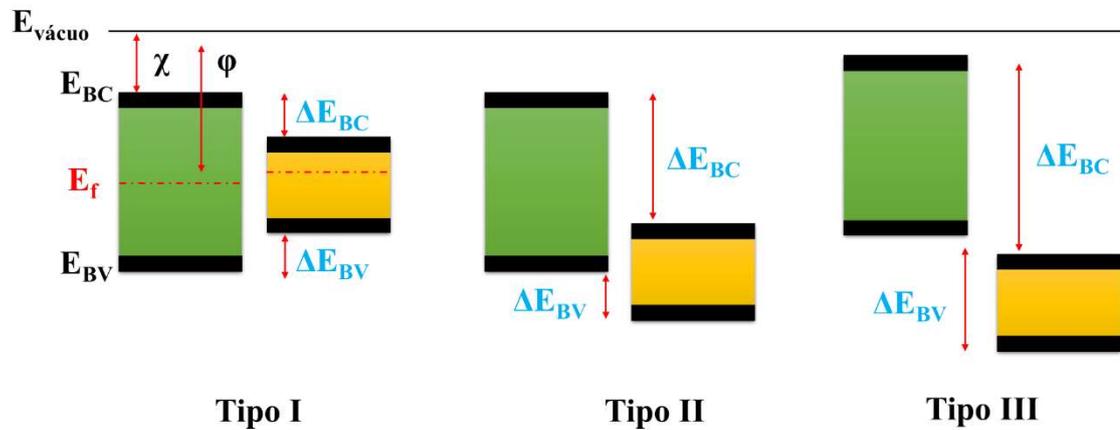


Fonte: Lopes et al., 2015.

Ao combinar diferentes semicondutores pode-se obter diferentes tipos de heteroestruturas, tendo diversas aplicações dependendo de seu objetivo. Para isso, deve ser levado em consideração o sentido de migração de cargas na interface de conexão entre os materiais, ocorrendo devido à diferença da energia potencial das BC e BV de cada material (DE MENDONÇA et al., 2014). Portanto, existem três diferentes tipos de heteroestruturas, dependendo da relação entre as bandas de energia dos materiais, ou seja, suas bandas de condução e valência, como ilustrado na Figura 3. A BC e BV de um dos semicondutores constituintes da heteroestrutura do tipo I são respectivamente superiores e inferiores às bandas do outro semiconductor presente na estrutura. Dessa forma, quando ocorre a irradiação de luz, os h^+ e os e^- se acumulam nos níveis das BC e BV do semiconductor com menor Energia de *Band Gap*. Sendo assim, se torna inviável sua aplicação em Fotocatálise Heterogênea, já que não podem ser separados, estando presentes em apenas um semiconductor. Na heteroestrutura do tipo II, os e^- se acumulam em um semiconductor enquanto os h^+ se acumulam no outro, isso

ocorre devido à relação entre as bandas dos semicondutores, em especial aos seus níveis de Fermi. Assim sendo, a separação espacial impede a recombinação rápida das cargas foto geradas. Utilizando semicondutores apropriados, estes atuam como sequestrador de e^- e h^+ , possibilitando que elas possam reagir separadamente. E por fim, a heteroestrutura do tipo III é muito semelhante as anteriores, contudo não há sobreposição dos *band gap's*, dessa forma não é aplicável nos processos propostos por esse trabalho (BUENO et al., 2019).

Figura 3 – Diferentes tipos de heteroestruturas entre semicondutores. Sendo, $E_{\text{vácuo}}$ o ponto de referência de energia; E_{BC} a energia de banda de condução; E_{BV} a energia de banda de valência; E_f descreve a energia de Fermi; ϕ é a função trabalho e χ a eletroafinidade.



Fonte: Bueno et al., 2019

Yan et al., (2014) demonstraram que a heterojunção formada pelo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ melhorou a oxidação fotocatalítica do α -feniletanol, quando comparada aos materiais isolados. Ferraz et al., (2017) sintetizaram heteroestruturas com Nb_2O_5 e TiO_2 , em diferentes proporções. Neste trabalho, foi observado que as heteroestruturas apresentaram melhora de desempenho comparadas ao semicondutor Nb_2O_5 puro. Entretanto, não houve ganho de eficiência com relação ao TiO_2 puro. A análise deste ponto é de extrema importância na avaliação da efetividade de uma heteroestrutura, pois esta deve apresentar ganho de eficiência em função das estruturas isoladas. Interessantemente, neste mesmo trabalho, houve uma maior eficácia das heteroestruturas na descoloração da solução de azul de metileno sob radiação visível. Porém, por conta da alta adsorção que estruturas de Nb_2O_5 apresentam sobre compostos catiônicos, como o corante estudado, a descoloração deve estar relacionada com um processo de sensibilização e, não um POA.

Hong et al., (2016) formaram heterojunções de g-C₃N₄/Nb₂O₅ nas proporções de 1, 3 e 5 % em peso de Nb₂O₅. Aplicaram o material na degradação do antibiótico cloridrato de tetraciclina, sob radiação visível e simulação da luz solar. As três proporções de heteroestruturas apresentaram os melhores resultados na degradação quando comparado aos materiais isolados, contudo tanto sob radiação UV como na simulação de radiação da luz solar, a amostra de 3 % apresentou uma pequena melhora em relação as demais. Portanto, os autores provaram que por meio de um processo de aquecimento de uma etapa simples, foi possível formar uma heteroestrutura contendo Nb₂O₅. Quando reutilizado o material se mostrou viável também. Além deles, Carvalho et al., (2017) formaram heteroestruturas entre g-C₃N₄/Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico. Para estudar as propriedades fotocatalíticas das amostras, foram realizados testes frente a degradação do corante azul de metileno sob radiação UV e visível. Sob radiação UV, o Nb₂O₅ puro apresentou o melhor resultado na degradação do corante, diante das heteroestruturas, porém estas melhoraram o potencial do g-C₃N₄ puro. Por outro lado, também devido ao potencial de adsorção, sob radiação visível, a heteroestrutura de proporção de 30 % de C₃N₄ e a amostra de Nb₂O₅ puro se mostraram as mais eficientes no potencial de descoloração. Da Silva et al., (2017) também formaram heteroestruturas de C₃N₄/Nb₂O₅, nesse caso pelo método de heteroagregação induzida por carga superficial. O potencial fotocatalítico foi testado na fotodegradação do corante rodamina B e do fármaco amilorida. As três proporções testadas mostraram que as heteroestruturas apresentavam melhor potencial fotocatalítico, em comparação aos materiais isolados sob radiação visível.

Ferraz et al., (2019) estudaram a formação da junção de CeO₂ e Nb₂O₅. O material foi obtido pela impregnação de Ce(NO₃)₂.6H₂O em um precipitado de oxalato amoniacal de nióbio em NaOH e, calcinado a 500 °C. O material foi testado usando o fenol e o corante azul de metileno, em ambos os casos a junção apresentou melhor desempenho fotocatalítico, quando comparada com as amostras isoladas, embora na remoção do fenol tenha sido uma diferença mínima.

Da Costa et al., (2020) calcinaram óxido de nióbio hidratado (CBMM) a 400 °C durante 4 h. Já o material de ZnNb₂O₆ foi obtido pela impregnação úmida de soluções aquosas de Zn(NO₃)₂.6H₂O com o Nb₂O₅ obtido pelo processo anterior. Eles sintetizaram em 4 proporções diferentes dos semicondutores e, finalizaram a síntese calcinando as amostras. Os testes fotocatalíticos foram feitos com o corante azul de bromofenol em solução aquosa, as amostras foram deixadas em contato com o corante no escuro para analisar o equilíbrio de adsorção do material no corante, posteriormente foi incidido radiação UV. Os autores concluíram que o

material formado não apresentou melhora no potencial fotocatalítico em relação ao ZnO isolado, devido ao fenômeno de repulsão do corante com o Nb₂O₅.

Sacco et al., (2020) sintetizaram uma heterojunção entre Pt-TiO₂-Nb₂O₅. Para isso, os óxidos na proporção molar de 1:1 foram misturados na presença de isopropanol sob agitação constante até o solvente ser evaporado. Então, a superfície desse material obtido foi modificada com a adição de H₂PtCl₆, sendo a Pt o precursor. Para estudar a atividade fotocatalítica da heterojunção, o material foi deixado no escuro por 120 min para entrar em equilíbrio de adsorção-dessorção na presença dos compostos orgânicos, no caso os fármacos diclofenaco e cetoprofeno, após esse tempo foi incidido radiação UV. Os resultados mostraram que a adição de Pt na mistura dos óxidos de Nb₂O₅/TiO₂ resultou na melhor atividade fotocatalítica para degradação e mineralização dos contaminantes, diclofenaco e cetoprofeno, quando comparado ao Pt-TiO₂.

Silva et al., (2020a) acoplaram dois semicondutores, Nb₂O₅ e NiO, pelo método de automontagem induzida por evaporação (do inglês *Evaporation Induced Self Assemble*, EISA), seguido por calcinação. Para estudar o efeito do NiO nas propriedades do Nb₂O₅, variaram a proporção molar de Ni em relação ao Nb em: 1,0; 2,5; e 5,0 %. Para estudar o mecanismo de Fotocatálise Heterogênea das amostras, o corante índigo-carmim foi utilizado, sob radiação UV e para analisar a fotosensitização foi utilizado radiação visível. Os autores concluíram que com o aumento da quantidade de NiO no material, a área superficial específica diminuía, assim como a energia de *band gap*. A amostra de proporção de 1 % foi a mais eficaz, degradando completamente o corante em 90 minutos, apresentando resultado melhor que a amostra de Nb₂O₅ sem NiO. Já quando adicionaram H₂O₂ para estudar o efeito Foto-Fenton, em 10 min as amostras de 0 e 5 % de NiO mostraram o melhor desempenho, degradando quase completamente o corante. Quando os materiais foram reutilizados em ambos os processos, apresentaram rendimento muito próximo em todas as reutilizações.

O SnO₂, por conta de suas propriedades físico-químicas e a já mencionada baixa eficiência quando aplicado de forma isolada, se tornou alvo de estudo para formação de heteroestruturas. Entre elas, Upadhaya et al., (2019) estudaram a formação de SnO₂ e Zn, sintetizados na forma de filme pelo método sol-gel e analisado a melhor temperatura (300, 400 e 500 °C). Quando testados na fotodegradação dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila sob radiação UV, as heteroestruturas demonstraram uma diferença significativa, quando comparadas aos semicondutores isolados. Isso pode ser explicado devido a banda de condução do ZnO ser mais

negativa do que o SnO_2 , fazendo com que o SnO_2 seja o melhor candidato para aceitar elétrons do que a BC do ZnO , já a banda de valência do ZnO é menos positiva do que o SnO_2 , fato que favorece a transferência dos buracos da BV do SnO_2 para a BV do ZnO . Por isso, a melhor separação das cargas nos semicondutores implica em aumento na atividade fotocatalítica do material.

De Mendonça et al., (2014) estudaram a formação da heteroestrutura de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ por duas rotas diferentes, pelo método sol gel hidrolítico e o método do precursor polimérico. Além disso, em ambos os métodos foi variado a proporção de massa de SnO_2 em relação ao TiO_2 , em 18,4; 47,4 e 64,3 %. Em ambos os métodos, as heteroestruturas demonstraram melhor eficiência quando aplicada na degradação do corante rodamina B, sob radiação UV, especificamente na proporção de 47,4 % de SnO_2 . Em outro trabalho, De Mendonça et al., (2017) estudaram a formação da heteroestrutura de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ pelo método hidrotérmico, contudo a formação das heteroestruturas foi realizada pela técnica conhecida por “blocos de construção”. Nessa metodologia os materiais utilizados para a formação da heteroestrutura são os próprios óxidos sintetizados, como precursores, com o intuito de que as nanopartículas cresçam juntas durante o tratamento hidrotérmico. Nesse estudo eles fixaram as proporções e variaram o tempo de reação (8, 16, 32 e 64 h). Para analisar a fotoatividade, eles testaram com o corante rodamina B e, as heteroestruturas apresentaram os melhores resultados em relação aos materiais isolados, independente do tempo de reação.

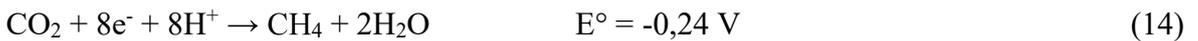
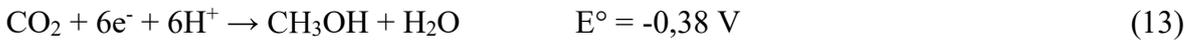
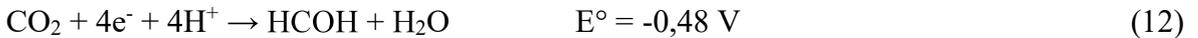
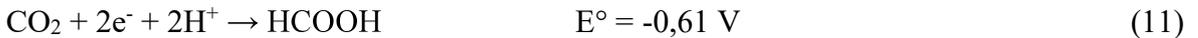
Ni et al., (2019) sintetizaram SnO_2 e MoS_2 pelo método hidrotérmico em uma etapa, variando a proporção em massa de SnO_2 em relação ao MoS_2 (20, 40, 60 e 80 %). Para analisar o potencial fotocatalítico da heteroestrutura foi realizado testes com os corantes azul de metileno e rodamina B, sob radiação visível. Os resultados mostraram que na proporção de 60 % de $\text{SnO}_2\text{:MoS}_2$ os corantes AM e RoB haviam sido descoloridos em 120 min. Contudo, no período de 30 minutos no escuro, a concentração final já era 20 % da inicial, por isso pode-se concluir que a adsorção havia sido superior a fotodegradação.

Quando se pesquisa por trabalhos envolvendo a formação da heteroestrutura de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$, encontra-se poucas, como é o caso de Lopes et al., (2015), que mostraram que a formação dos dois materiais pode apresentar resultados interessantes, nesse caso o método de síntese utilizada foi o sol-gel com calcinação a 500 °C, quando aplicado na degradação do corante azul de metileno sob radiação UV, a heteroestrutura havia degradado o dobro da porcentagem de remoção do corante em comparação ao Nb_2O_5 isolado, após 3 h de testes. E

Fiz et al., (2013) sintetizaram heteroestruturas de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ pelo método de deposição química em vapor e aplicaram em dispositivos de detecção de umidade. Notaram que houve a formação de uma heteroestruturas do tipo II, que permitiu o transporte dos transportadores de cargas entre os materiais por mecanismos de tunelamento e devido a presença de defeitos e de tensão na região da heterojunção. A heteroestrutura não influenciou a sensibilidade à umidade quando comparado ao Nb_2O_5 isolado, contudo se mostrou uma maior reatividade da superfície, embora este trabalho não seja aplicado em Fotocatálise Heterogênea, ele indica que a formação de uma heteroestruturas do tipo II usando Nb_2O_5 e SnO_2 terá alta eficiência fotocatalítica. E mais recentemente, Silva, (2018) formou heteroestruturas de $\text{SnO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ utilizando os materiais pré-formados e tratados juntos por tratamento hidrotérmico. Mesmo variando a formação inicial dos materiais, em todos os casos quando aplicadas na degradação do corante rodamina B sob radiação UV, a heteroestrutura de proporção 25 % de Nb_2O_5 se mostrou mais eficiente comparada as demais e aos materiais isolados. Para averiguar a formação da heterojunção, foram realizadas misturas físicas dos semicondutores e, quando testadas junto das heteroestruturas, estas apresentaram melhor desempenho na degradação do corante RoB. Estes estudos, comprovam a viabilidade da formação de heteroestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ e, a necessidade por estudos mais profundos em relação a metodologia e os parâmetros da síntese.

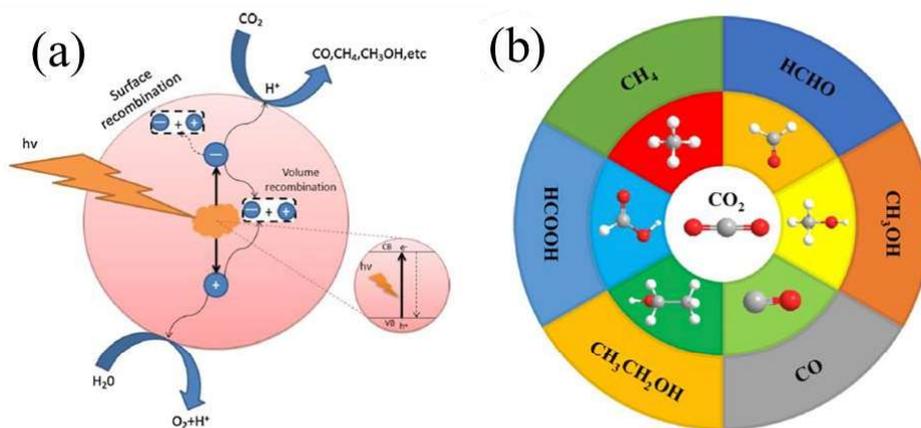
1.4. Fotorredução de CO_2

A fotorredução catalítica é um processo que vem ganhando ampla utilização e espaço no meio científico, em especial para a fotorredução de CO_2 (SUN et al., 2018). Quanto a aplicação desse método, Inoue et al., (1979) utilizaram TiO_2 , ZnO , CdS , GaP , SiC e WO_3 para converter dióxido de carbono em outros compostos orgânicos, como ácido fórmico, formaldeído, álcool metílico e metano. Na lista de equações a seguir são apresentadas as possibilidades de reações para a redução do CO_2 e seus potenciais de redução (*vs* EPH). Vale ressaltar que, para qualquer um dos processos acontecer, são necessários mais de um elétron (MAO; LI; PENG, 2013). Esse processo também é conhecido por fotossíntese artificial.



O processo pode ser dividido em quatro partes, como esquematizado na Figura 4a, primeiro deve-se ativar o catalisador com a incidência de luz UV ou visível; posteriormente o elétron da banda de valência (BV) é excitado para a banda de condução (BC), gerando pares de um elétron negativo (e^-) e um buraco positivo (h^+), que são redutores e oxidantes, respectivamente; em seguida o par e^-/h^+ gerado se separam e se transportam para a superfície dos catalisadores; e por fim o CO_2 é reduzido pelo e^- e gera os produtos representados na Figura 4b (FU et al., 2019).

Figura 4 – a) Diagrama e b) principais produtos da fotorredução de CO_2 .



Fonte: Fu et al., 2019.

