

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

THAÍS APARECIDA RODRIGUES

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO Nb₂O₅ PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS
DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

Sorocaba – SP

2025

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

THAÍS APARECIDA RODRIGUES

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO Nb₂O₅ PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS
DE REMEDIAÇÃO AMBIENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São
Carlos, UFSCar – Campus Sorocaba, como parte dos
requisitos para obtenção do título de DOUTORA EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Financiamento: CAPES/DS

Sorocaba – SP

2025

Rodrigues, Thaís Aparecida

Modificação estrutural do Nb₂O₅ para aplicação em processos de remediação ambiental / Thaís Aparecida Rodrigues -- 2025.
148f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Vagner Romito de Mendonça

Banca Examinadora: Tatiana Santana Ribeiro, Andréa
Renata Malagutti, Elaine Cristina Paris, Tânia Regina
Giraldi

Bibliografia

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Fotossíntese artificial . 3.
Materiais. 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 Tese de Doutorado da candidata Thais Aparecida Rodrigues, realizada em 28/03/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (IFSP)

Profa. Dra. Tatiana Santana Ribeiro (UFSCar)

Profa. Dra. Andréa Renata Malagutti (UFVJM)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi (UNIFAL)

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 a você, estimado leitor, com a esperança de que possa ser uma
contribuição valiosa para a sua pesquisa.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu perseverança mesmo nos momentos difíceis.

Aos meus pais (Paulo e Maria Aparecida), que mesmo não compreendendo o meu trabalho, nunca deixaram de me incentivar. Sem eles, este trabalho jamais teria sido iniciado.

Ao meu orientador prof. Dr. Vagner R. de Mendonça, pela confiança depositada em 2016, no meu primeiro projeto de iniciação científica, que sempre tem paciência de compartilhar o que sabe e ouvir nossas dúvidas e apontamentos. Diante de um cenário completamente averso a ciência se manteve firme e não desistiu.

A Embrapa Instrumentação, especialmente ao Dr. Gelson T. S. T. Silva pelo suporte e caracterização das amostras. E a Dra. Jéssica Cristina de Almeida, pelo auxílio nas caracterizações e testes, e principalmente por compartilhar seu conhecimento e pela amizade desenvolvida ao longo desses anos.

Ao IFSP – campus Itapetininga, onde todas as amostras aqui estudadas foram sintetizadas e testadas, especialmente ao técnico de laboratório Douglas M. S. Del Duque, a professora de física Jacqueline F. Gomes e ao licenciando em física Lincoln N. Jesus, pelo auxílio e apoio durante os testes.

Ao meu (agora) marido Lucas Paim, meu apoio e suporte desde a graduação.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), por ceder materiais vitais ao desenvolvimento deste projeto.

A Capes, pela bolsa concedida através do financiamento código 001.

RESUMO

O Brasil detém 98 % das jazidas mundiais de nióbio, o que torna essencial a agregação de valor científico e econômico ao material. Nesse estudo, investigou-se a modificação do óxido de nióbio com outros óxidos, o pentóxido de vanádio ou o trióxido de tungstênio. Para isso, foi utilizado o método oxidativo por peróxido com posterior tratamento hidrotérmico, visando aprimorar suas propriedades fotocatalíticas e adsorptivas para aplicações em remediação ambiental. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de refletância difusa (DRS), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), fisissorção-desorção de N₂ e potencial zeta. As propriedades fotocatalíticas e adsorptivas foram avaliadas por meio da fotodegradação e adsorção dos corantes Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (RoB), do fármaco Amilorida (AML) e da fotorredução de CO₂. Na modificação com compostos de vanádio, foi utilizado o precursor oxalato amoniacal de nióbio. Contudo, devido a alterações observadas no material ao longo do tempo, os experimentos foram organizados em duas etapas distintas, utilizando-se o lote de 2017 e de 2022. Em ambas, as análises indicaram a dopagem do Nb₂O₅ com vanádio. Na primeira condição, com o lote de 2017, a amostra dopada apresentou excelente desempenho na fotodegradação do corante RoB e do fármaco AML em relação ao Nb₂O₅ isolado. Nos testes de fotorredução de CO₂, a amostra modificada por vanádio favoreceu a formação de CO em relação ao H₂, sugerindo que a modificação aumentou a adsorção de CO₂ na superfície do material. Já na segunda condição, utilizando o lote de 2022, a modificação resultou em melhora das propriedades adsorptivas para o corante AM. Estudos adsorptivos indicaram que o mecanismo principal foi a fisissorção. Além disso, a amostra manteve sua eficiência por cinco ciclos consecutivos. Na modificação do Nb₂O₅ com WO₃, a melhor condição foi obtida ao utilizar oxalato amoniacal de nióbio e o ácido túngstico, na proporção 80 % de WO₃ em relação ao Nb₂O₅. As análises confirmaram a formação de uma heteroestrutura. Nos testes de fotodegradação, a heteroestrutura demonstrou propriedades combinadas óxidos, visto que o Nb₂O₅ foi mais eficaz na descoloração do AM, enquanto o WO₃ puro mostrou maior eficiência frente à RoB. No entanto, a heterojunção foi capaz tanto de adsorver quanto de fotodegradar ambos os corantes. Os resultados indicam que a modificação do Nb₂O₅ com compostos de vanádio e tungstênio aprimorou suas propriedades fotocatalíticas e adsorptivas, tornando esses materiais promissores para aplicações em remediação ambiental.

Palavras-chave: Pentóxido de vanádio. Trióxido de tungstênio. Tratamento de água.

ABSTRACT

Brazil holds 98 % of the world's niobium deposits, making it essential to add scientific and economic value to this material. This study investigated the modification of niobium pentoxide with other oxides, specifically vanadium pentoxide and tungsten trioxide, using the oxidative peroxide method followed by hydrothermal treatment, to enhance its photocatalytic and adsorptive properties for environmental remediation applications. The synthesized samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), N₂ physisorption-desorption, and zeta potential analysis. The photocatalytic and adsorptive properties were evaluated through the photodegradation and adsorption of dyes Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RhB), the pharmaceutical Amiloride (AML), and the CO₂ photoreduction process. For the vanadium-based modification, ammonium niobium oxalate (ANO) was used as a precursor. However, due to changes observed in the material over time, the experiments were conducted in two separate stages, using ANO from the 2017 and 2022 batches. In both cases, the analyses confirmed the doping of Nb₂O₅ with vanadium. Under the first condition (2017 batch), the doped sample exhibited excellent performance in the photodegradation of RhB and AML compared to isolated Nb₂O₅. In the CO₂ photoreduction tests, the vanadium-modified sample favored CO formation over H₂, suggesting that the modification enhanced CO₂ adsorption on the material's surface. Under the second condition (2022 batch), the modification improved the adsorptive properties of MB. Adsorption studies indicated that the primary adsorption mechanism was physisorption, and the sample maintained its efficiency over five consecutive cycles. For the modification of Nb₂O₅ with WO₃, the optimal condition was achieved using ammonium niobium oxalate and tungstic acid, with a molar ratio of 80% WO₃ to Nb₂O₅. The analyses confirmed the formation of a heterostructure. In the photodegradation tests, the heterostructure exhibited combined properties of both oxides, as bare Nb₂O₅ and WO₃ were more effective in decolorizing MB and RhB, respectively. However, the heterojunction was capable of both adsorbing and photodegrading both dyes. The results indicate that modifying Nb₂O₅ with vanadium and tungsten compounds enhanced its photocatalytic and adsorptive properties, making these materials promising for environmental remediation applications.

Keywords: Vanadium pentoxide. Tungsten trioxide. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo simplificado da ativação de um semicondutor.	21
Figura 2 – Posições relativas das bandas de valência e condução de diferentes semicondutores, referenciadas tanto em relação ao vácuo quanto ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).	23
Figura 3 – Quantidade de publicações contendo as palavras Nb ₂ O ₅ e photocatal* na plataforma Web of Science em 21 de janeiro de 2025.	24
Figura 4 – Gráfico de torta para a porcentagem de trabalhos utilizando diferentes técnicas para remoção de corantes.	28
Figura 5 – Esquematização do processo de migração das cargas na superfície de uma heteroestrutura para diferentes mecanismos: A) heteroestrutura tipo II, B) esquema Z (ASS), C) esquema Z direto; e D) esquema S.	31
Figura 6 – Curvas de TG referentes as amostras P1 e P2.	41
Figura 7 – Difractogramas de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para amostras de Nb ₂ O ₅ obtidas por dois precursores distintos (P1 e P2).	42
Figura 8 – Esquematização do reator usado nas sínteses hidrotérmicas. (1) Reator de aço inox com uma cápsula interna de polietrafluoretileno. (2) Sistema de aquecimento externo, com uma resistência em coleira. (3) Controlador de potência. (4) Termopar. (5) Válvula de segurança. (6) Manômetro.	43
Figura 9 – Esquematização da síntese de Nb ₂ O ₅ modificado por vanádio.	44
Figura 10 – Esquematização do fotoreator. Os itens estão identificados em 1) cooler; 2) banho termostático (FISATOM®); 3) paredes onde estão as serpentinas para circulação de água; 4) tampa onde estão as seis lâmpadas germicidas UVC – 15 W (Osram) com intensidade máxima em 254 nm.	51
Figura 11 – Espectros de absorbância obtidos através do espectrofotômetro FENTO 800 XI, e estruturas química dos corantes A) RoB e B) AM e do fármaco C) AML.	52
Figura 12 – Representação esquemática do reator utilizado para os testes de fotorredução de CO ₂	53
Figura 13 – Difractogramas de raios X para as amostras Nb01 e NbV01.	54
Figura 14 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier das amostras Nb01 e NbV01.	55
Figura 15 – A) Espectros de refletância difusa de UV/vis (DRS) e B) energias de band gap das amostras Nb01 e NbV01.	56

Figura 16 – Micrografias e elementos encontrados pelo EDS para as amostras sintetizadas: a) e c) Nb01; b) e d) NbV01.....	57
Figura 17 – Espectro de soma de mapas para a amostra NbV01.	58
Figura 18 – a) Decaimento na concentração do corante RoB utilizando as amostras Nb01 e NbV01 sob radiação UV, e b) linearização da curva utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem.	58
Figura 19 – Estudo com diferentes sequestrantes sob radiação UV durante 150 min, utilizando a amostra NbV01.	59
Figura 20 – Decaimento da concentração do corante AM utilizando as amostras Nb01 e NbV01 sob radiação UV.	61
Figura 21 – A) Espectro de absorção e B) remoção do fármaco AML catalisado pelas amostras Nb01 e NbV01 sob radiação UV durante 10 min.....	62
Figura 22 – Produtos gasosos formados a partir da fotorredução de CO ₂ sob radiação UV, utilizando as amostras Nb01 e NbV01.	63
Figura 23 – Curvas de calibração para o corante AM.	70
Figura 24 – A) Difratogramas de raios X e B) espectros Raman das amostras Nb ₂ O ₅ 150 e OAN+V20%.	74
Figura 25 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras OAN+V20% e Nb ₂ O ₅ 150.....	75
Figura 26 – A) Espectros de refletância difusa e B) energias de band gap estimados para as amostras OAN150 e OAN+V20%.	76
Figura 27 – Micrografias de MEV-FEG e mapeamento dos elementos obtido por EDS para as amostras: A) e C) Nb ₂ O ₅ 150 e B) e D) OAN+V20%.	77
Figura 28 – Espectro de soma de mapas para a amostra OAN+V20%.	78
Figura 29 – Decaimento da concentração dos corantes A) RoB e B) AM usando as amostras Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ sob radiação UV.	79
Figura 30 – Descoloração do corante AM utilizando as amostras de Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ variando a temperatura.	80
Figura 31 – Comparação entre as propriedades adsorptivas e fotocatalíticas para as amostras OAN+V20% e Nb ₂ O ₅ 150.....	81
Figura 32 – Cinética de adsorção do corante AM utilizando as amostras de Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅	82
Figura 33 – Ajustes dos dados de cinética de adsorção nos modelos A) PPO, PSO e B) difusão intrapartícula para as amostras OAN+V20% e Nb ₂ O ₅ 150.....	83