Atualmente muitos trabalhos estão sendo realizados utilizando semicondutores na fotorredução de CO_2 , como Nogueira et al., (2019) estudaram, esse é o caso do CuO , que apresentou características relevantes, como a sua Energia de *Band Gap* estar em torno de 1,76 eV e a morfologia ser homogênea tendo geometria esférica (a mais energeticamente estável)

quando sintetizado pelo método solvotérmico. Chowdhury et al., (2019) testaram o SnO₂ comercial na fotorredução de CO₂ e, encontraram bons resultados nesse estudo. Da Silva et al., (2019), a partir do precursor Oxalato Amoniacal de Nióbio formaram um peroxo-complexo de Nióbio e, então calcinaram a amostra em diferentes temperaturas (150, 200, 300, 400 e 600 °C) por 2 h. As amostras foram testadas na fotorredução de CO₂ e, os produtos formados foram CO e CH₄. Os resultados apontam a aplicabilidade do Nb₂O₅ no processo, sendo que, a seletividade do material quanto ao produto formado, pode ser otimizada e está relacionada a acidez superficial do semicondutor.

Além disso, alguns materiais foram misturados a outros, com o objetivo de melhorar seu potencial de fotorredução de CO₂. Como é o caso do Cu e do TiO₂. Liu et al., (2013) buscaram estudar como a recombinação do par elétron-buraco ocorre e buscaram diminuir esse efeito. Na mistura de Cu/TiO₂ formada, após um determinado tempo de reação, a produção de CO e CH₄ cessou, diminuindo gradualmente, possivelmente devido à saturação dos sítios catalíticos. Devido as propriedades do Dióxido de Cério (CeO₂), como abundantes defeitos de oxigênio e baixo custo, ele se tornou alvo de estudos como semicondutor e, como o CuO já havia se mostrado apto para fotorredução de CO₂, Pu et al., (2019) optaram por decorar CeO₂ com CuO, resultando em uma melhor performance na conversão de CO em CO₂, quando comparada ao CeO₂. Além disso, a heterojunção também apresentou bons resultados quando reutilizada.

Portanto, o Nb₂O₅ apresenta promissora aplicação na fotorredução de CO₂ e, a formação de heteroestruturas entre dois óxidos pode melhorar o desempenho nesse processo.

1.5. Adsorção de Mn (II)

Como mencionado no início desse trabalho, a contaminação da água por metais pesados é um problema que gera sérias consequências à fauna e flora, além de colocar em risco a saúde humana. Sendo assim, diversas pesquisas são desenvolvidas a fim de minimizar esse problema. A adsorção desses metais se apresenta como uma possibilidade viável. Entre os materiais que podem ser adsorventes é encontrado o carbono ativado (ÜÇER; UYANIK; AYGÜN, 2006); serragem de várias origens (AHMAD et al., 2009; BOŽIĆ et al., 2009; YU et al., 2001); zeólita natural (ERDEM; KARAPINAR; DONAT, 2004; SHAVANDI et al., 2012) e diferentes tipos de óxidos (GRANADOS-CORREA; BULBULIAN, 2013; LIN et al., 2010; XIN et al., 2012). Este último tópico é mais relevante para o presente trabalho, afinal estes materiais (como

amplamente discutido nas seções anteriores) possuem propriedades fotocatalíticas importantes, dessa forma, encontrar um material com alta possibilidade de aplicação na degradação de corantes, na fotorredução de CO₂ e, ainda na adsorção de metais pesados, como o Mn²⁺ agregaria alto valor científico ao material e à metodologia empregada.

Dentre os óxidos, Gonçalves et al., (2019) estudaram duas metodologias de síntese (precursor polimérico e sol-gel) para obter SiO₂. Concluindo que a adsorção de Mn (II) depende do pH e, em superfícies com carga negativas a adsorção é mais favorável. Além do tempo de contato do adsorvente com o adsorvato influenciar na quantidade adsorvida, a área superficial também interfere, quanto mais alta melhor adsorvente. Por isso, a aplicação de óxidos na adsorção de Mn⁺² se mostra promissora.

2. OBJETIVO

De acordo com o exposto, o presente trabalho tem por principal objetivo sintetizar heteroestruturas entre Nb_2O_5 e SnO_2 , a serem aplicados em processos de tratamento ambiental, a saber, fotodegradação de contaminantes orgânicos e adsorção de cátions em sistemas aquosos, e na fotorredução do CO_2 . Para se alcançar tal objetivo, tem-se como objetivos específicos:

- Estudos sobre a síntese de heteroestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ baseada em tratamento hidrotérmico utilizando o Oxalato Amoniacal de Nióbio como precursor;
- Estudos acerca dos diferentes precursores de Nb_2O_5 na formação das heteroestruturas, utilizando similar metodologia de síntese;
- Aplicação das heteroestruturas em processos de tratamento ambiental, comparando suas propriedades com materiais de referência, como os óxidos isolados.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

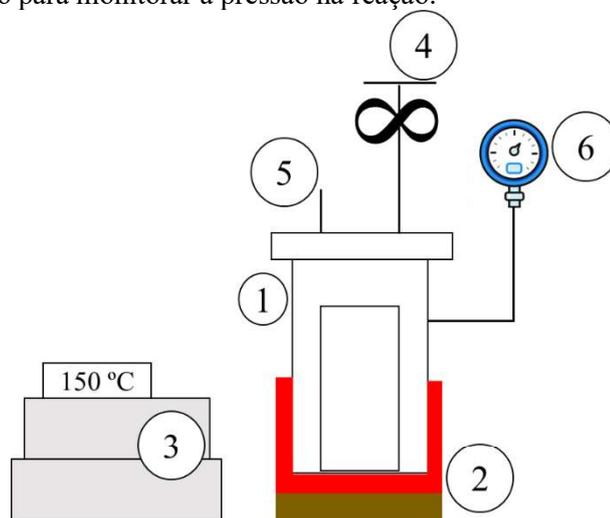
A metodologia desse trabalho foi dividida em quatro partes. Primeiro apresenta-se a metodologia empregada para obtenção das heteroestruturas em diferentes proporções de seus componentes, a saber, Nb_2O_5 e SnO_2 . Devido o precursor de Nb_2O_5 , utilizado na primeira etapa, não ser homogêneo, tornou-se necessário encontrar um precursor que apresentasse maior homogeneidade, a fim de se possibilitar maior reprodutibilidade da síntese, e esta é a segunda parte deste trabalho. Outro fator estudado nesta etapa foram as variáveis de síntese hidrotérmica, tempo e temperatura. Por fim, serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização dos materiais, assim como para avaliação do desempenho fotocatalítico e de adsorção das amostras.

3.1. Obtenção das Heteroestruturas em Diferentes Proporções

3.1.1. Nb_2O_5

A obtenção do Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5) foi feita seguindo protocolo descrito anteriormente (LEITE et al., 2006), dessa forma foram utilizados 4,8 g de Oxalato Amoniacal de Níbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}$ – CBMM), disperso em água e agitado constantemente. Então foi adicionado Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 – 30 % Dinâmica) na proporção molar de 1:29 de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$, resultando em uma solução levemente amarelada, característica da presença de peroxo-complexo. A solução passou por tratamento hidrotérmico no reator mostrado na Figura 5. As condições de tratamento (temperatura e tempo) foram fixadas em 150 °C e em 24 h.

Figura 5 – Esquemática do reator hidrotérmico e seus elementos mais importantes: (1) O reator é feito de aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno, para diminuir os efeitos do ataque químico das soluções. (2) O sistema de aquecimento é externo e, consiste em uma resistência em coleira, mantendo uniforme o aquecimento durante a reação e, uma tela de amianto. (3) Controlador de potência enviada ao sistema. (4) Termopar para controlar a temperatura interna. (5) Válvula de segurança. (6) Um manômetro, utilizado para monitorar a pressão na reação.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.2. SnO₂

O Dióxido de Estanho (SnO₂) foi sintetizado seguindo roteiro descrito na literatura (LEITE et al., 2004). O procedimento consistiu na dissolução de cloreto de estanho dihidratado (SnCl₂.2H₂O, Synth) em etanol absoluto (CH₃CH₂OH PA, Qhemis), gerando uma solução catiônica de Sn²⁺ com concentração de 0,0025 mol/L. Após a completa dissolução deste, foi acrescentado água na proporção molar de 1:500 (Sn²⁺:H₂O) lentamente com o auxílio de uma pipeta sob agitação constante. Ao entrar em contato com H₂O, os cátions Sn²⁺ promovem hidrólise, resultando na precipitação de um sólido branco. Os ânions Cl⁻ foram eliminados por diálise, para isso foi utilizado tubos de diálise com membrana de celulose. Foram realizadas trocas de água até não existir mais precipitado gerado pelo AgCl, detectado pela mistura da água externa de diálise com a solução de AgNO₃, com concentração de 0,1 mol.L⁻¹. A solução final foi levada para secar na estufa à 60 °C.

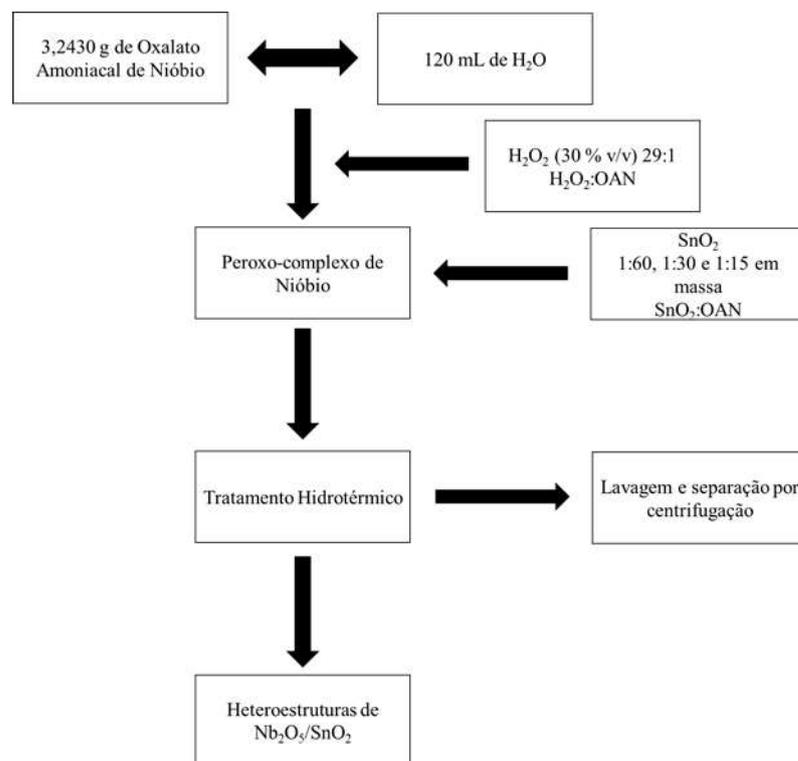
3.1.3. Obtenção de Heteroestruturas de Nb₂O₅/SnO₂

O próximo passo foi realizar sínteses formando heteroestruturas entre Nb₂O₅ e o SnO₂. Para isso desejava-se fixar as proporções em molares de Sn em relação ao Nb. Contudo, após a realização de testes de gravimetria que tinham por objetivo analisar a homogeneidade da

amostra de Oxalato Amoniacal de Nióbio, concluiu-se que este não é homogêneo, ou seja, mesmas massas rendiam valores diferentes. Dessa forma, decidiu-se estabelecer proporções em massa de SnO_2 em relação ao Oxalato Amoniacal de Nióbio. Foram fixadas em 1:60, 1:30 e 1:15. A massa de Oxalato Amoniacal de Nióbio foi fixada em 3,2430 g para as três proporções, mantendo a proporção molar de 1:29 de $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$.

Todo procedimento realizado na síntese do Nb_2O_5 foi repetido, contudo antes de colocar a solução no reator, foi acrescentado as respectivas massas do SnO_2 já seco, também ficando por 24 h a uma temperatura de 150 °C. Após a síntese o pó obtido foi moído e seco em estufa. O procedimento da síntese é esquematizado na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma descritivo do método para obtenção das heteroestruturas.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2. Estudos Sobre Parâmetros de Síntese Hidrotérmica da Heteroestrutura Nb₂O₅/SnO₂

3.2.1. Precursores de Nb₂O₅ na Síntese

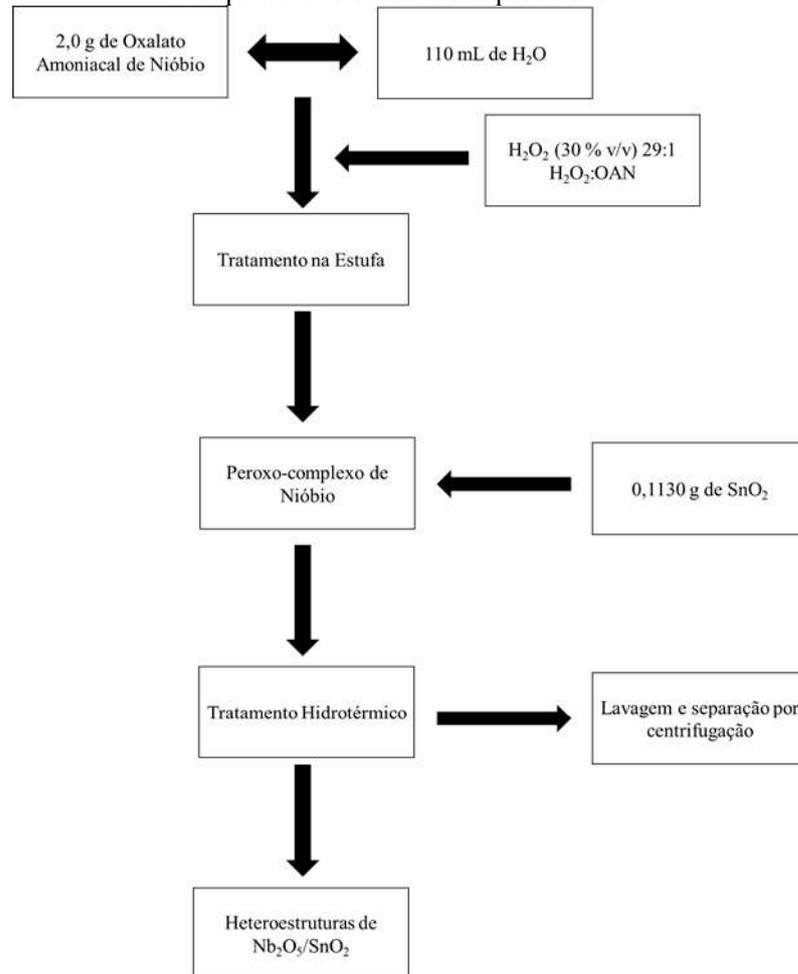
Para encontrar a melhor rota de síntese para a formação de heteroestruturas contendo Nb₂O₅/SnO₂, mudou-se o precursor de Nb₂O₅ na síntese. Como mencionado na etapa anterior, utilizou-se o Oxalato Amoniacal de Nióbio, contudo como mostraram os testes de gravimetria, o material não é homogêneo, por isso surgiu o interesse em encontrar precursores que tornem possível padronizar a rota de síntese de modo que a quantidade de Nióbio não varie em cada síntese. Além do Oxalato Amoniacal de Nióbio, o segundo precursor foi o peroxo-complexo de nióbio e o último foi o Nb₂O₅ já sintetizado, método este conhecido por Blocos de Construção. A metodologia empregada nos dois últimos casos é descrita nos tópicos abaixo. Como nessa etapa o precursor que seria variado, o tempo e a temperatura foram fixados em 24 h a 150 °C. A massa também foi fixada em 1 g de Nb₂O₅ e 0,1130 g de SnO₂.

3.2.1.1. Peroxo-Complexo de Nióbio

Antes da formação do Nb₂O₅ é formado um composto chamado de Peroxo-Complexo de Nióbio. Para obtê-lo, 2,0 g de oxalato amoniacal de nióbio foram adicionados em 46 mL de H₂O e a suspensão foi agitada constantemente. Posteriormente, foi adicionado H₂O₂ na proporção molar de 1:29 de NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]_n.H₂O:H₂O₂, deixando a solução amarelada. O frasco de vidro foi vedado com fita veda-rosca e levado à estufa a 80 °C por 1 h. Posteriormente, a amostra foi levada à centrífuga para recuperação do pó. Para secagem, o material foi colocado em tubetes e deixados na estufa por 18 h a 60 °C. Foram realizados testes de gravimetria com metodologia semelhante ao oxalato amoniacal de nióbio, que mostraram que o material é uniforme, dessa forma elimina-se o problema encontrado ao usar o oxalato amoniacal de nióbio. Como havia sido estabelecido que a massa de Nb₂O₅ seria de 1 g, o peroxo-complexo de nióbio foi tratado no reator hidrotérmico durante 24 h e a 150 °C para descobrir quanto de Nb₂O₅ é produzido a partir deste material, para isso utilizou-se 500 mg de peroxo-complexo de nióbio. Após o tratamento o material obtido foi apenas centrifugado para obtê-lo, secado a 60 °C e então pesado. A massa obtida foi de 307,7 mg, tendo dessa forma um rendimento de 61,6 %. Como desejava-se a formação de 1 g de Nb₂O₅, a massa de peroxo-complexo de nióbio foi de 1,6243 g e 0,1130 g de SnO₂, avolumados em 110 mL de H₂O. Então,

a solução foi tratada no reator hidrotérmico. A seguir é apresentado um fluxograma com a rota de síntese, na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma descritivo do método para obtenção de heteroestruturas, utilizando Peroxo-Complexo de Nióbio como precursor.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.1.2. Blocos de Construção

Por esse método é necessário ter os materiais já prontos, no caso o Nb_2O_5 e o SnO_2 , como descrito nas seções 3.1.1. e 3.1.2., contudo para a síntese do Nb_2O_5 , optou-se pelo tempo de 12 h para o tratamento hidrotérmico, uma vez que o material retornaria ao reator. Além do Nb_2O_5 sintetizado no laboratório, também foi testado com o Nb_2O_5 comercial (CBMM). O Nb_2O_5 comercial também passou por tratamento hidrotérmico, a fim de estudar as mudanças estruturais que o processo poderia causar e, para compará-lo com a heteroestrutura formada.

Na Tabela 2 é descrito como as amostras de heteroestruturas foram identificadas. Nos próximos capítulos essa será a forma utilizada para se referir a elas. As amostras foram separadas por centrifugação e então secas a 60 °C.

Tabela 1 – Identificação das amostras de heteroestruturas de Nb₂O₅/SnO₂ e seus precursores.