Figura 34 – Isotermas de adsorção do corante AM utilizando as amostras A) Nb ₂ O ₅ 150 e B) OAN+V20%.....	84
Figura 35 – Efeito da temperatura nas isotermas de adsorção do corante AM nos adsorventes Nb ₂ O ₅ 150 e OAN+V20%: A) 10 °C, B) 30 °C e C) 40 °C.....	86
Figura 36 – Gráfico de van't Hoff para a adsorção de AM utilizando as amostras Nb ₂ O ₅ 150 e OAN+V20%.....	88
Figura 37 – Efeito do pH na A) adsorção do corante AM, e B) no potencial zeta da amostra OAN+V20%.....	90
Figura 38 – A) Influência do solvente na dessorção, e B) teste de reutilização em 5 ciclos para a amostra OAN+V20%.....	91
Figura 39 – Esquematização das possibilidades de síntese para a formação de heterojunções de Nb ₂ O ₅ /WO ₃	95
Figura 40 – Curva de calibração para o corante RoB.....	98
Figura 41 – A) Difractogramas de raios X e B) os espectros Raman para as amostras OAN+AT80% e os precursores tratados isolados.....	99
Figura 42 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para a amostras OAN+AT80% e os óxidos isolados.....	100
Figura 43 – A) Espectro de refletância difusa UV/vis e B) energia de band gap para as amostras OAN200, AT200 e OAN+AT80%.....	102
Figura 44 – Micrografias de MEV-FEG e mapeamento dos elementos obtidos por EDS das amostras: A) e B) OAN200; C) e D) AT200; E) e F) OAN+AT80%.....	103
Figura 45 – Espectro de somas de mapas para a amostra OAN+AT80%.....	104
Figura 46 – A) Decaimento da concentração do corante RoB utilizando as amostras de Nb ₂ O ₅ /WO ₃ em função do tempo. B) Porcentagem descolorida do corante RoB após 120 min.	105
Figura 47 – Decaimento da concentração do corante AM sob radiação UV, usando as amostras OAN+AT80% e OAN200.....	108
Figura 48 – A) Espectro de absorção e B) remoção do fármaco AML utilizando as amostras OAN200, OAN+AT80% e AT200.....	108
Figura 49 – Esquema proposto da estrutura de bandas ilustrando o processo de transferência de carga entre o Nb ₂ O ₅ e o WO ₃ na heteroestrutura.....	110
Figura 50 – Estudo comparativo sob radiação UV e na ausência completa de radiação, utilizando os corantes A) AM e B) RoB e o fármaco C) AML.....	111

Figura 51 – Cinética de adsorção do corante AM utilizando as amostras OAN+AT80%, AT200 e OAN200.....	113
Figura 52 – Estudo do mecanismo de adsorção, utilizando modelos matemáticos diferentes: A) pseudo-primeira e segunda ordem, e C) difusão intrapartícula para as amostras OAN200 e OAN+AT80%.....	114
Figura 53 – Cinética de adsorção do corante RoB utilizando os adsorventes OAN200, AT200 e OAN+AT80%.....	116
Figura 54 – Estudo do mecanismo de adsorção, utilizando os modelos matemáticos de A) pseudo-primeira e segunda ordem, e C) difusão intrapartícula.	116
Figura 55 – Influência do pH na capacidade adsortiva da amostra OAN+AT80% para os corantes A) AM e B) RoB.	119
Figura 56 – Influência do pH no potencial zeta da amostra OAN+AT80%.....	120
Figura 57 – Influência dos solventes NaOH e HCl+etanol na reutilização da amostra OAN+AT80% na adsorção de AM.	121
Figura 58 – Isotermas de adsorção para as amostras A) OAN200 e B) OAN+AT80% na remoção do corante AM.	122
Figura 59 – Isotermas de adsorção do corante AM em diferentes temperaturas para OAN200 a: A) 10 °C, B) 20 °C e C) 40 °C; e para OAN+AT80% a D) 10 °C, E) 20 °C e F) 40 °C.	123
Figura 60 – Isotermas de adsorção para as amostras A) OAN200 e B) OAN+AT80% na remoção do corante RoB.	126
Figura 61 – Efeito da temperatura na isoterma de adsorção do corante AM utilizando a amostra OAN+AT80, nas temperaturas A) 10 °C, B) 30 °C e C) 40 °C.	127
Figura 62 – Gráfico de van't Hoff para a adsorção de RoB utilizando a amostra OAN+AT80%.	129

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Nb ₂ O ₅ modificado com outros materiais encontrados na literatura para aplicações fotocatalíticas ou/e adsorptivas.....	38
Quadro 2 – Identificações e proporções molares das amostras de Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produtos e seus respectivos potenciais redox formados na fotorredução de CO ₂ ..	26
Tabela 2 – Massas iniciais e finais para os precursores P1 e P2 após serem calcinados.	40
Tabela 3 – Área superficial específica e potencial zeta das amostras Nb01 e NbV01.....	61
Tabela 4 – Seletividade e elétrons envolvidos na produção de CO durante 1 hora para as amostras Nb01 e NbV01.	64
Tabela 5 – Parâmetros dos modelos PPO, PSO e de difusão intrapartícula para a adsorção do corante AM nos adsorventes Nb ₂ O ₅ 150 e OAN+V20%.	83
Tabela 6 – Parâmetros encontrados para os modelos de Langmuir e Freundlich, utilizando os adsorventes Nb ₂ O ₅ 150 e OAN+V20%.	85
Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AM nas amostras Nb ₂ O ₅ 150 e OAN+V20 %.	88
Tabela 8 – Potencial zeta (medido em pH 7) e área superficial específica das amostras Nb ₂ O ₅ 150 e OAN+V20%.	89
Tabela 9 – Identificações e massas utilizadas para formação de Nb ₂ O ₅ /WO ₃	96
Tabela 10 – Parâmetros da banda de energia da heterojunção OAN+AT80%.	109
Tabela 11 – Parâmetros obtidos pelos modelos matemáticos aplicados à cinética de adsorção do corante AM nas amostras OAN200 e OAN+AT80%.	114
Tabela 12 – Parâmetros encontrados através dos modelos matemáticos empregados na cinética de adsorção do corante RoB usando a amostra OAN+AT80%.	117
Tabela 13 – Potencial zeta (em pH 7), área superficial específica, volume de poro e tamanho médio de poro das amostras OAN+AT80%, OAN200 e AT200.	118
Tabela 14 – Parâmetros obtidos através das isotermas de adsorção do corante AM para as amostras OAN200 e OAN+AT80.	123
Tabela 15 – Parâmetros encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Liu, utilizando o adsorvente OAN+AT80%.	127
Tabela 16 – Diferentes adsorventes e suas respectivas capacidades máximas de adsorção do corante RoB.	129
Tabela 17 – Dados termodinâmicos para a remoção do corante RoB utilizando a amostra OAN+AT80%.	130
Tabela 18 – Capacidade máxima adsortiva de materiais à base de Nb ₂ O ₅ para diferentes corantes.	131

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AM – Azul de metileno

AML – Amilorida

AT – cido tungstico

ATR – Refletância total atenuada

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BIC – Critério de informao Bayesiano