Precursor de Nb ₂ O ₅	Precursor de SnO ₂	Identificação
Nb ₂ O ₅ comercial sem tratamento	-	NbC
Nb ₂ O ₅ comercial e tratado no reator hidrotérmico	-	Nb24C
Nb ₂ O ₅ produzido no laboratório	-	Nb12
Peroxo-Complexo de Nióbio	-	PCN
Nb ₂ O ₅ (comercial)	SnO ₂	NbSn01
Oxalato Amoniacal de Nióbio	SnO ₂	NbSn02
Nb ₂ O ₅ produzido no laboratório	SnO ₂	NbSn03
Peroxo-Complexo de Nióbio	SnO ₂	NbSn04

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2. Análise do Tempo e da Temperatura de Síntese

Após variar o precursor de Nb₂O₅, a próxima etapa foi estudar o tempo e a temperatura da reação. Para a síntese foi estabelecido uma massa de 500 mg para o peroxo-complexo de nióbio e 10 % de seu total para o SnO₂, sendo completado com 110 mL de H₂O, esse processo foi fixado para todas as reações. As amostras foram levadas ao reator hidrotérmico. A temperatura foi estabelecida em 150 e 200 °C. Já o tempo, foi estabelecido em 12 e 48 h, totalizando 4 reações, como esquematizado na Tabela 3.

Tabela 2 – Identificação das amostras de heteroestruturas de Nb₂O₅/SnO₂ variando o tempo e a temperatura de síntese.

Tempo/Temperatura	Identificação
12h /150 °C	12NbSn150
48 h/ 150 °C	48NbSn150
12 h/ 200 °C	12NbSn200
48 h/ 200 °C	48NbSn200

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3. Técnicas de caracterização utilizadas

As técnicas de caracterização são importantes para analisar os materiais, em sua composição, classificação e identificação. Por isso quando se estuda semicondutores, estas se tornam essenciais. Considerando que as amostras aqui sintetizadas tiveram por objetivo serem empregadas, prioritariamente, em processos de fotocatalise heterogênea, é importante a utilização de técnicas que permitam a caracterização das amostras em três aspectos importantes para se compreender e justificar o potencial fotocatalítico de um semicondutor: composição química, propriedades físicas e estrutura de banda (ZHANG et al., 2019).

3.3.1. Difractometria de Raio-X

Dentre as técnicas de caracterização feitas nas amostras, a que mais se destaca para a pesquisa em questão é a Difractometria de Raios X, ou DRX. Esse processo consiste na incidência de um raio-X colimado, ou até mesmo filtrado caso necessário, em um cristal, um feixe sofre difração e vai para o detector, e a outra parte do feixe penetra no material, novamente uma parte sofre reflexão e é direcionada para o detector, e esse processo se repete outras vezes, até que a intensidade do feixe seja suficiente para ser transmitida. Para que as reflexões sejam detectadas é necessário que elas voltem em fase, ou seja, que possuam a mesma medida de alongação no instante que partem da amostra, portanto a diferença de caminhos entre os raios devem ser um número inteiro de comprimento de onda (FONSECA FILHO; LOPES, 2013).

Para o presente trabalho, esse tipo de caracterização se torna importante, pois a identificação das fases e a cristalinidade das amostras são fatores relacionados com o seu potencial fotocatalítico, então poder mensurar isso se torna interessante para os estudos. Portanto, as fases cristalinas foram caracterizadas por Difração de Raio X, usando um anodo de cobre com uma corrente elétrica de 30 mA, sendo acelerada por uma ddp de 30 kV. Para monocromatizar essa radiação foi utilizada uma rede de difração, com faixa de varredura 2θ de 20 a 70°, usando um difratômetro XRD-6100 Shimadzu (disponível no laboratório da UFSCar – Sorocaba).

3.3.2. Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis

A Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis (ERD) consiste na incidência de luz sobre a amostra, podendo ocorrer dois tipos de reflexão: a especular, quando a luz é refletida simetricamente e a difusa, quando é refletida em ângulos diferentes. Esse último caso, torna possível a análise de amostras na forma de pó, com superfície irregular. Sabendo a reflectância

de um semicondutor é possível estimar a energia de *band gap* do material, característica fundamental quando se estuda as propriedades fotocatalíticas de um semicondutor.

Para isso pode-se usar a função de Kubelka-Munk (eq. 15) (KUBELKA; MUNK, 1931).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{S} \quad (15)$$

Sendo R a reflectância, k o coeficiente de absorção e, S o coeficiente de espalhamento. Ao se aproximar do limite da banda, o valor de α aumenta devido a absorção óptica do material (eq. 16)(COSTA et al., 2020).

$$[F(R)hv] = \beta(hv - E_g)^n \quad (16)$$

Sendo β o coeficiente de adsorção, h é a constante de Planck, ν a frequência da radiação, E_g a energia de *band gap*, n é determinada pelo tipo de transição ótica do semicondutor, se for indireta $n=2$ e se for direta $n= 1/2$. De acordo com a literatura a transição é direta, tanto para o Nb_2O_5 , quanto para o SnO_2 , portanto para a heteroestrutura também pode ser utilizado o coeficiente para transição direta. Sendo assim a E_g pode ser estimada pelo gráfico de $(F(R)hv)^{1/2}$ pela energia ($h\nu$). E os valores de E_g são obtidos pela extrapolação da parte decrescente do gráfico ao eixo x, sendo $y = 0$, de acordo com o modelo de Tauc (TAUC, 1970).

As medidas de ERD foram obtidas a temperatura ambiente, com comprimento de onda variando de 200 a 800 nm em um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV-2600 em modo reflectância difusa (disponível nos laboratórios da Embrapa Instrumentação – São Carlos). Para obter o *band gap* a partir do espectro do DRS foi aplicada a função Kubelka Munk.

3.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho permite analisar os grupos funcionais presentes nas amostras devido a interação das moléculas com a radiação eletromagnética. A energia da

radiação no infravermelho interage com os níveis vibracionais das ligações das moléculas e, como esses níveis são quantizados, a energia é absorvida em comprimentos de ondas específicos para cada processo vibracional presente. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (EITF) foi utilizada nesse trabalho para confirmar a presença de espécies adsorvidas na superfície dos materiais sintetizados e para comparar a quantidade de grupos OH- e água adsorvida entre as amostras (TAKEUCHI et al., 2005). O aparelho usado para investigar os grupos funcionais na superfície foi um espectrômetro Bruker VERTEX 70 (disponível nos laboratórios da Embrapa Instrumentação – São Carlos). As amostras foram misturadas aos discos de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram obtidos após 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

3.3.4. Espectroscopia Raman

Para complementar as medidas de DRX, Espectros de Espalhamento Raman foram obtidos devido sua maior sensibilidade em relação a presença de determinadas fases. Essa técnica se baseia na interação de uma fonte monocromática de luz com a nuvem eletrônica de um material, quando os níveis vibracionais são excitados, evoluem do nível fundamental para um nível virtual. Quando a molécula volta para seu estado fundamental libera a energia idêntica a recebida (espalhamento elástico) ou libera energia diferente da incidente (espalhamento inelástico). O espalhamento inelástico foi detectado em 1928, por meio dos experimentos realizados por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, em sua homenagem é chamado de efeito Raman. Para tornar possível detectar esse efeito em uma molécula é necessária uma variação de polarizabilidade, a dimensão dessa mudança é que determinará a intensidade do espalhamento Raman. Esse espalhamento é característico de cada material, dessa forma com essa técnica é possível determinar as fases dos materiais sintetizados (MOURÃO, 2009). A Espectroscopia Raman foi realizada em um Espectrômetro FT-Raman (Bruker RAM II com um detector Ge), equipado com um laser Nd:YAG com comprimento de onda centrado em 1064 nm gerando uma potência de 150 mW na resolução 4 cm^{-1} (disponível nos laboratórios da Embrapa Instrumentação – São Carlos).

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EED), permite analisar os elementos presentes no material, análise importante quando

se estuda heteroestrutura. Já o MEV-FEG (do inglês *field emission gun*) permite uma resolução mais nítida nas imagens, visto que a escala nanométrica apresenta limitações quando estudada apenas no MEV. O desenvolvimento dessa tecnologia só foi possível devido a utilização de elétrons acelerados por diferença de potencial (ddp) na ordem de centenas de quilovolts, tornando possível alcançar escalas de resolução impossível de serem obtidas com luz visível (WILLIANS; CARTER, 1996). Dentre suas aplicações no campo da ciência e engenharia, tem-se análise micromorfológica, como estudos de fratura, morfologia de pós, entre outros; análises de texturas e quantificação de fases com números atômicos distintos; identificação/composição química das fases presentes na amostra, dentre outras (DE MENDONÇA, 2010). Essa técnica é importante para analisar a morfologia das amostras. É possível analisar se houve aglomeração das nanopartículas, fator que influencia seu potencial fotocatalítico.

A morfologia, o tamanho das partículas e a composição elementar foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV JEOL JEM 2010), com auxílio do dispositivo Thermo Noran para medições de EDS (disponível nos laboratórios da Embrapa Instrumentação – São Carlos). Antes de serem colocadas no equipamento, as amostras foram recobertas com tinta carbono, para assim terem condutividade.

3.3.6. Fisissorção de N₂

Quando um sólido (em formato de pó) é colocado em contato com um gás, ocorre à diminuição da pressão do gás e o aumento da massa do material, esse fenômeno é conhecido por adsorção. A partir de isotermas de adsorção é possível determinar propriedades texturais dos sólidos, tais como área superficial específica e volume e diâmetro médio dos poros. Para esse trabalho em especial, obter a área superficial específica das amostras é importante, pois pode ser realizada uma análise mais profunda da relação dessa característica e as propriedades fotocatalíticas das amostras. Isso é possível aplicando os dados de adsorção de N₂ no modelo matemático conhecido por BET (Brunauer-Emmett-Teller) (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

A isoterma de adsorção-dessorção de N₂ foi analisado a 77K em um Micromeritics ASAP 2020 (disponível nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas). As amostras passaram por tratamento prévio, sendo degaseificadas a 80 °C sob vácuo, até se atingir a pressão de degaseificação menor que 10 µmHg, esse procedimento é realizado para liberar os possíveis gases adsorvidos na superfície do material que podem gerar erro na medida de área superficial.

O método BET foi aplicado aos dados de adsorção-dessorção de N₂ para calcular a área superficial específica.

3.3.7. Potencial Zeta

A maioria dos materiais quando entra em contato com líquidos polares adquirem uma carga elétrica em sua superfície, isso pode acontecer devido a processos, como dissociação de grupos aniônicos ou catiônicos na superfície da partícula e/ou a adsorção diferencial de íons da solução na superfície do material, esta carga superficial é chamada de Potencial Zeta. Dessa forma a concentração de íons e o pH da solução podem afetar o Potencial Zeta do material. Dentre as maneiras de medir o Potencial Zeta, é possível ser feito de forma indireta, pela aplicação de um potencial elétrico a uma cuba contendo a suspensão coloidal. As partículas com carga elétrica líquida se movem na direção do eletrodo de carga oposta, sua velocidade está diretamente relacionada com sua carga elétrica e o campo elétrico aplicado. Assim sendo, é possível medir o Potencial Zeta a partir da velocidade e da direção deste deslocamento (HIEMENZ; RAJOGOPALAN, 1997).

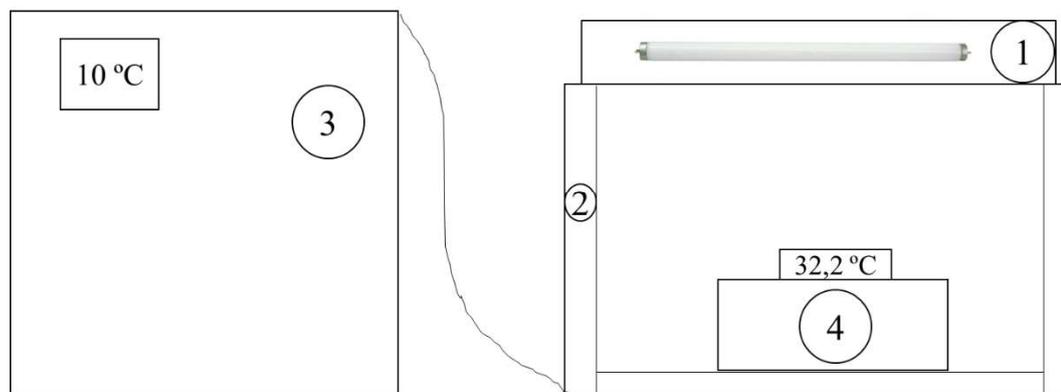
Nesse estudo, as medidas de Potencial Zeta foram necessárias para verificar a carga superficial das amostras sintetizadas em valor de pH 8, próximo ao encontrado nas soluções dos contaminantes, dessa forma mensurando a interação da superfície das amostras sintetizadas com o contaminante orgânico. O Potencial Zeta da superfície das partículas foi analisado usando o aparelho Malvern – ZetaSizer modelo nano-ZS (disponível nos laboratórios da UNIFAL – Poços de Caldas).

3.4. Estudos sobre aplicabilidade das amostras em sistemas de tratamento ambiental

3.4.1. Estudos das Propriedades Fotocatalíticas

Para analisar o potencial fotocatalítico dos materiais sintetizados, foi utilizado o fotoreator, esquematizado na Figura 8.

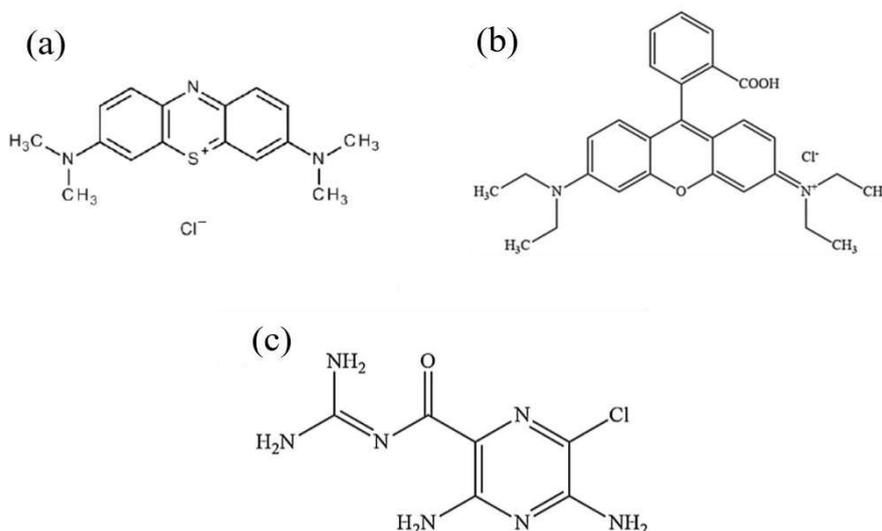
Figura 8 – Desenho esquemático do fotoreator com seus elementos destacados: (1) Seis lâmpadas germicidas UVC-15 W Osram com intensidade máxima de 254 nm fixadas na parte superior da tampa. (2) Nas laterais e no fundo há chapas de alumínio para refletir a radiação emitida pelas lâmpadas durante as reações, entre as paredes e essas chapas há circulação de água por meio de serpentinas. (3) Banho Termostático (FISATOM®) para resfriar a água. (4) Um cooler.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para as reações, foi usado 5 mg do semicondutor e 20 mL dos corantes Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (RoB), as estruturas químicas são mostradas na Figura 9 a e b, com concentrações de 10 mg.L^{-1} e $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Os béqueres ficaram 30 min no escuro antes de serem colocados no fotoreator para se estabelecer o equilíbrio de adsorção e dessorção. Além dos corantes, também foi testado a degradação da Amilorida (AML), um fármaco usado pela medicina como anti-hipertensivo e diurético, a estrutura química é mostrada na Figura 9c, com concentração de 5 mg.L^{-1} , 20 mL de solução e contendo 10 mg de fotocatalisador, sendo exposta durante 10 minutos à radiação UV. Diferente dos demais corantes, nesse caso só foi possível tirar uma medida, pois o fotocatalisador não decantava e então foi necessário centrifugar para poder coletar uma amostra da solução que continha a Amilorida e analisar a sua absorvância, dessa forma ocasionando em uma concentração imprecisa, impossibilitando realizar outras medidas.

Figura 9 – Estrutura química dos corantes a) AM, b) RoB e do fármaco c) AML.



Fontes: a) Dos Santos, (2018) ; b) Da Silva et al., (2017); c) Da Silva, (2013).

Para analisar a degradação dos corantes foi utilizada a técnica de espectrofotometria no UV-vís, aplicando-se o espectrofotômetro FEMTON600 S. O decaimento percentual da concentração do corante foi calculado pela Lei de Lambert-Beer e apresentados na forma de gráficos do decaimento pelo tempo de exposição à luz UV. O aparelho usado para medir a degradação da Amilorida, foi o espectrofotômetro UV-Visível, Shimadzu UV-1601PC. Nesse caso só foi usado a amostra de Nb₂O₅/SnO₂ de proporção 1:30, pois foi a que apresentou melhor desempenho fotocatalítico nos testes com o corante RoB. O tempo de degradação foi de 10 min, pois quando deixado 30 min a Amilorida havia degradado por completo, impossibilitando saber o tempo de degradação de cada amostra.

O próximo passo foi tentar reutilizar o mesmo semiconductor em diferentes testes de fotocatalise e analisar se ele ainda possui potencial fotocatalítico. Para isso, a amostra foi recuperada retirando o excesso de corante e, sendo secada. A amostra foi reutilizada em cinco ciclos na degradação da RoB nas mesmas proporções mencionadas anteriormente, com duração de 180 min cada ciclo, no fotoreator. No caso da amostra PCN a duração foi de 30 min devido ao seu alto desempenho fotocatalítico em um curto intervalo de tempo.

Os testes de adsorção também foram feitos dentro do reator, devido ao controle de temperatura que ele permite. Nesses testes foi utilizado 20 mL de corante AM, com concentração de 10 mg.L⁻¹ e, 5 mg de semiconductor.