DP – Desvio padrão

DRS – Espectroscopia de refletância difusa

DRX – Difractometria de raios X

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

EDS – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

PPO – Pseudo-primeira-ordem

PSO – Pseudo-segunda-ordem

OAN – Oxalato amoniacal de nbio

OPM – Método oxidativo por peróxido

RoB – Rodamina B

SSA – rea superficial específica

TG – Termogravimetria

SUMÁRIO

	APRESENTAÇÃO	17
1.	REFERENCIAL TEÓRICO	18
1.1.	Importância do Nióbio	18
1.2.	Desafios ambientais e processos de mitigação	20
1.2.1.	Fotocatálise heterogênea	20
1.2.2.	Fotorredução de CO ₂	25
1.2.3.	Adsorção	28
1.3.	Tipos de modificação	30
1.3.1.	Heteroestruturas	30
1.3.2.	Dopagem	33
1.3.3.	Outros tipos de modificações	35
2.	MODIFICAÇÃO DO Nb₂O₅ POR VANÁDIO	40
2.1.	Análise do Oxalato Amoniacal de Nióbio	40
2.2.	P1 como precursor	42
2.2.1.	Metodologia	42
2.2.2.	Técnicas de caracterização	44
2.2.3.	Aplicações	50
2.2.4.	Resultados	54
2.2.5.	Considerações parciais	64
2.3.	P2 como precursor	65
2.3.1.	Metodologia	65
2.3.1.2.	Síntese da heterojunção entre Nb ₂ O ₅ e V ₂ O ₅	65
2.3.2.	Resultados	73
2.3.3.	Considerações Parciais	92
3.	MODIFICAÇÃO DO Nb₂O₅ POR TUNGSTÊNIO	94

3.1.	Materiais e métodos.....	94
3.1.1.	Síntese de Nb ₂ O ₅	94
3.1.2.	Síntese de WO ₃	94
3.1.3.	Síntese de Nb ₂ O ₅ modificado com compostos de tungstênio.....	94
3.1.4.	Aplicações específicas	97
3.2.	Resultados.....	98
3.2.1.	Estudo das propriedades fotocatalíticas para as heterojunções de Nb ₂ O ₅ /WO ₃ .	105
3.2.2.	Estudo das propriedades adsorptivas para a heterojunção de Nb ₂ O ₅ /WO ₃	113
3.3.	Considerações parciais	131
4.	CONCLUSÕES FINAIS	134
	REFERÊNCIAS	136

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho teve por objetivo a síntese e caracterização de novos materiais, obtidos por meio da modificação estrutural do Nb_2O_5 utilizando o método oxidativo por peróxido sob condições hidrotérmicas. Para isso, foram empregados os materiais V_2O_5 e o WO_3 . Posteriormente os materiais sintetizados foram aplicados em processos de remediação ambiental, como o tratamento de água e a conversão de CO_2 em outros produtos.

Para uma melhor organização, o estudo foi estruturado em capítulos. O primeiro capítulo apresenta o referencial teórico dos principais tópicos abordados. Já os capítulos 2 e 3 descrevem as metodologias e os resultados obtidos para a modificação do Nb_2O_5 com V_2O_5 e WO_3 , respectivamente.

1. REFERENCIAL TEÓRICO

Devido às propriedades físico-químicas do Nb_2O_5 e o interesse nacional pelo nióbio, diversos estudos têm sido conduzidos para desenvolver métodos que aprimorem suas propriedades, de acordo com a aplicação desejada.

Dessa forma, esse capítulo tem como foco apresentar a relevância do nióbio no cenário nacional, bem como discutir as problemáticas ambientais associadas a este estudo, como a poluição da água e o excesso de CO_2 na atmosfera.

Além disso, são abordadas alternativas amplamente estudadas na literatura para mitigar esses impactos, destacando-se a fotocatalise heterogênea e a adsorção. No caso específico do CO_2 , discute-se sua fotorredução para conversão em produtos de valor científico agregado.

Por fim, considerando as limitações do Nb_2O_5 nesses processos, este estudo propõe estratégias para o aprimoramento de suas propriedades, destacando a formação de heteroestruturas e a dopagem como abordagens para a modificação estrutural do material.

1.1. Importância do Nióbio

O Nióbio (Nb) é um elemento pertencente à classe dos metais de transição do grupo 5 da tabela periódica, de número atômico 41. O elemento foi isolado apenas em 1844 pelo mineralogista e químico Heinrich Rose, que o nomeou em referência a fértil deusa das lágrimas Níobe, filha do rei Tântalo (Deardo, 2003).

O Brasil detém 98 % das jazidas lavráveis de pirocloro $((\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7)$ do mundo, com teor máximo de 71 % de Nb_2O_5 (Bruziquesi *et al.*, 2019). Por conta dessa abundância em território nacional, o governo brasileiro desde 2010 incentiva pesquisas, visando agregar mais valor econômico ao material (LIMA, 2010). E recentemente, o Governo Federal (2022) lançou um programa de financiamento para pesquisas voltadas para materiais contendo nióbio, como óxidos, metais, ligas e produtos de alta tecnologia. Diante desse incentivo, pesquisas voltadas para síntese e aplicação de materiais contendo nióbio tornam-se ainda mais relevantes no contexto nacional, tanto pelo seu valor econômico quanto pelo seu impacto científico.

Entre as aplicações do nióbio, 80 % são destinadas a ligas, desde aços estruturais até superligas usadas para suportar altas temperaturas (Bruziquesi *et al.*, 2019). No entanto, outro produto amplamente utilizado é o Nb_2O_5 devido suas propriedades físico-químicas. Dentre suas

diversas aplicações, os filmes finos de Nb₂O₅ podem ser usados como revestimento antirreflexo para lentes, devido a sua atoxicidade, baixo custo e alta transmitância (Dong *et al.*, 2022).

Além disso, esse material também pode ser empregado em baterias, devido a sua capacidade reversível, de 163 mAh g⁻¹ a 0,2 A g⁻¹ após 1000 ciclos. Contudo, sua baixa condutividade elétrica limita seu uso nessa aplicação, tornando necessária a incorporação de outros materiais para mitigar esse problema (Yuan *et al.*, 2022). Este é um exemplo relevante de como a modificação estrutural pode aprimorar as propriedades dos materiais.

No contexto das aplicações nacionais, diversas pesquisas estão sendo conduzidas para aplicação de óxidos de nióbio em diferentes áreas. Pesquisadores brasileiros identificaram a possibilidade de modular a propriedade oxidante da superfície do óxido de nióbio, tornando o oxigênio altamente reativo. Esse comportamento permite que o material reaja com bactérias, promovendo sua inativação por oxidação e dano estrutural (Jones, 2025).

Além disso, esse material demonstrou bons resultados na inativação de vírus, como o SARS-CoV-2, e tem sido incorporado em cosméticos para o tratamento de acne, já disponível no mercado. Outra aplicação promissora do óxido de nióbio está na sua utilização como fungicida, ampliando ainda mais seu potencial de uso em diversos setores (Jones, 2025).

Além das aplicações já mencionadas, o uso do material como fotocatalisador se destaca, uma vez que suas propriedades são favoráveis a esse tipo de processo (Chen *et al.*, 2020), como será discutido em detalhes posteriormente.

Há diversas metodologias para a síntese do Nb₂O₅, possibilitando a obtenção de estruturas distintas para aplicações fotocatalíticas. Dentre os métodos disponíveis, destaca-se o tratamento hidrotérmico, que, dependendo dos reagentes utilizados, permite a formação de materiais com morfologias distintas (Qiu *et al.*, 2021).

Além do tratamento hidrotérmico, o método por precipitação também é amplamente utilizado, podendo empregar nióbio metálico como precursor. No entanto, essa abordagem apresenta a desvantagem de exigir uma etapa posterior de calcinação para promover a cristalização do material (De Moraes *et al.*, 2018).

O método oxidativo por peróxido (OPM – do inglês *Oxidant Peroxide Method*) é uma rota química que utiliza peróxido de hidrogênio como complexante. Dentre as vantagens destaca-se a simplicidade e a utilização de reagentes não perigosos para obtenção de nanoestruturas. O método consiste na decomposição de peroxo-complexos, sendo considerada uma síntese limpa,

viabilizando a minimização de interferências decorrentes da existência de contaminantes, os quais têm o potencial de perturbar a estabilidade das fases formadas (CASTRO, 2015).

A aplicação do método OPM com posterior tratamento hidrotérmico é recorrente na literatura para obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ ou para modificá-las, visto que as condições de síntese são brandas em relação aos outros métodos, favorecendo o controle da morfologia do material (LEITE *et al.*, 2006; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2021). Dessa forma, esse trabalho focou nesta metodologia para síntese e modificação estrutural do Nb₂O₅.

1.2. Desafios ambientais e processos de mitigação

Com o avanço tecnológico e o crescimento industrial, surgiram diversos impactos ambientais que exigem atenção e soluções sustentáveis. Um dos problemas mais relevantes é a contaminação de corpos hídricos por corantes sintéticos, amplamente utilizados na fabricação de tecidos, cosméticos, plásticos e outros.

Essa contaminação afeta a biota aquática, pois reduz a incidência da luz solar, causando uma defasagem no processo metabólico biológico, e dessa forma, prejudicando o ecossistema aquático (Vaiano; De Marco, 2023). Além disso, os corantes podem causar efeitos cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos em humanos e animais aquáticos (Sodkouieh; Kalantari; Shamspur, 2023).

Paralelamente à problemática da contaminação de água, destaca-se outra questão bastante discutida na atualidade, a alta liberação dos gases de efeito estufa na atmosfera, dentre eles o CO₂. Esse gás é apontado como um dos principais responsáveis pelo agravamento do aquecimento global, o qual está associado as mudanças climáticas (Cai *et al.*, 2023).

Com o aumento exponencial da população que não demonstra regressão nas próximas décadas, se tornou vital encontrar maneiras para minimizar esses impactos ambientais, e a ciência é uma alternativa para isso.

1.2.1. Fotocatálise heterogênea

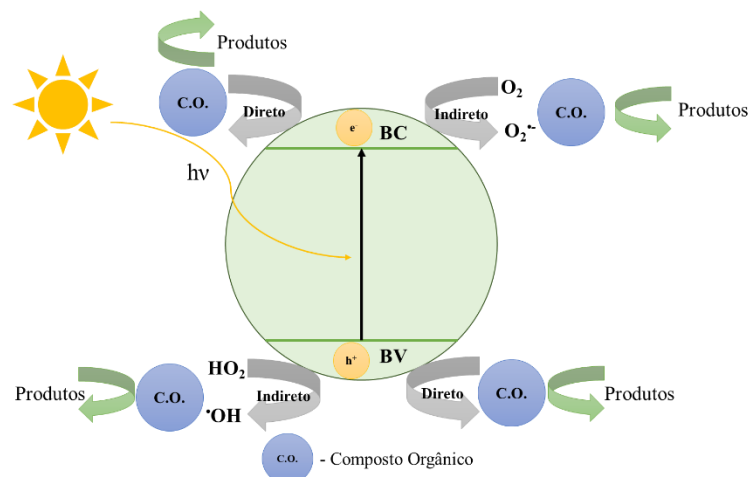
Diante das questões ambientais levantadas anteriormente, como a poluição da água e a liberação exacerbada de CO₂ na atmosfera, vários métodos são estudados visando encontrar materiais mais eficientes, amigáveis ao meio ambiente e de baixo custo.

Uma das alternativas para mitigar esses problemas são os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Como eles se baseiam na formação do radical hidroxila, um forte oxidante, a oxidação do composto orgânico ocorre e forma-se CO_2 e H_2O como produtos desse processo no caso ideal. Entretanto, dependendo das condições reacionais, produtos intermediários ou subprodutos podem ser gerados (Vaiano; De Marco, 2023).

Dentre esses processos, a Fotocatálise Heterogênea é a mais estudada para remoção de poluentes do meio aquoso (Vaiano; De Marco, 2023). Um marco fundamental foi o trabalho publicado na *Nature* em 1972 (Fujishima; Honda, 1972), que embora não tenha sido o primeiro estudo sobre o tema, consolidou a fotocatalise heterogênea como um processo promissor, sendo amplamente investigada até os dias atuais.

Na fotocatalise heterogênea, a fotodegradação do composto orgânico tem início quando a radiação incide sobre um fotocatalisador com estrutura semicondutora, com energia maior ou igual ao seu *band gap*. Nesse processo, um elétron da banda de valência (BV) é excitado e migra para a banda de condução (BC), formando um buraco (h^+) na BV e um elétron foto gerado (e^-) na BC. Esse par h^+/e^- é responsável pelos processos de oxidação e/ou redução do composto orgânico, conforme ilustrado na Figura 1, onde C.O. representa o composto orgânico que será degradado (Parida *et al.*, 2023).

Figura 1 – Mecanismo simplificado da ativação de um semicondutor.



Fonte: elaborada pela autora.

Para promover a degradação de um composto orgânico, há dois mecanismos possíveis, o direto ou o indireto. O mecanismo direto consiste na degradação direta do composto orgânico pelas cargas fotogeradas formadas (h^+/e^-).