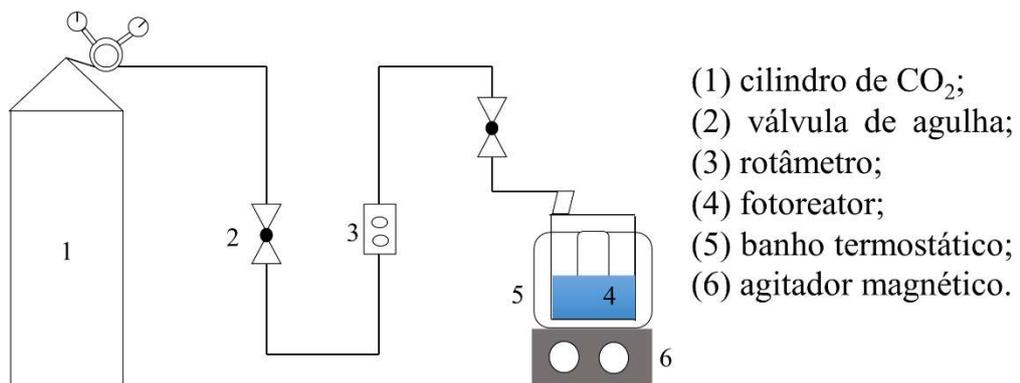
3.4.2. Adsorção de Mn^{2+}

Os estudos de Adsorção de Mn (II) foram realizados a temperatura ambiente em meio aquoso. As amostras foram adicionadas em 15 mL de solução de Mn (II) com concentração de 2 mg/L, para dessa forma obter uma suspensão na concentração de 1 g/L de partículas, que foram continuamente agitadas em um agitador Global Trade KJ- 202 por 60 min. A mistura foi centrifugada para separar o sólido e a concentração de Mn (II) foi determinada por Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Fonte Contínua de Alta Resolução (ContrAA ®300, Analytik Jena, Jena, Thuringia Land, Germany), operando com uma chama de ar acetileno sintético.

3.4.3. Testes de Fotorredução de CO_2

Os testes feitos para fotorredução de CO_2 foram realizados em fase líquida, ou seja, na presença de água. O reator tem formato cilíndrico, feito de aço e recoberto com vidro de borossilicato, tendo um volume total de 240 mL. Foi utilizado 50 mg de catalisador, suspenso em 100 mL de água destilada. Posteriormente, o reator foi borbulhado com CO_2 durante 20 min em um fluxo de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Na parte superior do reator, protegido por uma capsula de quartzo, foi inserida uma lâmpada UVC 5 W (Philips) com comprimento de onda máximo de 254 nm. Na Figura 10 é mostrado um esquema do reator. As amostras que foram utilizadas para analisar o desempenho fotocatalítico foram o Nb_2O_5 e a heteroestrutura na proporção 1:30. Esses materiais foram monitorados durante 6 h e, após esse período, os produtos formados (em estado gasoso) foram coletados com uma seringa e injetados em cromatógrafo gasoso (Thermo Scientific, TRACE 1310). Além disso, também foi realizado ensaios sem catalisador para avaliar o efeito da fotólise e corrigir a formação total dos produtos por fotocatalise.

Figura 10 – Esquematização do reator para fotorredução de CO_2 em fase líquida.



Fonte: Elaborado pela autora.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

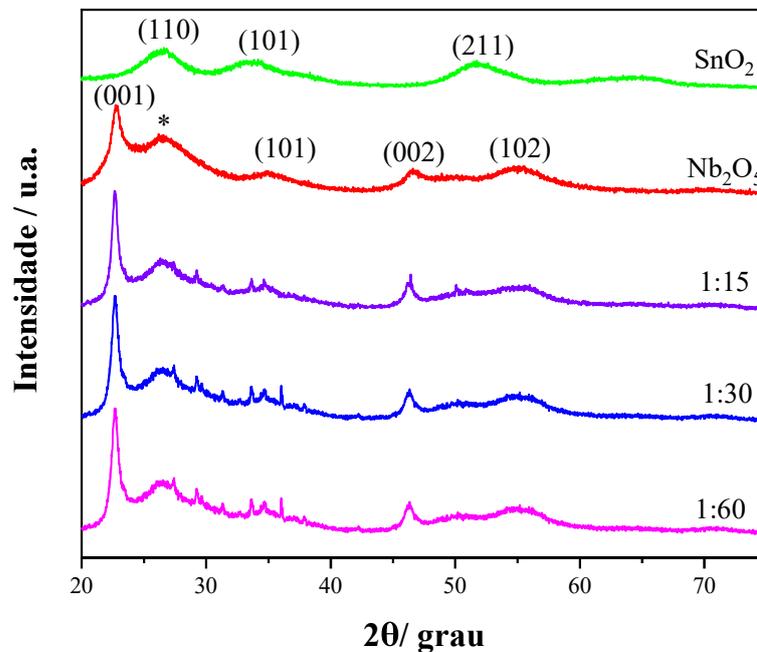
Os resultados serão apresentados em duas partes: em um primeiro momento serão apresentados os resultados obtidos por meio das caracterizações feitas na heteroestrutura de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ em diferentes proporções em massa, utilizando o Oxalato Amoniacal de Nióbio como precursor de Nb_2O_5 na síntese. Posteriormente será apresentado os resultados da heteroestrutura de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$, sintetizada variando o precursor de Nb_2O_5 , o tempo e, a temperatura. Essas divisões ainda foram subdivididas a fim de analisar a composição química, propriedades físicas, estrutura de banda e propriedades fotocatalíticas e de adsorção.

4.1. Heteroestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ em diferentes proporções em massa

4.1.1. Caracterização: Morfologia e Composição de Fase

Para analisar as fases cristalinas das amostras foi realizada caracterização via DRX. Os difratogramas das amostras sintetizadas nesse trabalho são mostrados na Figura 11.

Figura 11 – Difratograma de Raios X das amostras obtidas. Os planos cristalográficos indexados são referentes a ficha JCPDS, n° 27-1003 para o Nb_2O_5 , o (*) é um plano referente ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ presente na amostra e, a ficha JCPDS n° 41-1445 para o SnO_2 .

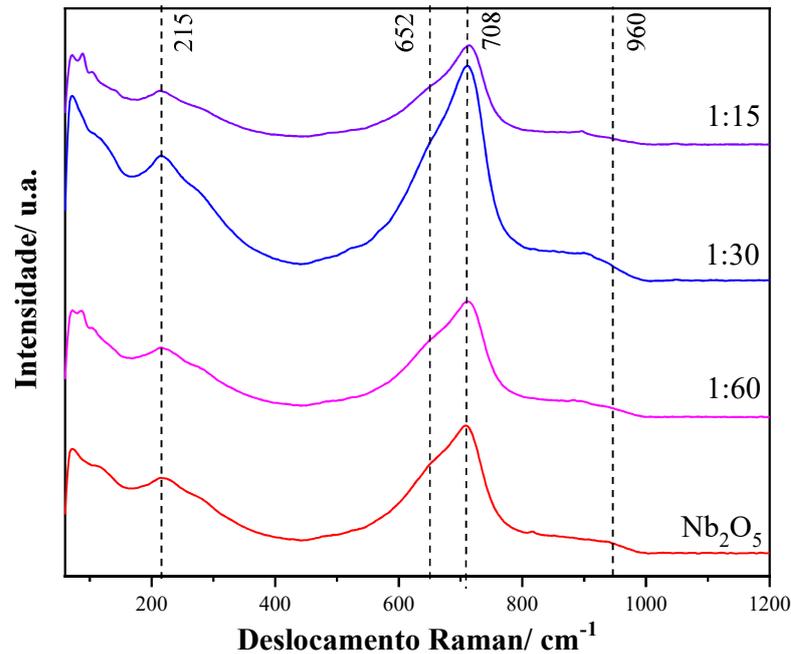


Fonte: Elaborado pela autora.

Pode-se notar que todas as heteroestruturas apresentaram padrão semelhante. De acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS, nº 27-1003) (KO; WEISSMAN, 1990), o padrão de difração obtido assemelha-se a fase ortorrômbica do Nb_2O_5 (fase T), também pode ser observado que esse padrão apresenta picos alargados e os planos indexados referem-se ao ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – JCPDS, nº 27-1003), este dado é importante pois está associada ao alto grau de hidroxilação do Nb_2O_5 , resultado do método de síntese empregado (LOPES et al., 2014). Quanto ao SnO_2 , pode ser identificado na fase tetragonal, conhecida por cassiterita, conforme JCPDS nº 41-1445 (SILVA, 2018). Além disso, os planos exibiram amplos picos de meia altura, fator que pode ser atribuído às nanopartículas de tamanho pequeno (RIBEIRO et.al, 2004). A heteroestrutura $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ tem os principais picos do Nb_2O_5 , de forma ampliada e definida. Contudo, no pico de alargamento 26° , observa-se que em relação a mesma região da amostra de Nb_2O_5 , sugere-se uma possível contribuição do plano (110) de SnO_2 . Além disso, dois novos picos entre 30 e 35° podem ser observados, provavelmente estão relacionados a um composto Sn – Nb – O, que possui estrutura pirocloro (SnNb_2O_6) (KATAYAMA et al., 2015), indicando uma interface entre os materiais. A dificuldade em identificar o SnO_2 nas heteroestruturas, pode estar relacionada a pequena quantidade de SnO_2 nas amostras, ao tamanho do cristalito e aos picos sobrepostos.

Na Figura 12 é apresentado os espectros Raman da amostra de Nb_2O_5 e as heteroestruturas nas diferentes proporções em massa.

Figura 12 – Espectros Raman das amostras sintetizadas em diferentes proporções.



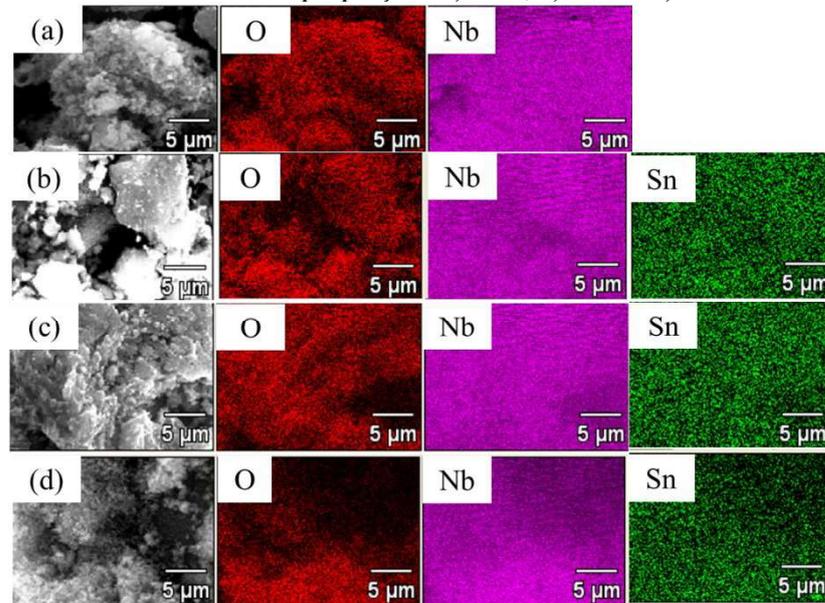
Fonte: Elaborado pela autora.

O modo vibracional em 215 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação Nb-O-Nb (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003). As bandas entre 650 e 750 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos dos poliedros Nb-O (NbO_6^{-7} , NbO_7^{-9} e NbO_8^{-11}) (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003), a banda 652 cm^{-1} corresponde à fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e a banda 708 cm^{-1} corresponde à fase Nb_2O_5 – ortorrômbica. O ombro largo em 960 cm^{-1} corresponde ao estiramento de grupos superficiais Nb=O. A intensidade dessa banda está relacionada a uma medida qualitativa do amorfismo e da presença de grupos ácidos na amostra, dessa forma quanto maior a intensidade desse pico, maior será o grau de amorfismo e a quantidade de grupos ácidos (AYUDHYA et al., 2008; MAURER; KO, 1992). O espectro Raman das amostras mostrou que as heteroestruturas apresentaram resultado muito semelhante ao Nb_2O_5 , a quantidade pequena de SnO_2 pode ser a responsável por não ser visível a sua presença nos resultados.

A caracterização empregada nesse trabalho para quantificar e identificar os elementos presentes nas amostras foi o MEV-EED. Esse estudo se faz necessário, uma vez que para confirmar a formação das heteroestruturas é necessário conhecer sua composição química e a quantidade ali presente de SnO_2 , embora essa técnica seja superficial e analise apenas uma parte da amostra, acredita-se que já é o suficiente para ter-se uma boa estimativa da quantidade do

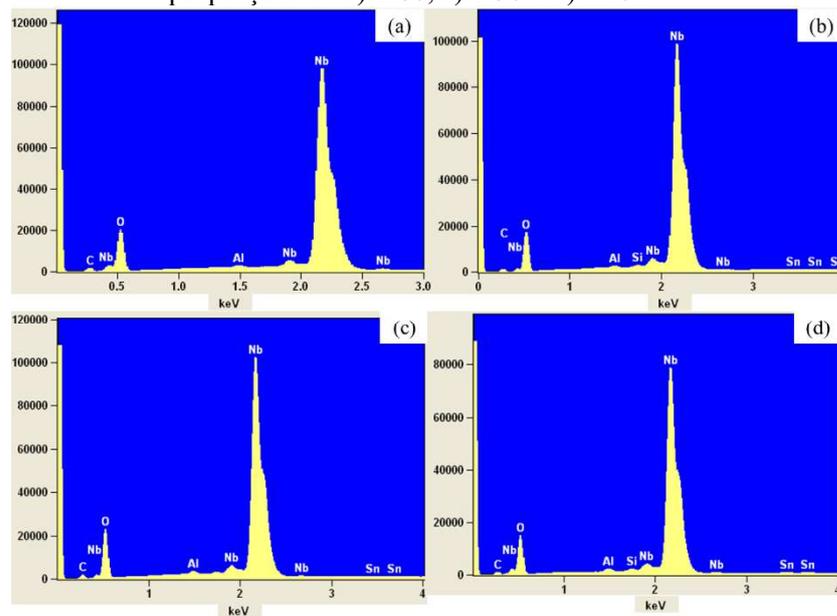
material. Os elementos são amostrados na Figura 13 assim como uma imagem representativa de sua morfologia.

Figura 13 – Imagens de MEV-EED e os elementos encontrados nas amostras de a) Nb_2O_5 ; e nas heteroestruturas nas proporções b) 1:60; c) 1:30 e d) 1:15.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14 – Espectros de EED para as amostras de a) Nb_2O_5 e heteroestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ nas proporções de b) 1:60, c) 1:30 e d) 1:15.

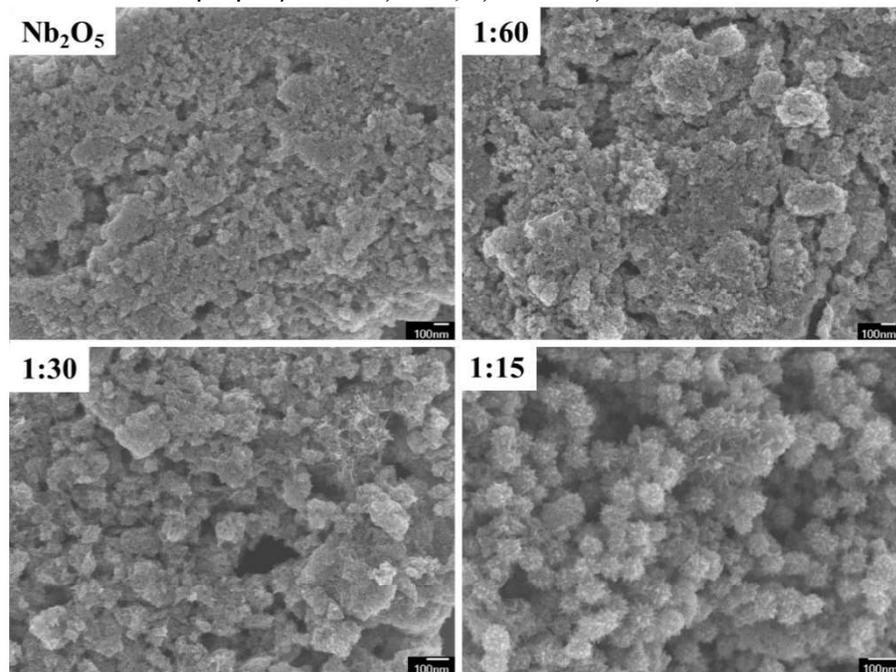


Fonte: Elaborado pela autora.

O Sn apareceu em todas as proporções, sendo mais um indicativo que a junção dos materiais aconteceu. Já nos gráficos da Figura 14 é apresentada a relação de materiais presentes nas amostras e suas respectivas quantidades. A proporção molar real de Sn/Nb para as heteroestruturas, foi inferior a estimada inicialmente nas proporções molares de 0,05; 0,10 e 0,20, respectivamente para as amostras identificados como 1:60; 1:30 e 1:15. Embora, o MEV-EED não seja a técnica mais indicada para quantificar a quantidade dos elementos presentes, devido sua pouca precisão, pois analisa apenas superficialmente a amostra e em poucos pontos, essa informação corrobora para a falta de homogeneidade do precursor do Nb_2O_5 , sendo assim a premissa adotada no início não era válida. Perdas de massa de SnO_2 durante a síntese também podem ter ocorrido, sendo uma variável de difícil controle, mas não deveria ter sido uma diferença tão expressiva, se fosse apenas isso.

Para um estudo mais aprofundado da morfologia das amostras, a técnica MEV-FEG foi empregada. As imagens representativas das amostras são mostradas na Figura 15. Nas heteroestruturas é mais notável a formação de aglomerados de partículas em forma esférica do que na amostra de Nb_2O_5 . O tamanho médio dessas partículas pode ser estimado em 30 nm.

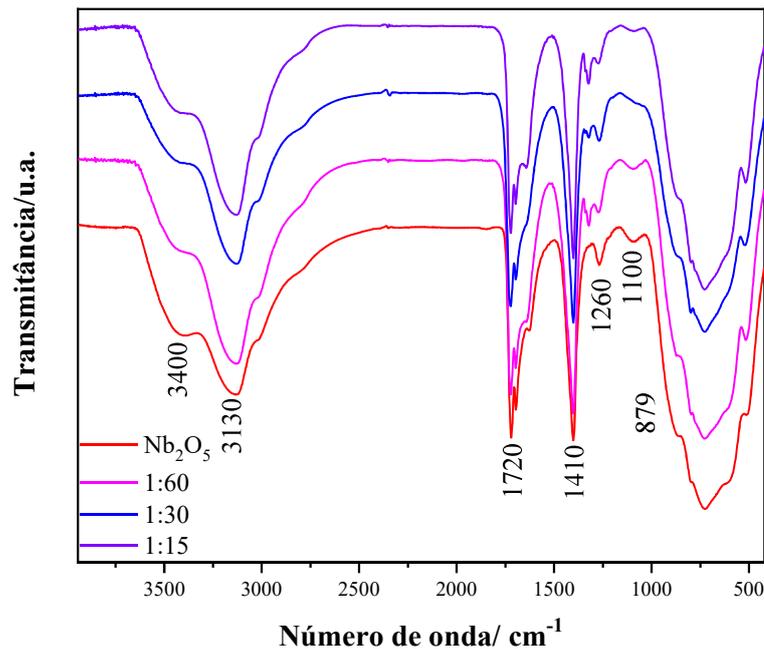
Figura 15 – Imagem representativa de MEV-FEG das amostras de a) Nb_2O_5 e das heteroestruturas nas proporções de b) 1:60, c) 1:30 e d) 1:15.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 16 apresenta os espectros de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras sintetizadas e devidamente identificadas no gráfico. Para complementar, na Tabela 4 é mostrado as bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos presentes na superfície das amostras.