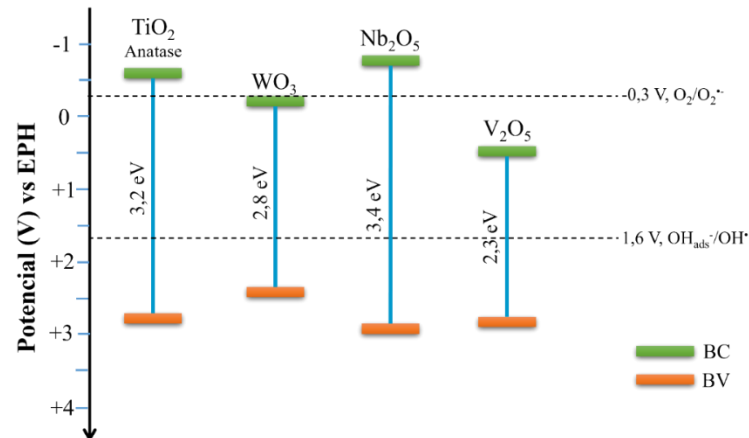
Já o mecanismo indireto ocorre pela formação de outros elementos para oxidação do composto. Nesse caso, H_2O e O_2 interagem com as cargas h^+ e e^- , respectivamente, formando os radicais hidroxila ($\bullet OH$) e o superóxido ($O_2^{\bullet -}$), sendo estes os responsáveis por degradar o composto orgânico (Silva *et al.*, 2020).

Os dois mecanismos podem coexistir em um mesmo material. Dessa forma, a fotocatalise heterogênea se apresenta como um processo interessante para degradação de compostos orgânicos, de forma eficiente e sustentável.

Alguns parâmetros devem ser estudados para obtenção de um material com boa eficiência fotocatalítica. Dentre os materiais mais estudados, o TiO_2 se destaca, devido a boa estabilidade, baixa toxicidade e baixo custo (Milošević *et al.*, 2023). Ainda assim, outras abordagens vêm sendo exploradas na busca por alternativas mais eficazes ao TiO_2 .

Entre os possíveis substitutos para o TiO_2 em processos fotocatalíticos, destaca-se o Nb_2O_5 , devido às suas características adequadas para essa aplicação, além das razões econômicas já mencionadas anteriormente. O Nb_2O_5 apresenta uma superfície com caráter ácido e uma energia de *band gap* em torno de 3,4 eV, com posições de BC e BV similares às do TiO_2 . Isso implica que o Nb_2O_5 possui potenciais adequados para promover reações de oxidação e redução de compostos orgânicos, de forma semelhante ao TiO_2 (Bueno *et al.*, 2019), conforme apresentado na Figura 2, bem como os potenciais dos demais materiais investigados neste estudo, cujos respectivos valores foram obtidos na literatura (Bratovčić; Tomašić, 2023; Le; Kang; Kim, 2019; Lopes *et al.*, 2014).

Figura 2 – Posições relativas das bandas de valência e condução de diferentes semicondutores, referenciadas tanto em relação ao vácuo quanto ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

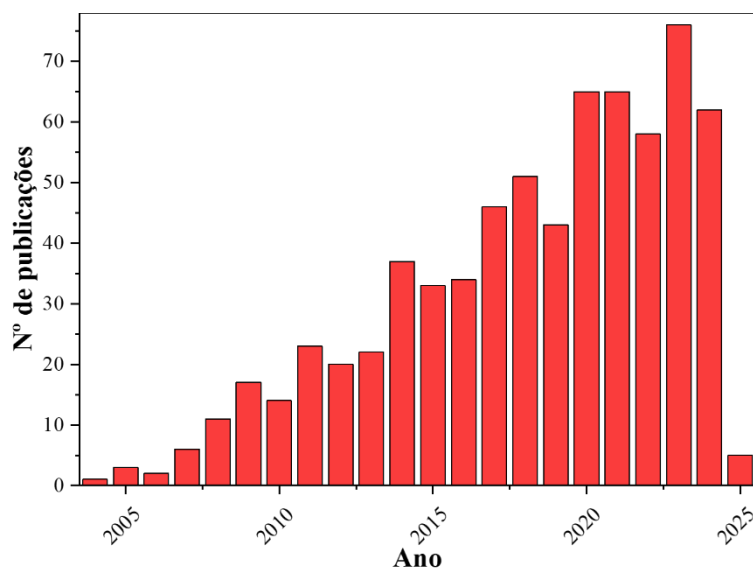


Fonte: elaborada pela autora.

Além da posição das bandas do Nb₂O₅, outra característica que o torna adequado para aplicação em processos fotocatalíticos é a presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted em sua superfície. O Nb₂O₅ apresenta comportamento anfotérico, contendo sítios ácidos de Brønsted quanto de Lewis. Quando atua como ácido de Brønsted, o grupo doador de prótons é geralmente representado de forma simplificada como um íon H⁺ ligado a um átomo de oxigênio na forma de hidroxila (-OH) na superfície do óxido. Nessas condições, os grupos básicos são constituídos por íons oxigenados (O⁻), os quais se originam da dissociação do próton ou são formados pela desidratação de dois grupos hidroxila terminais (Santos *et al.*, 2023). Essa combinação de propriedades ácido-base na superfície contribui para a adsorção e ativação de moléculas reativas, favorecendo as reações fotocatalíticas.

Com base em um levantamento de trabalhos publicados na plataforma *web of Science* e apresentado na Figura 3, realizado a partir das palavras chaves Nb₂O₅ e *photocatal**, nota-se que há um crescimento no número de trabalhos contendo esses termos, mostrando que a aplicação de Nb₂O₅ em processos fotocatalíticos ainda possui lacunas a serem investigadas.

Figura 3 – Quantidade de publicações contendo as palavras Nb₂O₅ e *photocatal** na plataforma *Web of Science* em 21 de janeiro de 2025.



Fonte: elaborada pela autora.

Como citado anteriormente, o Nb₂O₅ pode ser obtido através de diferentes metodologias e esse aspecto é extremamente importante para o controle da morfologia e da superfície do material, que está diretamente relacionado às suas propriedades fotocatalíticas.

Suzuki *et al.*, (2011) sintetizaram Nb₂O₅ mesoporoso mudando os surfactantes e posteriormente calcinando o material em diferentes temperaturas (400, 500 e 600 °C). Em seguida as amostras foram aplicadas na fotodegradação do corante azul de metileno sob radiação UV. A amostra calcinada a 500 °C apresentou o melhor resultado comparada às demais. As constantes de velocidade de reação observadas para as amostras calcinadas a 400, 500 e 600 °C foram, respectivamente, $5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $1,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $8,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, corroborando a maior eficiência da amostra tratada a 500 °C. Esse resultado está associado à formação da fase cristalina pseudo-hexagonal, uma vez que, a 400 °C, a amostra ainda era amorfa, e a 600 °C ocorreu a transição para a fase ortorrômbica. Como as propriedades fotocatalíticas dependem da estrutura cristalina, existindo preferência de algumas fases em relação as outras, isso explicaria o melhor desempenho das amostras na fase pseudo-hexagonal em relação a ortorrômbica.