Figura 16 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier da amostra de Nb₂O₅ e as heteroestruturas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 3 – Frequência de absorção na região do infravermelho dos grupos presentes nas amostras.

Frequência / cm ⁻¹	3400	3130	1720	1410	1260	1100	879
Ligação	H ₂ O ads.	-OH	C=O	C(=O) ₂	N-O	Nb-O-C	Nb=O

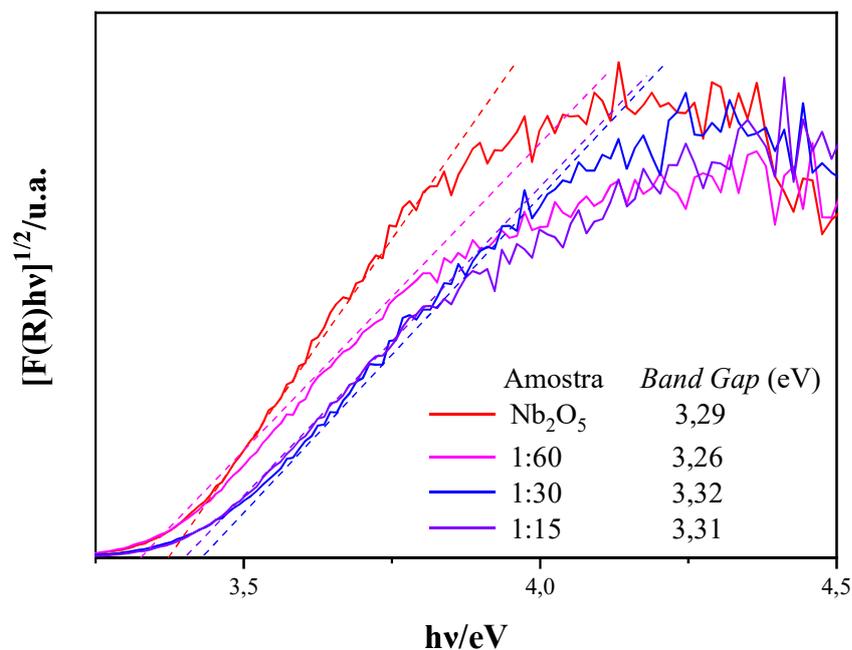
Fontes: Ristić, Popović e Musić, (2004); Silverstein; Webster; Kiemle, (2005).

Com esses dados é possível concluir que ainda existem alguns resíduos da síntese, como pode ser notado pela presença do íon oxalato (C(=O)₂), da carbonila (C=O) e do estiramento referente a ligação N-O, que pode estar relacionado a oxidação da amônia aos grupos (NO_x), presentes no precursor complexo amoniacoal de nióbio (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). De acordo com Leite et al., (2006) estas impurezas, identificadas por EITF, podem ser

as responsáveis pela estabilização da fase Nb₂O₅. Além disso, a presença dos grupos hidroxilas (-OH) e de água adsorvida na superfície do material podem agregar mais eficiência em semicondutores quando aplicados em Fotocatálise Heterogênea. Quanto a formação das heteroestruturas, nota-se que quase todas as bandas que aparecem no Nb₂O₅ são encontradas nas três proporções, exceto a banda 1100 que aparece com pouca intensidade na proporção 1:60 e desaparece nas demais e, a banda 1260 diminui nas heteroestruturas. Isso pode estar relacionado com a formação da heterojunção com o SnO₂, novamente devido a quantidade ser pequena não variou muito as bandas.

Os dados obtidos por meio da Espectroscopia UV-vis por Reflectância Difusa foram necessários para estimar o *band gap* dos materiais, como mostrado na Figura 17. Pelo gráfico pode-se concluir que a formação das heteroestruturas não variou de maneira expressiva a energia de *band gap* do Nb₂O₅, oscilando de 3,29 a 3,31 eV, estando muito próximo da margem de erro do aparelho.

Figura 17 – Espectro de absorção de UV-vis por reflectância difusa com intensidade expressa pela função de Kubelka-Munk em função da energia em eV, das heteroestruturas formadas em diferentes proporções.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.1.2. Estudo das Propriedades Fotocatalíticas

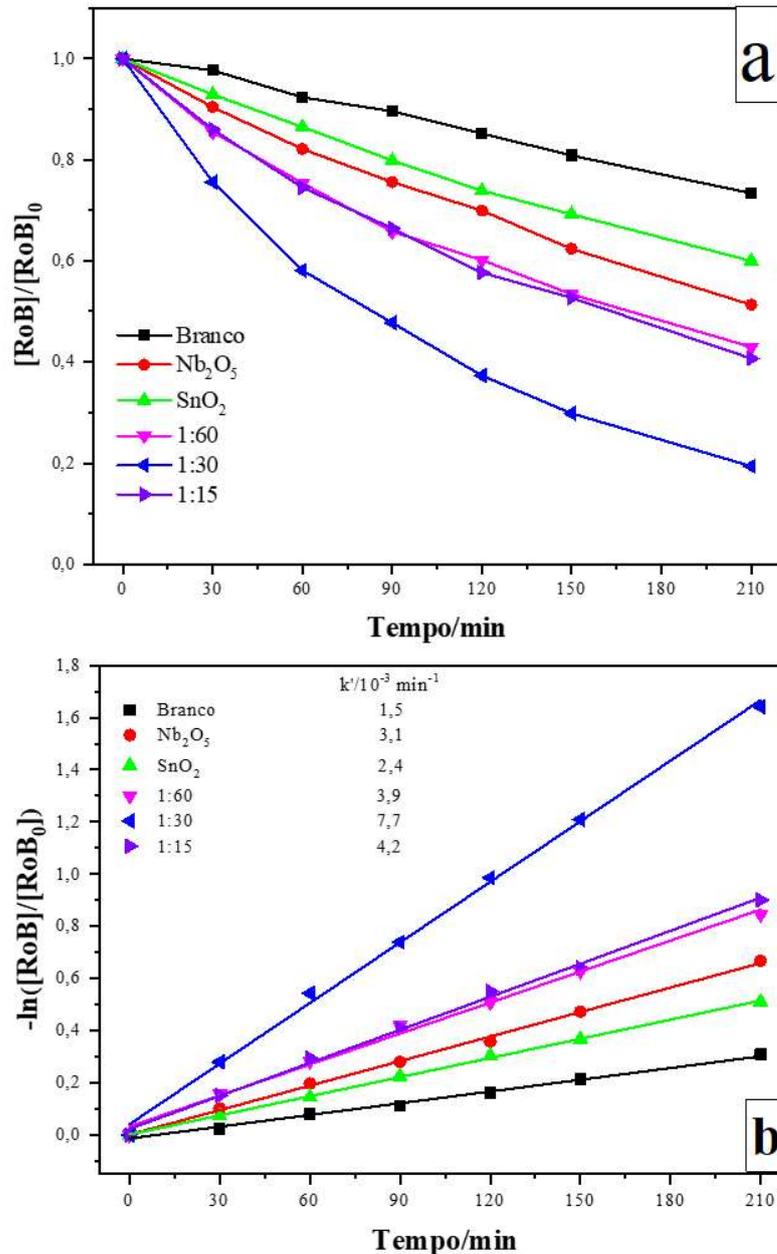
Para estudar as propriedades fotocatalíticas de um material é necessário utilizar compostos orgânicos que não sejam adsorvidos na superfície do material, a discussão sobre esse efeito será feita na próxima secção. Por isso, o corante RoB, mesmo sendo catiônico, foi usado nesses testes, pois conforme relatado na literatura, este composto depende apenas do parâmetro fotocatalítico para ser degradado (ZHAO et al., 1998). O gráfico da Figura 18a, apresenta a degradação do corante sob radiação UV, os resultados demonstram que a heteroestruturas de Nb₂O₅/SnO₂ na proporção em massa de 1:30 dos precursores usados obteve maior fotoatividade quando comparada as outras proporções e aos materiais isolados. Devido ao decaimento exponencial da concentração do corante com o tempo, foi aplicada a equação da cinética de pseudo-primeira ordem ao sistema, com relação ao corante. O conjunto de equações a seguir mostra a relação da concentração com o tempo na reação em questão (LEVINE, 2009).

$$\frac{d[RoB]}{dt} = -k[RoB] \rightarrow \int_{[RoB]i}^{[RoB]} \frac{d[RoB]}{[RoB]} = \int_0^t -k \times dt \rightarrow \ln \frac{[RoB]}{[RoB]i} = -k \times t \quad (17)$$

$$y = a \times x + b \quad (18)$$

Comparando a equação 17 com a equação 18, tem-se que $y = \ln \frac{[RhB]}{[RhB]i}$, $b=0$ e $a=-k$, sendo **a** o coeficiente angular da reta. A partir disso foi construído o gráfico da Figura 18b, com os dados coletados usando o corante RoB na concentração 2,5 mg.L⁻¹, para analisar o k de cada degradação, quanto maior o k mais rápida é a velocidade da reação.

Figura 18 – a) Curva de fotodegradação do corante RoB sob radiação UV com as amostras sintetizadas e b) cinética de pseudo-primeira ordem das amostras.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 5, contém a área superficial específica (ASE) dos materiais isolados e das heteroestruturas, obtidas pelo método matemático BET. Além da constante cinética obtida pela linearização da curva de degradação do corante RoB (k'), mostrado anteriormente, assim como seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2), como esses valores são superiores a 0,99, isso representa que a degradação segue o mecanismo de pseudo primeira ordem. Por fim, foi dividido a ASE pela k' para relacionar os dois fatores, fundamentais no desempenho

fotocatalítico dos semicondutores. A amostra 1:30 obteve o valor mais alto comparada as outras, sendo quase duas vezes maior que a amostra 1:15. Esses dados isolados embora importantes não possuem tanto significado, já que a amostra de maior ASE não possui o melhor desempenho fotocatalítico, mas quando relacionados se tornam um melhor fator comparativo. Já que esse dado (k'/ASE) mostra a capacidade de degradar o composto orgânico pela área do material, portanto mesmo a amostra 1:30 tendo ASE inferior ao Nb_2O_5 , quando se divide esses dois parâmetros, nota-se que há mais sítios ativos em uma menor ASE.

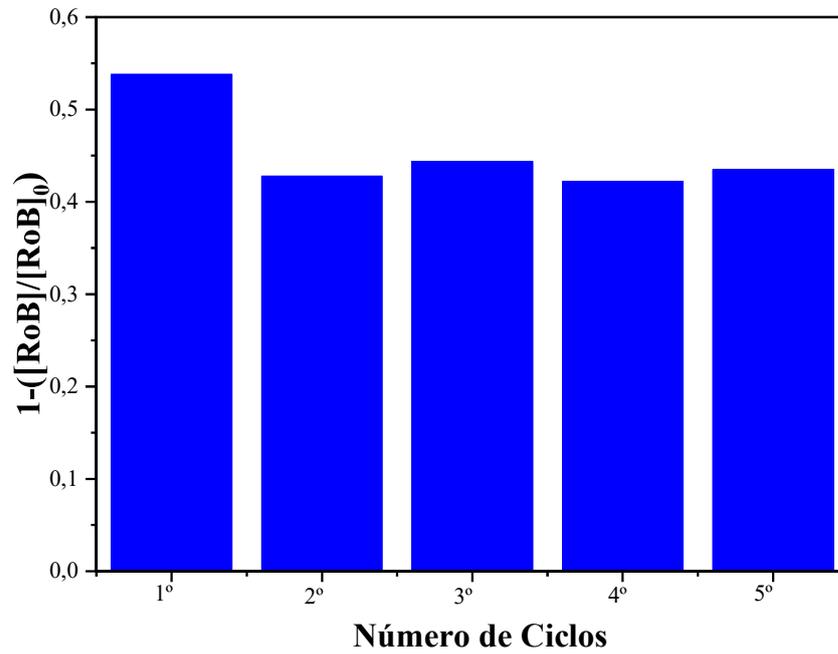
Tabela 4 – Área superficial específica (ASE), constantes cinéticas da reação de fotogeração do corante RoB (k') e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2). E a relação da constante cinética da reação pela ASE.

Amostra	ASE/m ² .g ⁻¹	$k'/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$(k'/ASE) / 10^{-5} \text{ m}^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2
Nb_2O_5	225,5	3,1	1,4	0,998
SnO_2	160,0	2,4	1,5	0,999
1:60	210,9	3,9	1,8	0,994
1:30	177,9	7,7	4,3	0,997
1:15	174,1	4,2	2,4	0,996

Fonte: Elaborado pela autora.

Os testes reutilizando o material em diversos ciclos se fazem necessários para analisar a capacidade de reutilização do fotocatalisador, já que um material que pode ser reutilizado é mais útil do que aquele que se pode utilizar apenas uma vez, além disso, existe a possibilidade da redução do material nas lavagens, por isso se torna essencial analisar sua eficiência quando reutilizado. Para isso, o corante RoB foi escolhido para os testes, visto que não há adsorção. Os testes aconteceram com a amostra de proporção 1:30, por ter apresentado o melhor desempenho fotocatalítico. Foram testados 5 ciclos de 180 min cada. O resultado é mostrado na Figura 19, dessa forma pode-se concluir que embora a eficiência do material caia do 1º para o 2º ciclo, a partir deste a eficiência se manteve constante, demonstrando sua capacidade em ser reutilizado em vários ciclos.

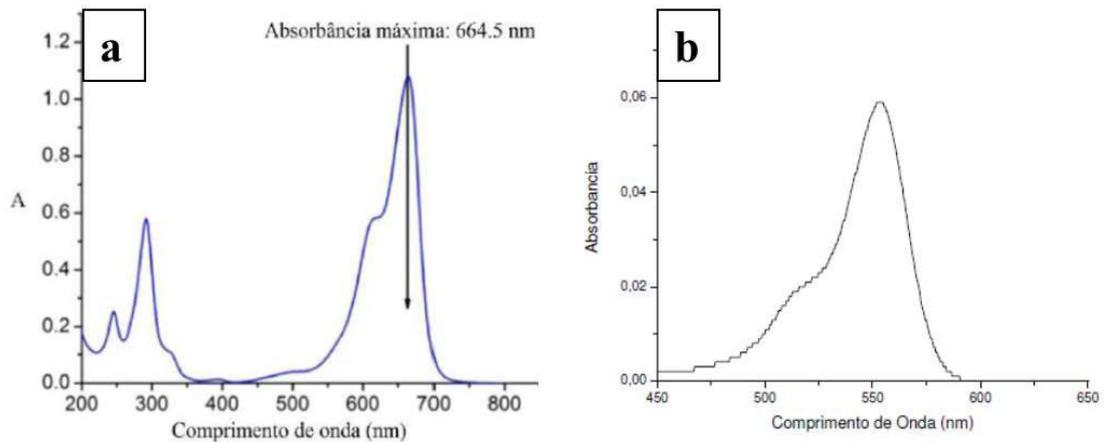
Figura 19 – Reutilização da heteroestrutura de Nb₂O₅/SnO₂.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 20 é apresentado os espectros de absorção dos corantes AM e RoB, respectivamente. Como se nota, os picos de absorção são mais intensos em um único comprimento de onda, por isso, são corantes padrões.

Figura 20 – Espectro de absorção dos corantes a) AM e b) RoB.

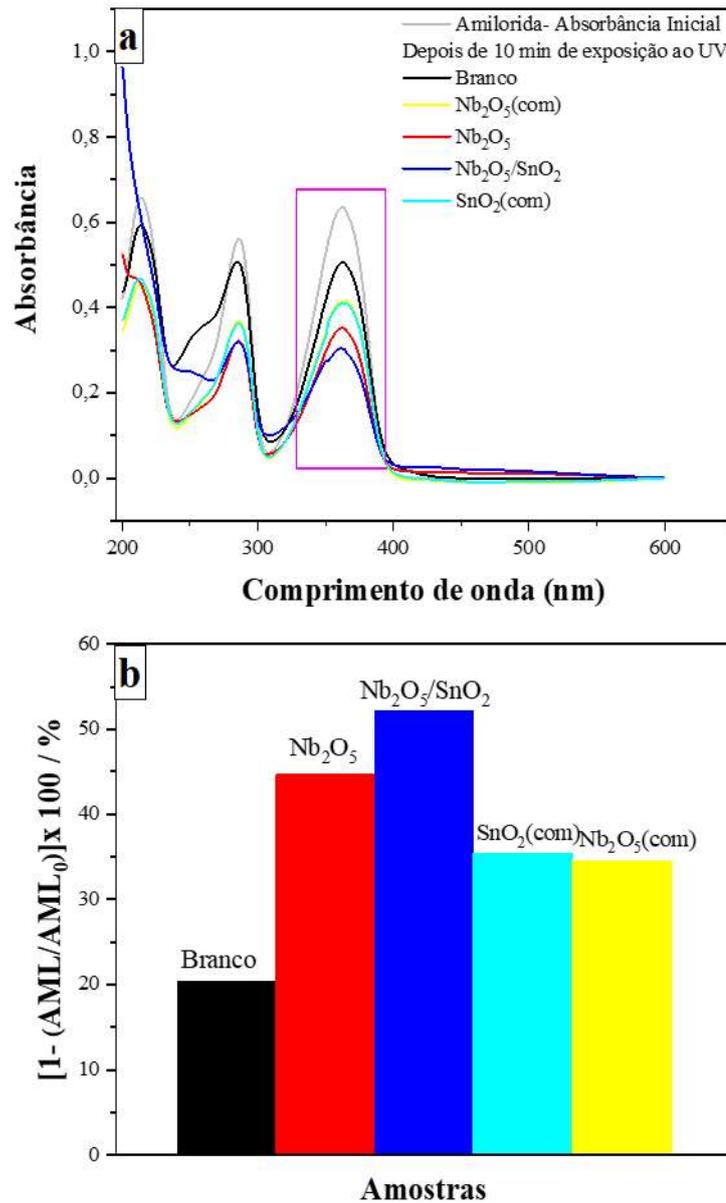


Fontes: a) Dos Santos, (2018); b) Sampaio, (2008).