De Moraes *et al.*, (2018) também estudaram as propriedades do Nb₂O₅ em relação ao corante azul de metileno. Nesse caso dissolveram nióbio metálico em HNO₃ e HF. Após a dissolução, adicionaram NH₄OH sob agitação constante até a precipitação total do óxido

hidratado. Por fim, a amostra foi calcinada a 550 °C por 6 h. Os resultados de fotodegradação e adsorção indicaram que a amostra sem o tratamento térmico descoloriu mais o corante do que a amostra tratada termicamente. Isso pode ter ocorrido, pois ao tratar o material nessas condições os grupos OH e H₂O adsorvidos na superfície foram eliminados, como observado por meio da espectroscopia de infravermelho.

Nanopartículas de Nb₂O₅ também podem ser obtidas por tratamento hidrotérmico. Exemplo de interesse é o de Khairnar, Patil Shrivastava (2018), que aplicaram o próprio Nb₂O₅ como precursor, dissolvendo-o em uma mistura de NH₃ e H₂O₂. Após a basificação com o NaOH, a solução foi tratada hidrotermicamente por 24 h em 260 °C, resultando em materiais com cristalitos da ordem de 12,5 nm. Estes materiais foram capazes de degradar mais de 90 % dos corantes estudados (azul de metileno e vermelho congo), mostrando a viabilidade da técnica (Khairnar; Patil; Shrivastava, 2018).

Como justificado pelos trabalhos mencionados anteriormente, o Nb₂O₅ possui propriedades interessantes para ser aplicado em processos fotocatalíticos. No entanto, algumas limitações devem ser consideradas, como o tempo de vida das cargas fotogeradas e o fato de sua absorção ocorrer predominantemente na região do ultravioleta. Dessa forma, a modificação estrutural deste material demonstra ser uma possibilidade viável para sanar esses obstáculos, como será melhor discutido posteriormente.

1.2.2. Fotorredução de CO₂

Como já mencionado, a quantidade demasiada de gases do efeito estufa liberados na atmosfera tem agravado o aquecimento global. Dentre esses gases, o CO₂ é um gás preocupante pelas emissões antropológicas acumulativas (mais de 410 ppm em 2019) (Charles *et al.*, 2023). Dentre as formas antropológicas de produção de CO₂, a principal é pela queima de combustíveis fósseis e, a curto prazo, não parece realística a substituição desta fonte de energia por outra fonte limpa e sustentável. Dessa forma, é necessário encontrar métodos para reduzir a quantidade CO₂ da atmosfera (Li *et al.*, 2023).

Como esse quadro não demonstra retrocesso, alternativas para converter essa situação vem sendo estudadas. Dentre as possibilidades, a fotorredução de CO₂ vem ganhando cada vez mais destaque. Esse processo consiste em uma maneira verde de converter CO₂ em outros produtos com valor agregado, como CO e combustíveis hidrocarbonetos (CH₄, CH₃OH, HCHO, HCOOH etc.). A fotorredução de CO₂ também é conhecida por fotossíntese artificial, pois foi

inspirada pelas plantas, visto que esse processo se baseia na conversão do CO₂ em combustíveis de hidrocarbonetos, pela exposição à luz (Li *et al.*, 2023).

A ligação dupla C=O possui uma energia de dissociação em torno de 750 kJ mol⁻¹, conferindo ao CO₂ elevada estabilidade termodinâmica. Dessa forma, é necessária uma energia considerável para romper essa ligação e permitir a formação de novas ligações C-H. Ainda assim, a redução de CO₂ a compostos orgânicos pode ser viabilizada por meio de reações fotocatalíticas, que utilizam semicondutores capazes de promover essas transformações sob irradiação luminosa (Li *et al.*, 2023).

O processo de fotorredução de CO₂ se baseia nos conceitos já apresentados sobre fotocatalise heterogênea, detalhada na seção 1.2.1. Para isso é necessário ativar o fotocatalisador, com energia maior ou igual a de *band gap*, formando o par e⁻/h⁺. Posteriormente as cargas fotogeradas migram para a superfície do material, interagindo com os compostos adsorvidos na superfície, como o CO₂ e H₂O, que sofrem reações redox (Zhao *et al.*, 2023).

O CO₂ interage com o elétron formado na banda de condução, sendo reduzido para outros compostos de carbono. Contudo, também é possível ocorrer a quebra da água, já que esta, ao interagir com o elétron formado na banda de condução, pode ser reduzida para H₂. Por isso, a quebra da água e a redução de CO₂ se tornam reações competitivas no meio, sendo este um obstáculo para fotorredução de CO₂ (Zhao *et al.*, 2023).

Os produtos que podem ser formados e os potenciais redox necessários para isso são apresentados na Tabela 1. Embora a fotorredução de CO₂ seja um processo promissor, como apresentado na literatura, a baixa conversão de CO₂ é o principal desafio enfrentado pelos pesquisadores (Li *et al.*, 2023). Dessa forma, estudar novos materiais e metodologias de síntese tem sido foco de pesquisas, visando sanar esses obstáculos.

Tabela 1 – Produtos e seus respectivos potenciais redox formados na fotorredução de CO₂.

(continua)

Produto	Reação	Redox E ⁰ (V vs. NHE)
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
Ácido fórmico	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
Formaldeído	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38

(conclusão)		
Produto	Reação	Redox E ⁰ (V vs. NHE)
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
Acetaldeído	$2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,36
Etileno	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,34
Etanol	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,33
Etano	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,27
Oxigênio	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+0,81
Hidrogênio	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,42

Fonte: Li *et al.*, (2023).

A partir do exposto, diversos semicondutores podem ser aplicados nesse processo, dentre eles o Nb_2O_5 , cuja estrutura eletrônica apresenta níveis de banda de condução suficientemente energéticos para fornecer elétrons capazes de reduzir o CO_2 , atendendo aos critérios termodinâmicos exigidos para essa conversão. A revisão da literatura, inclusive, demonstra que a variação morfológica do material influencia na seletividade do processo. Por exemplo, Prado *et al.*, (2021) relataram a aplicação de nanofibras de Nb_2O_5 obtidas por eletrofição na fotorredução do CO_2 , comparando-as com a forma particulada do material. Os resultados demonstraram que o material particulado apresentou uma maior taxa de conversão para CO, enquanto ambas as morfologias exibiram taxas semelhantes na produção de CH_4 .