No gráfico da imagem da Figura 21a, é mostrado o espectro de absorção da Amilorida, pode-se notar que há três picos de absorção, diferente dos corantes AM e RoB. O uso desses corantes se apresenta de maneira satisfatória devido ter o espectro de absorção intenso em um único ponto, permitindo uma análise melhor dos dados, por isso são recorrentes na literatura. Contudo, testes com materiais incolores (como é o caso da Amilorida) são interessantes, já que no caso dos corantes pode-se perceber a mudança na coloração do líquido a olho nu, enquanto no caso do medicamento mesmo não sendo possível notar diferença, os dados no espectrofotômetro demonstram essa degradação.

Embora o medicamento Amilorida apresente algumas dificuldades na coleta dos dados, é uma informação complementar importante sobre a efetividade das propriedades fotocatalítica dos materiais sintetizados. No gráfico da Figura 21b, é apresentado os valores da degradação da Amilorida. Além das amostras sintetizadas no laboratório (Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$), também foi incluído os semicondutores comercializados (Nb_2O_5 (com) e SnO_2 (com)), sem nenhum tratamento. Diferente dos resultados apresentados para o corante RoB, o gráfico que apresenta a degradação da Amilorida, foi feito em colunas, já que devido a sua difícil separação, foi feito apenas uma medição, após 10 min de exposição ao UV.

Figura 21 – a) Espectro UV-vis e b) descoloração do fármaco Amilorida.



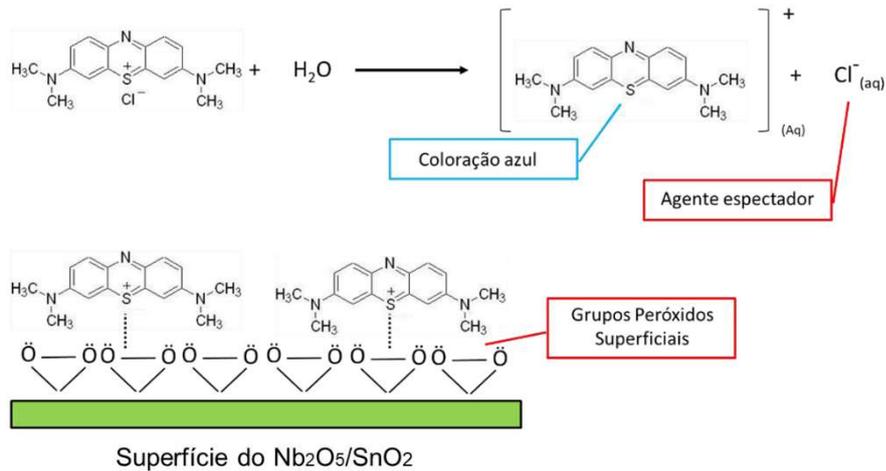
Fonte: Elaborado pela autora.

Dessa forma, além de concluir que a heteroestrutura (proporção 1:30) é o material com melhor desempenho fotocatalítico, a amostra de Nb_2O_5 também apresentou melhora em relação ao comercial, indicando que a metodologia empregada nesse trabalho é mais eficiente em relação ao material comercial.

4.1.3. Estudo das Propriedades de Adsorção

O corante Azul de Metileno (AM) apresenta uma superfície catiônica, essa propriedade facilitou o corante ser adsorvido em materiais que contenham a superfície negativa, como é o caso do Nb_2O_5 . De Moraes et al., (2018) mostraram que a capacidade de adsorção está relacionada aos sítios ácidos e aos radicais hidroxilas presentes na superfície do semiconductor. Devido as condições brandas, o método de síntese empregado nesse trabalho (OPM), é relatado por produzir materiais que tenham em sua superfície grupos peroxo, isso justifica o alto potencial de adsorção em materiais sintetizados por essa metodologia (FRANCATTO et al., 2016). Na Figura 22 é representado o mecanismo de adsorção do corante AM.

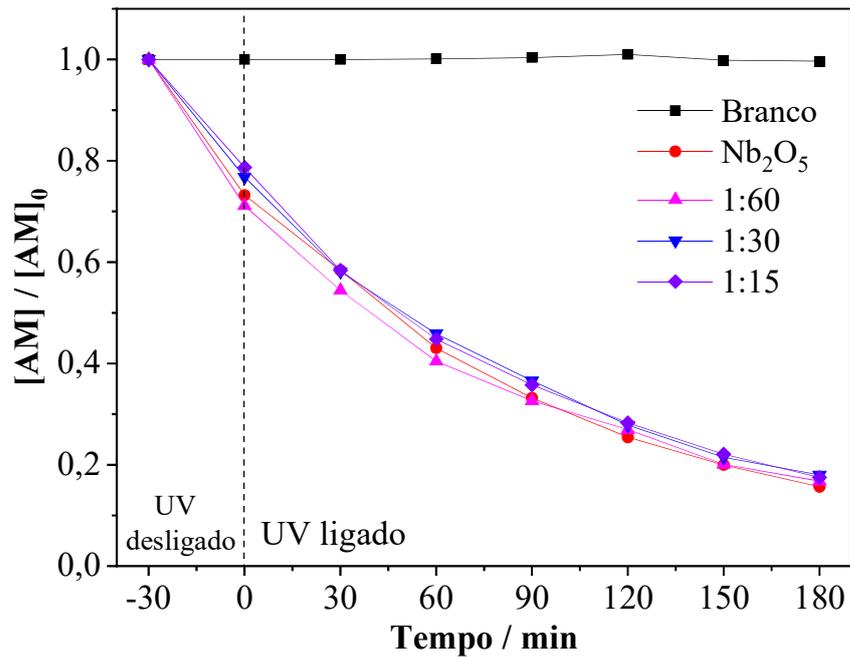
Figura 22 – Mecanismo de adsorção do corante AM na heteroestrutura.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os testes utilizando o corante AM são mostrados na Figura 23, as amostras foram deixadas 30 min no escuro para o equilíbrio adsorção-dessorção.

Figura 23 – Fotodegradação do corante AM na presença da amostra de Nb₂O₅ e das heteroestruturas.

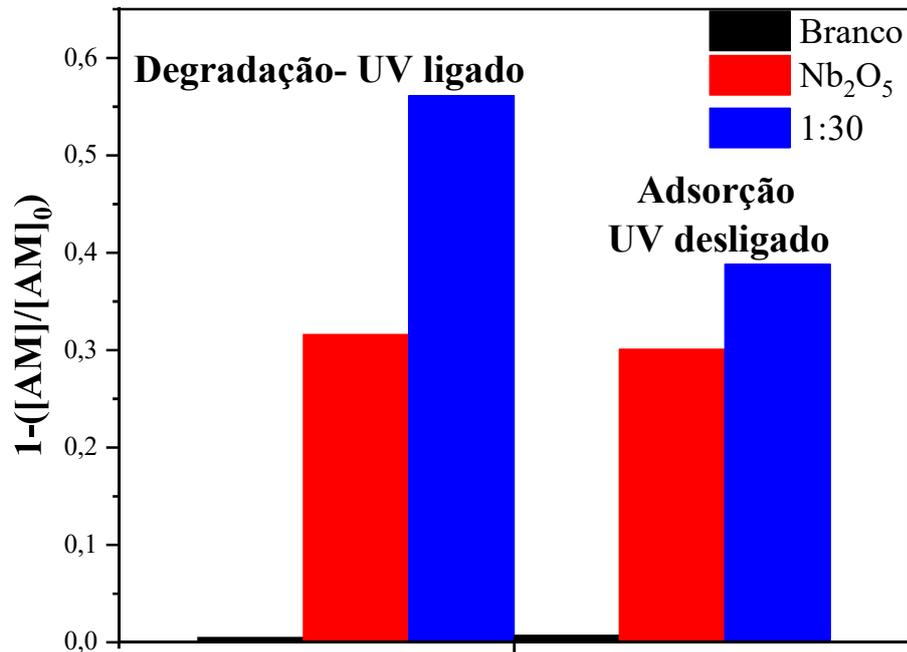


Fonte: Elaborado pela autora.

Como pode-se notar pelo gráfico, houve um decaimento na concentração do corante com as amostras antes da exposição ao UV, isso implica na adsorção do corante na amostra, dificultando a análise do potencial fotocatalítico dos materiais. As propriedades fotocatalíticas foram estudadas na secção anterior, com o corante RoB. Outra propriedade apresentada nesse resultado, é a adsorção. Tanto o Nb₂O₅ isolado quanto as heteroestruturas apresentaram o mesmo decaimento, um pouco superior a 80 % em 180 min, um resultado muito interessante, mesmo que não haja diferença entre os materiais.

Para analisar os processos de descoloração do corante, na presença dos semicondutores, foram feitos dois testes. Da mesma forma que anteriormente, com exposição de radiação UV durante 180 min e, em um segundo momento sem exposição, no escuro, a fim de estudar a capacidade de adsorver o corante. O resultado é apresentado no gráfico da Figura 24. Apenas uma das amostras de heteroestrutura foi utilizada, a de proporção 1:30, uma vez que ambas tiveram o mesmo resultado.

Figura 24 – Fotodegradação e adsorção do corante AM na presença das amostras de Nb₂O₅ e da heteroestrutura de proporção 1:30.



Fonte: Elaborado pela autora.

Pelo gráfico, pode-se concluir que a heteroestrutura de proporção em massa 1:30 teve o maior desempenho, tanto sob radiação UV quanto no escuro, em relação ao Nb₂O₅ isolado. Além disso, nota-se que no caso da amostra de Nb₂O₅ o único processo que ocorre, é a adsorção, já que tanto com exposição a luz UV quanto no escuro, o resultado é o mesmo. Enquanto, a heteroestrutura absorveu quase 40 % do corante no escuro e, quase 60 % sob exposição de radiação UV, portanto nota-se os dois processos, tanto a adsorção quanto a fotodegradação do corante, tornando essa amostra mais eficaz.

Os resultados obtidos na descoloração de AM, requisitaram mais análises, a fim de compreender as superfícies dos materiais. Na Tabela 6, é apresentado os valores do Potencial Zeta para cada material, foram realizadas triplicatas, o valor mostrado na tabela é a média e, entre parênteses está o desvio padrão desses valores.

Tabela 5 – Potencial Zeta e Adsorção de Mn^{2+} da amostra de Nb_2O_5 e das heteroestruturas contendo SnO_2 .

Amostras	Potencial Zeta/mV	Adsorção de Mn^{2+} / $mg_{Mn(II)}/g_{adsorvente}$
Nb_2O_5	-36,0 (10,8)	1,03
1:60	-41,9 (0,45)	-
1:30	-57,4 (2,53)	1,37
1:15	-40,2 (1,05)	-

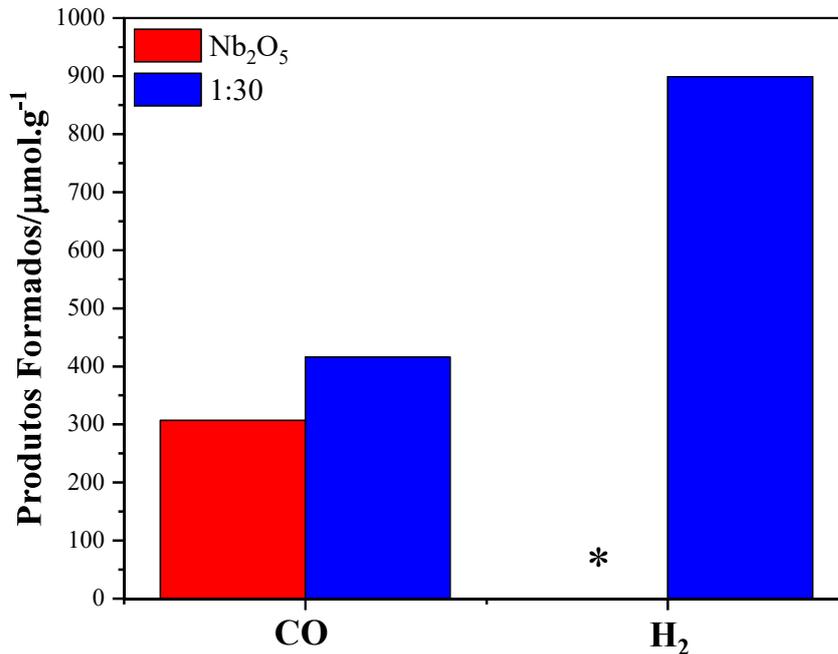
Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se que a amostra de proporção 1:30 apresentou o valor mais negativo, quando comparado as demais amostras. Além disso, as heteroestruturas apresentaram valor superior ao Nb_2O_5 , em todas as proporções, isso significa que a formação dessa junção elevou o potencial Zeta, ou seja, o tornando mais negativo. Por esse dado, foi sugerido o teste na adsorção de Mn^{2+} , como apresentado na mesma tabela. A heteroestrutura de proporção 1:30 apresentou maior adsorção em relação ao Nb_2O_5 , indicando que o material formado é um possível candidato como adsorvente de metais pesados, especificamente o Mn^{2+} , nesse teste foi utilizado apenas essa amostra, visto que, ela tem o potencial Zeta mais negativo, em relação as demais proporções. Portanto, houve um aumento em módulo de 1,6 vezes no potencial Zeta com a formação da heteroestrutura e, de 32 % em relação a adsorção de Mn^{2+} .

4.1.4. Fotorredução de CO_2

Outra aplicação possível para o material é a Fotorredução de CO_2 . Na Figura 25 é apresentado o desempenho dos materiais durante 6 h de teste sob radiação UV.

Figura 25 – Produtos formados na Fotorredução de CO₂. * representa a quantidade de H₂ produzida pelo Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pela autora.

O Nb₂O₅ mostrou capacidade de converter CO₂ em 307 μmol.g⁻¹ de CO, em 0,2 μmol.g⁻¹ de CH₄ e em 0,2 μmol.g⁻¹ de H₂, mostrando seu desempenho fotocatalítico. Isso está relacionado à posição de suas BV e BC, permitindo a ativação de CO₂ para a formação de espécies C (CO e CH₄). Além disso, a superfície contribuiu, pois os grupos hidroxila induzem distorções na rede cristalina, formando as cargas negativas e reduzindo as interações entre o CO₂/CO e a superfície do catalisador (KHARADE; CHANG, 2020). Contudo, a superfície do Nb₂O₅ também contribuiu para aumentar as interações com as moléculas de CO₂ (DA SILVA et al., 2019). A heteroestrutura (na proporção de 1:30, pois apresentou o maior desempenho na degradação do corante RoB) produziu 416 μmol.g⁻¹ de CO e 899 μmol.g⁻¹ de H₂, fato que indica que a heteroestrutura é mais ativa para redução de CO₂. A presença de SnO₂ tornou a superfície do composto mais negativa do que o Nb₂O₅ puro (como relatado anteriormente, com os dados do potencial Zeta), dessa forma, favorecendo a produção de CO e facilitando a produção de CH₄ (DA SILVA et al., 2019; DAMAS et al., 2019). Pensando na formação do metano, a adsorção superficial do CO deve acontecer primeiro, para depois interagir com o hidrogênio (WANG et al., 2019). Isso explica uma maior produção de CO e H₂ e uma menor produção de CH₄ para a heteroestrutura do que para o Nb₂O₅ puro. A maior fotoatividade de Nb₂O₅/SnO₂ pode ser observado pela sua tendência de produzir H₂. A reação de evolução de H₂ a partir do

water splitting é a principal na redução de CO₂, ocorrendo em menores potenciais de redução. Contudo, a mistura entre CO e H₂ (gases formados na síntese) na taxa certa se torna um precursor de combustível, capaz de criar vários hidrocarbonetos e oxigenados, por exemplo, a síntese desses materiais por meio do processo Fischer-Tropsch (URBAIN et al., 2017). Esta rota de síntese é notada como mais viável economicamente do que a conversão direta de CO₂ em produtos multieletrônicos, como metanol ou etileno, já que a separação do produto exige alta energia (SHENG et al., 2017; URBAIN et al., 2017). Sendo assim, este é mais um indicativo do melhor desempenho desse material para fins redutivos.

4.1.5. Estudo do Mecanismo Fotocatalítico

Para compreender o mecanismo fotocatalítico é necessário estudar a posição das bandas de valência e condução dos materiais. Para os semicondutores é possível calcular teoricamente, por meio das seguintes equações (LU et al., 2012; PARR; PEARSON, 1983; SACCO et al., 2019):

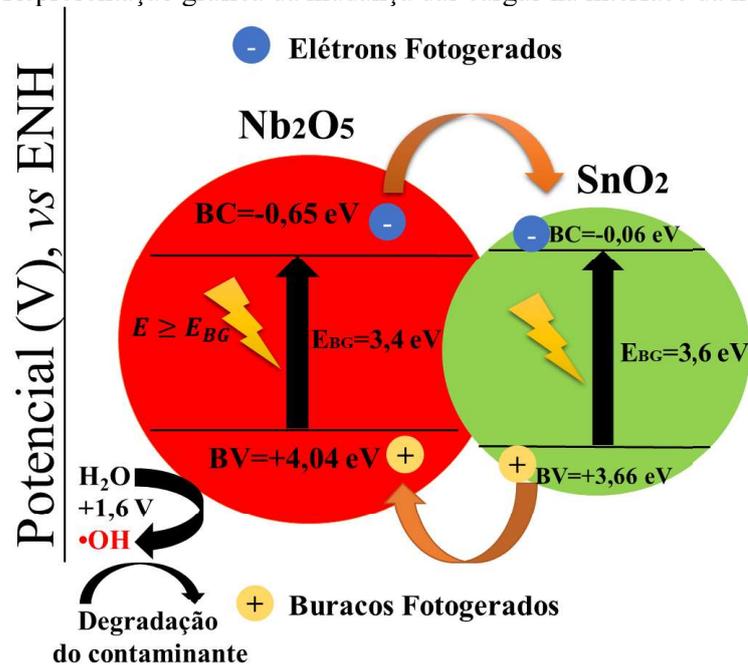
$$E_{BC} = X - E^e - \frac{1}{2}E_g \quad (19)$$

$$E_{BV} = E_{BC} - E_g \quad (20)$$

Sendo E_{BC} o potencial da banda de condução; E_{BV} o potencial da banda de valência; X é a eletronegatividade absoluta do semicondutor; E^e é a energia dos elétrons livres na escala de Hidrogênio (E^e é igual a 4,5 eV); e E_g é a energia de *band gap*. O X do Nb₂O₅ e o SnO₂ valem 5,55 eV (YAN et al., 2014) e 6,24 eV (BUTLER, 1978) respectivamente. Sendo as E_g dos materiais iguais a 3,4 eV (como mostrado na secção 4.1.1.) e 3,6 eV respectivamente e, calculando os potenciais da banda de condução do Nb₂O₅ e do SnO₂ obteve-se -0,65 e -0,06 eV, portanto os potenciais da banda de valência são 4,04 e 3,66 eV, respectivamente. A partir disso é possível esboçar uma representação gráfica da mudança das cargas da interface da heteroestrutura, como representada na Figura 26. Os elétrons fotogerados tendem a migrar através da interface do material e aglomerar-se na banda de condução de SnO₂ devido ao alinhamento do nível de Fermi dentro do Nb₂O₅. Os buracos positivos tendem ao caminho contrário, aglomerando-se na banda de valência do Nb₂O₅. Quando as cargas fotogeradas

atingem a superfície dos materiais, devido ao aumento da vida útil, elas promovem reações redox como degradação de moléculas orgânicas ou redução de CO_2 . Alguns exemplos de como a migração de cargas pode ocorrer no sistema são o esquema-Z direto, banda-banda, junção p-n e junção Schottky (BUENO et al., 2019). Para a formação da heteroestrutura $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$, proposta desse trabalho, a migração ocorre pelo mecanismo Banda-Banda como ilustrado na Figura 26.

Figura 26 – Representação gráfica da mudança das cargas na interface da heteroestrutura.



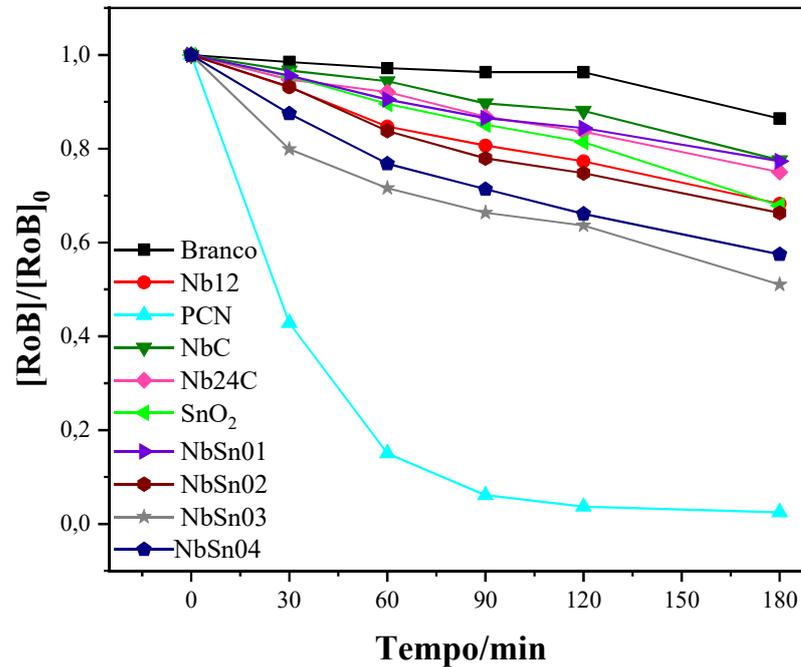
Fonte: Elaborado pela autora.

4.2. Estudo de Outros Fatores

4.2.1. Precursores de Nb_2O_5 na síntese

As amostras variando o precursor de Nb_2O_5 foram testadas na degradação do corante RoB durante 180 min. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 27. Para analisar se houve a formação da heteroestrutura, amostras de Nb_2O_5 e SnO_2 puras foram adicionadas ao teste.

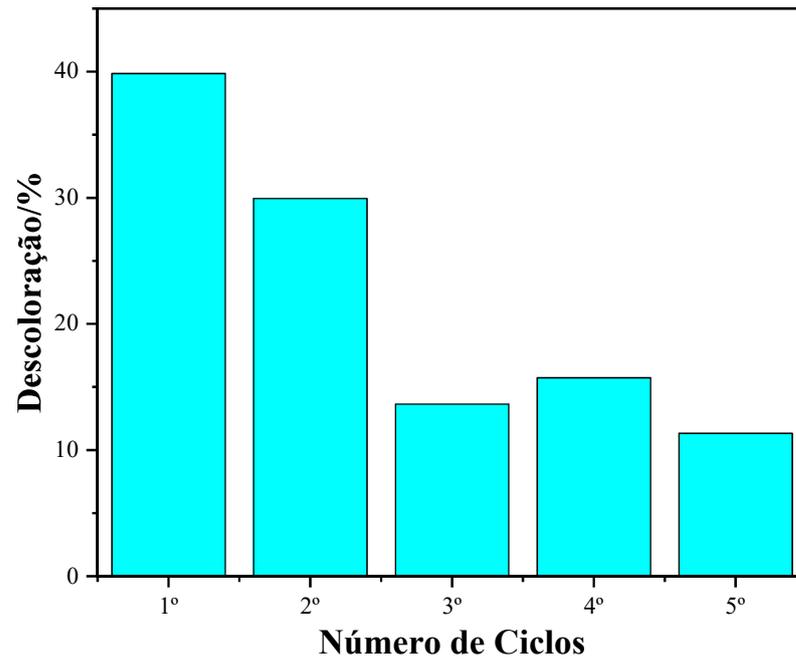
Figura 27 – Estudo das propriedades fotocatalíticas das heteroestruturas formadas variando o precursor do Nb_2O_5 na degradação do corante RoB com concentração de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação a heteroestrutura NbSn01, percebe-se que o SnO_2 isolado apresentou melhor desempenho e, esta amostra teve o mesmo resultado que o NbC (Nb_2O_5 comercial, sem tratamento), portanto conclui-se dessa análise que não houve a formação da heteroestrutura. Não houve diferença significativa em relação ao NbC e ao Nb24C (Nb_2O_5 comercial, após tratamento hidrotérmico), mostrando que o tratamento hidrotérmico não melhorou suas propriedades fotocatalíticas. Quando se compara essas amostras ao material obtido no laboratório (Nb12) percebe-se que a metodologia empregada para sua obtenção é mais eficaz que o material comercial. Em relação as demais heteroestruturas, nota-se que a amostra NbSn02 não apresentou melhora em relação aos materiais isolados, interessante notar como a repetição da mesma síntese da secção anterior não apresentou o bom desempenho, provavelmente devido a quantidade de Nb_2O_5 ali presente ser menor, ou a outro fator externo não identificado. A heteroestrutura que degradou mais o corante foi a amostra NbSn03, onde o precursor era o Nb_2O_5 sintetizado no laboratório, logo em seguida está a amostra NbSn04, sendo o precursor o PCN, como a diferença entre elas foi de aproximadamente 6,5 %, a amostra NbSn04 pode ser considerada a melhor, já que a obtenção desse precursor requer apenas 1 h de tratamento, enquanto o precursor da amostra NbSn04 necessita de 12 h. Por isso, esse precursor foi utilizado nos testes onde foi variado outros fatores, como o tempo e a temperatura, como exibido na

próxima secção. Outro ponto interessante desse teste, foi a amostra PCN, devido ao pouco tempo de reação, esperava-se que teria pouca ou nenhuma atividade fotocatalítica, contudo como pode ser observado no gráfico, em 120 min o corante já havia sido totalmente descolorido. A adsorção não foi a responsável nesse caso, já que não houve descoloração no tempo que a amostra ficou no escuro e, após os testes o pó tinha coloração amarelada, como inicialmente, sem a presença do corante em sua superfície. A explicação mais plausível para isso está na literatura, como já foi relatado, outro POA é o Foto-Fenton, que consiste na adição de H_2O_2 ao material, quando incidido radiação UV gera-se os radicais hidroxilas, fortes oxidantes, que dessa forma degradam o composto orgânico. Wolski, Walkowiak e Ziolk, (2019) adicionaram H_2O_2 nos testes fotocatalíticos para estudar o Nb_2O_5 na degradação do corante RoB e, concluíram que as amostras que continham H_2O_2 , apresentaram os melhores resultados na degradação do corante. No caso desse trabalho, a quantidade de H_2O_2 utilizada nesse material foi elevada, como se nota pela sua coloração e pela seu pH ácido, portanto, ao ser misturada ao corante, mesmo em forma de pó, o H_2O_2 em sua superfície recebe a radiação UV, gera os radicais hidroxilas e degrada o corante RoB. Isso pode ser testado pela sua reutilização, quando a quantidade de H_2O_2 na superfície for consumida, os resultados tendem a diminuir. Como comprovado pelo gráfico da Figura 28. Os 5 ciclos tiveram duração de 30 min sob exposição do UV, nota-se que após o 2º ciclo o desempenho fotocatalítico do material cai drasticamente.

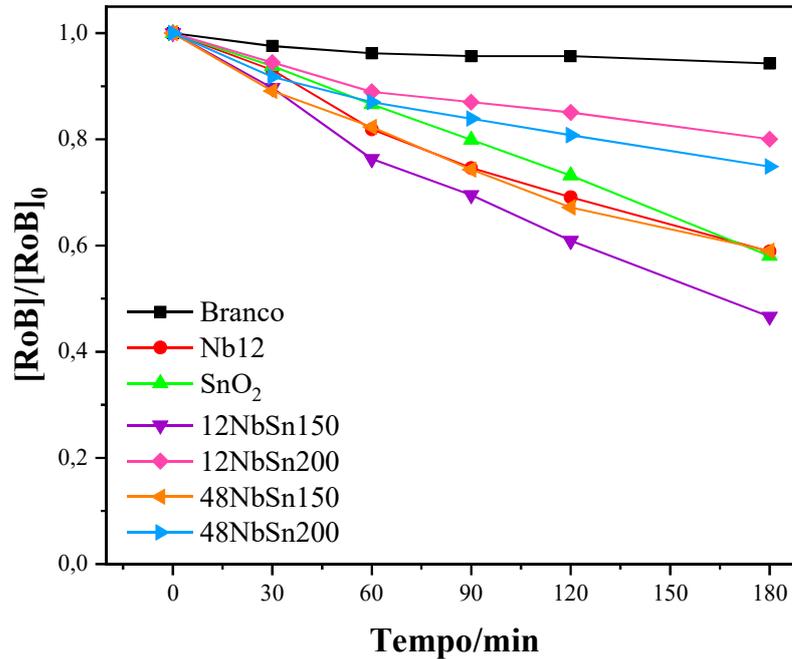
Figura 28 – Reutilização da amostra PCN.

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.2. Análise do tempo e a temperatura de síntese

Posteriormente foi estudado os parâmetros tempo e temperatura da heteroestrutura proposta. Esses dados são mostrados no gráfico da Figura 29, testados na degradação do corante RoB sob radiação UV.

Figura 29 – Gráfico da degradação do corante RoB (concentração $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$) variando os parâmetros tempo e temperatura da heteroestrutura de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se que na temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ambas as amostras (12NbSn200 e 48NbSn200) apresentaram um desempenho pior que os materiais isolados. Uma hipótese plausível para isso pode estar relacionada ao fato de ao se elevar a temperatura, a superfície do material é alterada, sendo assim os grupos OH^- e $\text{H}_2\text{O ads.}$ podem ter sido eliminados ou reduzidos em relação ao Nb12. Lopes, Paris e Ribeiro, (2014) também perceberam que ao elevar a temperatura na síntese do Nb_2O_5 o material perdia sua capacidade em degradar o corante RoB. O tratamento de 48 h na amostra 48NbSn150 também se mostrou ineficiente, já que apresentou o mesmo resultado dos materiais isolados, novamente pelo tempo ser quatro vezes maior que a outra amostra na mesma temperatura pode ter afetado a morfologia e a superfície do material, eliminando elementos necessários para oxidação do corante. Portanto, a amostra de maior desempenho foi a 12NbSn150, degradando quase 60 % do corante. Interessante notar como mesmo em 12 h a formação da heteroestrutura ocorreu e, se apresentou como o melhor resultado, dessa forma, economizando o tempo de síntese.

5. CONCLUSÕES

Visto o exposto na secção anterior, pode-se concluir que a partir dos objetivos pré-estabelecidos, foi possível formar heteroestruturas entre o Nb_2O_5 e o SnO_2 , que pode ser observado pela caracterização de MEV-EED que apontou a existência do SnO_2 , além do Nb_2O_5 . Nas técnicas de EITF e Raman, o SnO_2 não pôde ser percebido, devido a sua pequena quantidade nas amostras e, no caso do DRX ambos possuem picos semelhantes que podem ser confundidos, no entanto foi possível notar o composto Sn – Nb – O nas heteroestruturas, sendo mais um indicativo de sua formação. Quanto ao *band gap* que pôde ser estimado a partir do ERD, não houve variação significativa entre as heteroestruturas e ao Nb_2O_5 . Nos testes para estudar as propriedades fotocatalíticas dos materiais, a heteroestrutura de proporção 1:30 apresentou resultado superior aos demais e aos materiais isolados, se mostrando a melhor na degradação do corante RoB sob radiação UV, tendo a constante cinética (k') quase duas vezes maior em relação a segunda melhor proporção das heteroestruturas. Pela adsorção de N_2 e o método matemático BET foi possível obter a área superficial específica dos materiais, a amostra de Nb_2O_5 foi a que teve valor mais alto, porém quando relacionado ao k' , a proporção 1:30 foi a que teve valor mais alto que as demais. Por apresentar o melhor desempenho na degradação do corante RoB, apenas a amostra de proporção 1:30 foi aplicada na degradação do fármaco AML e, novamente apresentou o melhor desempenho quando comparada aos materiais isolados sintetizados no laboratório e aos comerciais, nesse ponto, nota-se que o Nb_2O_5 sintetizado no laboratório teve melhor desempenho do que o comercial. Quando testado na degradação do corante AM, foi possível notar que a adsorção do corante no material é expressiva, não sendo possível distinguir a fotocatalise heterogênea da adsorção, mas mostrando que além das propriedades fotocatalíticas, o material também possui de adsorção. Por isso foi obtido o potencial Zeta, sendo que a heteroestrutura de proporção 1:30 foi a que apresentou valor mais negativo, na adsorção de Mn^{2+} o mesmo resultado foi encontrado, devido sua superfície negativa. Em relação aos testes de fotorredução de CO_2 , a heteroestrutura de proporção 1:30 converteu mais CO_2 em CO e H_2 em relação ao Nb_2O_5 , possibilitando a formação de outros produtos. Portanto, como a formação da heteroestrutura de Nb_2O_5 e SnO_2 se mostrou eficaz pelo tratamento hidrotérmico, outros parâmetros de síntese foram estudados. Ao concluir que o oxalato amoniacal de nióbio não é homogêneo, o precursor de Nb_2O_5 foi variado na síntese, utilizando o peroxo-complexo de nióbio e o Nb_2O_5 já sintetizado, no laboratório e o comercial, método este conhecido por “blocos de construção”. A melhor heteroestrutura nesse caso foi a NbSnO_3 , sintetizada com o Nb_2O_5 feito no laboratório, contudo logo em seguida está o NbSnO_4 , feito com o peroxo-complexo de nióbio, existindo uma diferença de 6 % entre eles na degradação

do corante RoB, portanto o precursor da amostra NbSn04 foi a escolhida para os próximos testes, já que o tempo de preparo desta é de 1 h enquanto a outra é 12 h. Posteriormente foi variado os fatores tempo e temperatura, sendo o tempo de 12 h e a temperatura de 150 °C a amostra (12NbSn150) que apresentou o maior desempenho na degradação do corante RoB sob radiação UV.

Por isso, pode-se concluir que a tentativa de formação da heteroestrutura de Nb₂O₅ e SnO₂ se mostrou eficaz, assim como, a metodologia de síntese empregada para isso. A técnica foi refinada em outros parâmetros, melhorando as propriedades fotocatalíticas do material.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir é apresentado ideias para trabalhos futuros:

- O Nb_2O_5 vem se mostrando aplicável na formação de heteroestruturas, como mostra a literatura e, a metodologia empregada se mostrou viável para essa aplicação, portanto espera-se que novas heteroestruturas contendo Nb_2O_5 possam ser formadas, como é o caso do CuO , WO_3 e multiheteroestruturas.
- Além da formação de heteroestruturas, outras modificações na estrutura do Nb_2O_5 demonstram potencial, como a dopagem com Nitrogênio ou outros óxidos.

REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, E.; NADJIA, L.; NACEUR, B.; NOUREDDINE, B. SnO₂ foam grain-shaped nanoparticles : Synthesis , characterization and UVA light induced photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 679, p. 408–419, 2016.
- AHMAD, A.; RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; IBRAHIM, M. H.; CHII, Y. Y.; SIDDIQUE, B. M. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of meranti wood. **Desalination**, [s. l.], v. 247, n. 1–3, p. 636–646, 2009.
- AMBIGADEVI, J.; KUMAR, P.S.; DAI-VIET, N. V.; HARAN, S. H.; RAGHAVAN, T. N. S.; Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 9, 2021.
- AYUDHYA, S. K. N.; SOOTTITANTAWAT, A.; PRASERTHDAM, P.; SATAYAPRASERT, C. Effect of aging on the properties of mesoporous niobium oxide. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 110, p. 387–392, 2008.
- BASTURK, E.; KARATAS, M.. Decolorization of antraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 299, p. 67–72, 2015.
- BHATTACHARJEE, A.; AHMARUZZAMAN, M.; SINHA, T.. A novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 136, p. 751–760, 2015.
- BOŽIĆ, D.; STANKOVIĆ, V.; GORGIEVSKI, M.; BOGDANOVIĆ, G.; KOVAČEVIĆ, R. Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 171, n. 1–3, p. 684–692, 2009.
- BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: Morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 5, p. 1457–1466, 2003.
- BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Heterostructure semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.
- BUTLER, M. A. Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic

electronegativities. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 125, n. 2, p. 228–232, 1978.

CALZA, P.; MASSOLINO, C.; MONACO, G.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C. Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 315–320, 2008.

CARVALHO, K. T. G.; NOGUEIRA, A. E.; LOPES, O. F.; BYZYNSKI, G.; RIBEIRO, C. Synthesis of g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 3521–3530, 2017.

CHEN, X.; YU, T.; FAN, X.; ZHANG, H.; LI, Z.; YE, J.; ZOU, Z. Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 253, n. 20, p. 8500–8506, 2007.

CHOWDHURY, A. H.; DAS, A.; RIYAJUDDIN, S.; GHOSH, K.; ISLAM, S. M. Reduction of carbon dioxide with mesoporous SnO₂ nanoparticles as active photocatalysts under visible light in water. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 23, p. 6566–6569, 2019.

DA COSTA, G.; RAFAEL, R. A.; SOARES, J. C. S.; GASPAR, A. B. Synthesis and characterization of ZnO-Nb₂O₅ catalysts for photodegradation of bromophenol blue. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 344, p. 240–246, 2020.

DA SILVA, G. T. S. T.; CARVALHO, K. T. G.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 216, p. 70–79, 2017.

DA SILVA, G. T. S. T.; NOGUEIRA, A. E.; OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 242, p. 349–357, 2019.

DA SILVA, J. A. **Avaliação da importância dos diuréticos no controle da hipertensão arterial**. 2013. Dissertação (Mestre em Ciências Farmacéuticas) – Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2013.

DAMAS, G. B.; MIRANDA, C. R.; SGARBI, R.; PORTELA, J. M.; CAMILO, M. R.; LIMA, F. H. B.; ARAUJO, C. M.. On the mechanism of carbon dioxide reduction on sn-based electrodes: Insights into the role of oxide surfaces. **Catalysts**, [s. l.], v. 9, n. 8, 2019.

DE MENDONÇA, V. R.; LOPES, Osmando F.; FREGONESI, R. P.; GIRALDI, T. R.; RIBEIRO, C. TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 298, p. 182–191, 2014.

DE MENDONÇA, V. R. **Nanocristais de TiO₂: Relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

DE MENDONÇA, V. R.; AVANSI, W.; ARENAL, R.; RIBEIRO, C. A building blocks strategy for preparing photocatalytically active anatase TiO₂/rutile SnO₂ heterostructures by hydrothermal annealing. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 505, p. 454–459, 2017.

DE MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 105, n. 3–4, p. 298–305, 2011.

DE MORAES, N. P.; SILVA, F. N.; DA SILVA, M. L. C. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P.; RODRIGUES, L. A. 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**, [s. l.], v. 214, p. 95–106, 2018.

DE MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 123, n. 1–3, p. 181–186, 2005.

DOS SANTOS, A. M.. **Atividade fotodinâmica dos fotossensibilizadores clorina e6 e azul de metileno associados a nanopartículas de ouro sintetizadas por ablação a laser**. 2018. Dissertação (Mestre em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2018.

ELANGO, G.; ROOPAN, S. M. Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s. l.], v. 155, p. 34–38, 2016.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 280, n. 2, p. 309–314, 2004.

ESEN, B.; YUMAK, T.; SINAĞ, A.; YILDIZ, T.. Investigation of photocatalytic effect of SnO₂ nanoparticles synthesized by hydrothermal method on the decolorization of two organic dyes. **Photochemistry and Photobiology**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 267–274, 2011.

FERRAZ, N. P.; MARCOS, F. C. F.; NOGUEIRA, A. E.; MARTINS, A. S.; LANZA, M. R. V.; ASSAF, E. M.; ASENCIOS, Y. J. O. Hexagonal-Nb₂O₅/Anatase-TiO₂ mixtures and their applications in the removal of methylene blue dye under various conditions. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 198, p. 131–340, 2017.

FERRAZ, N. P.; NOGUEIRA, A. E.; MARCOS, F. C. F.; MACHADO, V. A.; ROCCA, R. R.; ASSAF, E. M.; ASENCIOS, Y. J. O. CeO₂-Nb₂O₅ photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Rare Metals**, [s. l.], 2019.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FIZ, R.; HERNANDEZ-RAMIREZ, F.; FISCHER, T.; LOPEZ-CONESA, L.; ESTRADE, S.; PEIRO, F.; MATHUR, S. Synthesis, characterization, and humidity detection properties of Nb₂O₅ nanorods and SnO₂/Nb₂O₅ heterostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 117, p. 10086–10094, 2013.

FLORIANO, E. A. **Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes de SnO₂ com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO₂**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

FONSECA FILHO, H. D. da; LOPES, G. A. de C.. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difratomia de Raios-X. **Estação Científica (UNIFAP)**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 31–45, 2013.

FRANCATTO, P.; SOUZA NETO, F. N.; NOGUEIRA, A. E.; KUBO, A. M.; RIBEIRO, L. S.; GONÇALVES, L. P.; GORUP, L. F.; LEITE, E. R.; CAMARGO, E. R. Enhanced reactivity of peroxo-modified surface of titanium dioxide nanoparticles used to synthesize ultrafine bismuth titanate powders at lower temperatures. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 14, p. 15767–15772, 2016.

FU, Z.; YANG, Q.; LIU, Z.; CHEN, F.; YAO, F.; XIE, T.; ZHONG, Y.; WANG, D.; LI, J.; LI, X.; ZENG, G. Photocatalytic conversion of carbon dioxide: From products to design the catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, [s. l.], v. 34, p. 63–73, 2019.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, [s. l.], v. 238, p. 37–38, 1972.

GILLISPIE, E. C.; AUSTIN, R. E.; RIVERA, N. A.; BOLICH, R.; DUCKWORTH, O. W.; BRADLEY, P.; AMOOZEGAR, A.; HESTERBERG, D.; POLIZZOTTO, M. L. Soil weathering as an engine for manganese contamination of well water. **Environmental Science and Technology**, [s. l.],

v. 50, p. 9963–9971, 2016.

GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.

GONÇALVES, P.; BARBOSA, A. F.; DE OLIVEIRA, J. A.; BERTHOLDO, R.; GIRALDI, T. R. Evaluation of the Mn(II) adsorption potential of SiO₂ obtained by different wet chemical methods. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 1501–1509, 2019.

GRANADOS-CORREA, F.; BULBULIAN, S. Surface characterization of γ -Al₂O₃ powders and their Co²⁺ adsorption properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [s. l.], v. 10, p. 1–9, 2012.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

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**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 5121–5131, 2014.

HE, X.; ZHANG, C.. Recent advances in structure design for enhancing photocatalysis. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 54, n. 12, p. 8831–8851, 2019.

HIEMENZ, P. C.; RAJOGOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3^a ed. ed. New York: Marcel Dekker, 1997.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HONG, Y.; LI, C.; ZHANG, G.; MENG, Y.; YIN, B.; ZHAO, Y.; SHI, W. Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 299, p. 74–84, 2016.

IDREES, F.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.; BUTT, F. K.; TAHIR, M. In-situ synthesis of Nb₂O₅/g-C₃N₄ heterostructures as highly efficient photocatalysts for molecular H₂ evolution under solar illumination. **Catalysts**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 1–16, 2019.

INOUE, T.; FUJISHIMA, A.; KONISHI, S.; HONDA, K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, [s.l.], v. 277, p. 637–638, 1979.

KATAYAMA, S., OGAWA, Y., HAYASHI, H., OBA, F., TANAKA, I., Epitaxial growth of tin(II) niobate with a pyrochlore structure. **Journal of Crystal Growth**, [s.l.], v. 416, p. 126–129, 2015.

KHARADE, A. K.; CHANG, S. Contributions of abundant hydroxyl groups to extraordinarily high photocatalytic activity of amorphous titania for CO₂ reduction. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], 2020.

KIM, S. P.; CHOI, M. Y.; CHOI, H. C. Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 74, p. 85–89, 2016.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

KOMINAMI, H.; OKI, K.; KOHNO, M.; ONOUE, S. I.; KERA, Y.; OHTANI, B. Novel solvothermal synthesis of niobium(v) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 604–609, 2001.

KUBELKA, P.; MUNK, F. The Kubelka-Munk theory of reflectance. **Zeit. Für Tekn. Physik**, [s. l.], v. 12, 1931.

KUMARI, N.; GAURAV, K.; SAMDARSHI, S. K.; BHATTACHARYYA, A. S.; PAUL, S.; RAJBONGSHI, B. M.; MOHANTY, K. Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅) on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 208, p. 110408, 2020.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; GIRALDI, T. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E. A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO₂ nanocrystals at room temperature. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 4, n. 7, p. 774–778, 2004.

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

LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. 6th. ed. New York: Higher Education, 2009.

LIN, L. C.; THIRUMAVALAVAN, M.; WANG, Y. T.; LEE, J. F. Surface area and pore size tailoring of mesoporous silica materials by different hydrothermal treatments and adsorption of heavy metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 369, n. 1–3, p. 223–231, 2010.

LIU, L.; GAO, F.; ZHAO, H.; LI, Y. Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 134–135, p. 349–358, 2013.

LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, [s. l.], 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**, [s. l.], v. 144, p. 800–808, 2014.

LU, J.; JIN, H.; DAI, Y.; YANG, K.; HUANG, B. Effect of electronegativity and charge balance on the visible-light- responsive photocatalytic activity of nonmetal doped anatase TiO₂. **International Journal of Photoenergy**, [s. l.], v. 2012, 2012.

MAO, J.; LI, K.; PENG, T. Recent advances in the photocatalytic CO₂ reduction over semiconductors. **Catalysis Science and Technology**, [s. l.], v. 3, n. 10, p. 2481–2498, 2013.

MARKHAM, M. C. Photocatalytic properties of oxides. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 32, n. 10, p. 540–543, 1955.

MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and acidic characterization of niobia aerogels. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 135, n. 1, p. 125–134, 1992.

MESHKO, V.; MARKOVSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**, [s. l.], v. 35, n. 14, p. 3357–3366, 2001.

MOURÃO, H. A. de J. L.. **Síntese e caracterização de nanocompósitos magnéticos e sua aplicação na despoluição de águas**. 2009. Dissertação (Mestre em Química) –Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

NAKAGOMI, F.; CERRUTI, S. E.; DE FREITAS, M. R.; FREITAS NETO, E. S.; DE ANDRADE, F. V.; SIQUEIRA, G. O. Niobium pentoxide produced by a novel method microwave assisted combustion synthesis. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 729, p. 37–41, 2019.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NI, X.; CHEN, C.; WANG, Q.; LI, Z. One-step hydrothermal synthesis of SnO₂-MoS₂ composite heterostructure for improved visible light photocatalytic performance. **Chemical Physics**, [s. l.], v. 525, p. 110398, 2019.

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

NOGUEIRA, A. E.; OLIVEIRA, J. A.; DA SILVA, G. T. S. T.; RIBEIRO, C. Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-fenton processes. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 105, n. 26, p. 7512–7516, 1983.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.024.

PU, Y.; LUO, Y.; WEI, X.; SUN, J.; LI, L.; ZOU, W.; DONG, L. Synergistic effects of Cu₂O-decorated CeO₂ on photocatalytic CO₂ reduction: Surface Lewis acid/base and oxygen defect. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 254, p. 580–586, 2019.

QUEIROZ, M. T. A.; QUEIROZ, C. A.; ALVIM, L. B.; SABARÁ, M. G.; LEÃO, M. M. S.; AMORIM, C. C. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão de Produção**, [s.l.], v. 26, p. 1149–1162, 2019.

RAMAMOORTHY, R.; KENNEDY, M. K.; NIENHAUS, H.; LORKE, A.; KRUIS, F. E.; FISSAN, H. Surface oxidation of monodisperse SnO_x nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s.l.], v. 88, n. 3, p. 281–285, 2003.

RANJITH, K. S.; MANIVEL, P.; RAJENDRAKUMAR, R. T.; UYAR, T. Multifunctional ZnO nanorod-reduced graphene oxide hybrids nanocomposites for effective water remediation: Effective sunlight driven degradation of organic dyes and rapid heavy metal adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 325, p. 588–600, 2017.

RIBEIRO, C., LEE, E. J. H., GIRALDI, T. R., LONGO, E., VARELA, J. A., LEITE, E. R., Study of synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processed by controlled hydrolysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 108, p. 15612–15617, 2004.

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

RODUNER, E. Size matters: Why nanomaterials are different? **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006.

SACCO, O.; MURCIA, J. J.; LARA, A. E.; HERNÁNDEZ-LAVERDE, M.; ROJAS, H.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C.; VAIANO, V. Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 107, 2020.

SACCO, O.; VAIANO, V.; SANNINO, D.; PICCA, R. A.; CIOFFI, N. Ag modified ZnS for photocatalytic water pollutants degradation: Influence of metal loading and preparation method. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 537, p. 671–681, 2019.

SAMPAIO, R. N. **Estudos espectroscópicos em moléculas de tetrapiridil porfirinas tetrarutenadas**. 2008. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Física dos Materiais) –Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

SAYILKAN, F.; ERDEMOĞLU, S.; ASILTÜRK, M.; AKARSU, M.; ŞENER, Ş.; SAYILKAN, H.; ERDEMOĞLU, M.; ARPAÇ, E. Photocatalytic performance of pure anatase nanocrystallite TiO₂ synthesized under low temperature hydrothermal conditions. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 41, n. 12, p. 2276–2285, 2006.

SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; GRÄTZEL, M. Visible light induced generation of hydrogen from H₂S in mixed semiconductor dispersions; improved efficiency through inter-particle electron transfer. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, [s. l.], n. 6, p. 342–344, 1984.

SHAVANDI, M. A.; HADDADIAN, Z.; ISMAIL, M. H. S.; ABDULLAH, N.; ABIDIN, Z. Z. Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 43, n. 5, p. 750–759, 2012.

SHENG, W.; KATTEL, S.; YAO, S.; YAN, B.; LIANG, Z.; HAWXHURST, C. J.; WU, Qiyuan; C., J. G. Electrochemical reduction of CO₂ to synthesis gas with controlled CO/H₂ ratios. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 1180–1185, 2017.

SILVA, F. B. de F. **Estudo do SnO₂ como fotocatalisador para a degradação da rodamina B: Fatores limitantes e estratégias para aumento da fotoatividade**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

SILVA, I. F. B.; MARTINS, A. R.; KRAMBROCK, K.; ROSMANINHO, M. G.; BINATTI, I.; MOURA, F. C. C. Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, [s. l.], v. 388, p. 112168, 2020. a.

SILVA, R. R. M.; OLIVEIRA, J. A.; RUOTOLO, L. A. M.; FARIA, A. L. A.; RIBEIRO, C.; NOGUEIRA, F. G. E. Unveiling the role of peroxo groups in Nb₂O₅ photocatalytic efficiency under visible light. **Materials Letters**, [s. l.], v. 273, p. 10–13, 2020. b.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Infrared spectrometry. *In: Spectrometric identification of organic compounds*. 7. ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 2005. p. 72–119.

SINGH, A. K.; NAKATE, U. T. Microwave synthesis, characterization and photocatalytic properties of SnO₂ nanoparticles. **Advances in Nanoparticles**, [s. l.], v. 02, n. 01, p. 66–70, 2013.

SUN, Z.; TALREJA, N.; TAO, H.; TEXTER, J.; MUHLER, M.; STRUNK, Jennifer; CHEN, J. Catalysis of carbon dioxide photoreduction on nanosheets: Fundamentals and challenges. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 57, n. 26, p. 7610–7627, 2018.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: Recent developments, trends, and advances, **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 39, n. 11–

12, p. 3029–3081, 2004.

TAKEUCHI, M.; MARTRA, G.; COLUCCIA, S.; ANPO, M. Investigations of the structure of H₂O clusters adsorbed on TiO₂ surfaces by near-infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 109, n. 15, p. 7387–7391, 2005.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A, General**, [s. l.], v. 133, n. 2, p. 191–218, 1995.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 327–333, 2000.

TANAKA, T.; NOJIMA, H.; YOSHIDA, H.; NAKAGAWA, H.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. Preparation of highly dispersed niobium oxide on silica by equilibrium adsorption method. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 16, n. 3–4, p. 297–307, 1993.

TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 721–729, 1970.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 1830–1834, 2007.

TIAN, W.; ZHANG, C.; ZHAI, T.; LI, S. L.; WANG, X.; LIAO, M.; TSUKAGOSHI, K.; GOLBERG, D.; BANDO, Y. Flexible SnO₂ hollow nanosphere film based high-performance ultraviolet photodetector. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 49, n. 36, p. 3739–3741, 2013.

TSUNEKAWA, S.; KANG, J.; ASAMI, K.; KAWAZOE, Y.; KASUYA, A. Size and time dependences of the valence states of Sn ions in amphoteric tin oxide nanoparticles. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 201, n. 1–4, p. 69–74, 2002.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; AYGÜN, Ş. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 113–118, 2006.

UPADHAYA, D.; TALINUNGSANG; KUMAR, P.; PURKAYASTHA, D. D. Tuning the wettability and photocatalytic efficiency of heterostructure ZnO-SnO₂ composite films with annealing temperature. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 95, p. 28–34, 2019.

URBAIN, F.; TANG, P.; CARRETERO, N. M.; ANDREU, T.; GERLING, L. G.; VOZ, C.; ARBIOL, J.; MORANTE, J. R. A prototype reactor for highly selective solar-driven CO₂ reduction to synthesis gas using nanosized earth-abundant catalysts and silicon photovoltaics. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. 2256–2266, 2017.

VASCONCELOS, Y. **Revista Fapesp: o polêmico nióbio**. 2019. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-polemico-niobio/>. Acesso em: 8 ago. 2020.

WANG, H.; XU, P.; WANG, T. Doping of Nb₂O₅ in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO₃ films. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 388, p. 68–72, 2001.

WANG, L.; CHEN, W.; ZHANG, D.; DU, Y.; AMAL, R.; QIAO, S.; WU, J.; YIN, Z. Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: From two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 48, n. 21, p. 5310–5349, 2019.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy**. New York: Springer Science & Business Media, 1996.

WOLSKI, L.; WALKOWIAK, A.; ZIOLEK, M. Photo-assisted activation of H₂O₂ over Nb₂O₅ – The role of active oxygen species on niobia surface in photocatalytic discoloration of rhodamine B. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 118, 2019.

XIN, X.; WEI, Q.; YANG, J.; YAN, L.; FENG, R.; CHEN, G.; DU, B.; LI, H. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 184, p. 132–140, 2012.

XIONG, Z.; LEI, Z.; LI, Y.; DONG, L.; ZHAO, Y.; ZHANG, J. A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 36, p. 24–47, 2018.

YAN, J.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 152–153, n. 1, p. 280–288, 2014.

YU, B.; ZHANG, Y.; SHUKLA, A.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption - Removal of lead and comparison of its adsorption with copper. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 83–94, 2001.

ZHANG, L.; RAN, J.; QIAO, S.; JARONIEC, M. Characterization of semiconductor photocatalysts.

Chemical Society Reviews, [*s. l.*], v. 48, p. 5184–5206, 2019.

ZHAO, J.; WU, T.; WU, K.; OIKAWA, K.; HIDAHA, H.; SERPONE, N.. Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: Evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles. **Environmental Science and Technology**, [*s. l.*], v. 32, n. 16, p. 2394–2400, 1998.