Da Silva *et al.*, (2019) sintetizaram Nb_2O_5 utilizando o oxalato amoniacal de nióbio como precursor e empregando o método oxidativo por peróxido com posterior tratamento hidrotérmico, em uma metodologia similar a ser explorada neste trabalho. Após tratamento hidrotérmico, com o intuito de se variar a acidez superficial do material, este foi calcinado em diferentes temperaturas (150, 200, 300, 400 e 600 °C) por 2 h. Após aplicar essas amostras na fotorredução de CO_2 , os autores perceberam que a amostra sem tratamento térmico converteu mais CO_2 em CO. No entanto, ao reutilizar essa amostra, notou-se uma diminuição drástica na formação, indicando que elementos do próprio material estavam sendo convertidos em CO ou liberados no meio, como encontrado no espectro de infravermelho dessa amostra. Já para a formação de CH_4 , a amostra calcinada na temperatura de 400 °C foi mais eficiente, formando quase o dobro da quantidade da segunda melhor amostra, calcinada a 200 °C. No entanto, as quantidades formadas para o ácido fórmico e acético foram mais expressivas que CO e CH_4 , indicando que as amostras de Nb_2O_5 obtidas por essa metodologia, são propícias à geração de produtos além de CO e CH_4 , isso ocorre devido aos grupos ácidos na superfície do material, que favorecem a adsorção de CO_2 na superfície do Nb_2O_5 .

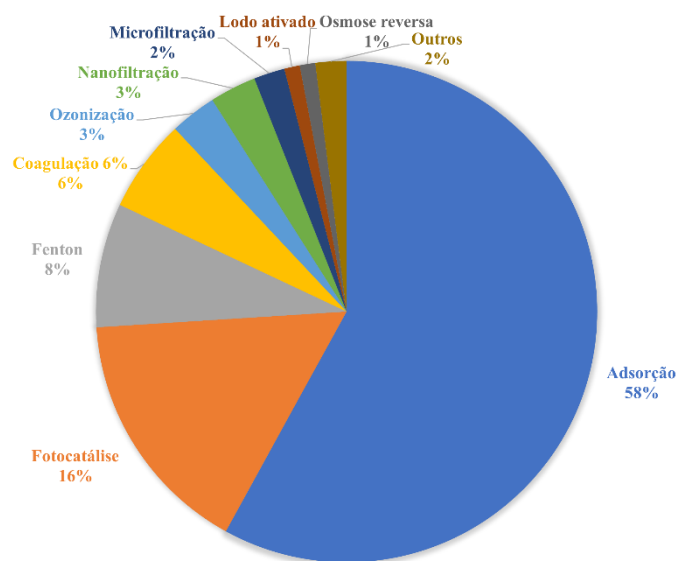
Dessa forma, é possível observar que as propriedades fotocatalíticas do Nb_2O_5 , além de serem favoráveis na fotodegradação de compostos orgânicos do meio aquoso, também podem ser aplicadas na fotorredução de CO_2 , demonstrando ser um material promissor.

1.2.3. Adsorção

Conforme mencionado anteriormente, a poluição da água decorrente da liberação de corantes requer a atenção dos pesquisadores. Nesse contexto, a busca por materiais mais eficientes no tratamento de água, visando a remoção desses poluentes, torna-se de grande relevância.

Dentre os processos que são aplicados, destaca-se a adsorção, visto que é um mecanismo rápido, barato, amigável para o meio ambiente e eficiente para a remoção de compostos orgânicos do meio aquoso (Zhou *et al.*, 2022). Essas características tornam esse processo mais interessante para o tratamento de água, por isso é o processo mais estudado, como mostrado na literatura. A relação percentual das técnicas estudadas pela quantidade de trabalhos é apresentada no gráfico da Figura 4. Importante ressaltar que a fotocatalise é a segunda técnica mais estudada.

Figura 4 – Gráfico de torta para a porcentagem de trabalhos utilizando diferentes técnicas para remoção de corantes.



Fonte: Adaptado de Hosny, Goma e Elmahgary (2023).

O processo de adsorção consiste, em linhas gerais, em transferir um composto de uma fase para outra. No caso do tratamento de água, é da fase líquida para a fase sólida (Sodkouieh; Kalantari; Shamspur, 2023). O fator chave em um sistema de adsorção é o adsorvente, que deve apresentar alta capacidade de remoção, rotas de adsorção rápidas e uma estrutura mecânica robusta (Moghazy, 2023). Dessa forma, diversos materiais são estudados, como nanopartículas de óxidos de metais (Hosny; Gomaa; Elmahgary, 2023), carvão ativado (Sultana *et al.*, 2022), bioadsorventes (Manzoor *et al.*, 2022), zeólita (Rharib *et al.*, 2024), entre outros.

O material utilizado para remover o composto da fase líquida ou gasosa é chamado de adsorvente, enquanto o componente que se unirá a sua superfície é chamado de adsorvato. A forma que estes se unirão dependerá das suas interações, visto que é um processo superficial. Ainda, quanto maior for a superfície do adsorvente, maior será sua capacidade adsorvativa relativa. Os compostos adsorvatos se ligam à superfície do material pela ação de diversos tipos de forças, que podem ser ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de London ou Van der Waals (Andia, 2009).

A superfície de um material é um fator diretamente relacionado com as suas propriedades fotocatalíticas, como destacado na Seção 1.2.1. Contudo, no caso do Nb₂O₅, além de ter as características adequadas a serem aplicadas na fotodegradação de compostos orgânicos, ele também apresenta propriedades superficiais que possibilitam seu emprego na adsorção de compostos catiônicos, devido às morfologias superficiais adequadas para conduzir processos de adsorção (Taher *et al.*, 2021). Por exemplo, nanopartículas de Nb₂O₅ obtidas pelo método oxidativo por peróxido com posterior tratamento hidrotérmico, foram aplicadas na adsorção do corante catiônico azul de metileno e do metal Mn²⁺. Em relação ao corante, a capacidade máxima de adsorção experimental foi de 36,23 mg g⁻¹. Já em relação ao Mn²⁺, variando as condições de tratamento das amostras, foi adsorvido em torno de 80 % do metal, na concentração de 10 mg L⁻¹, aplicando-se concentração de adsorvente de 1 g L⁻¹ (Santos *et al.*, 2023).

Em outro exemplo de interesse, Gomes *et al.*, (2023) prepararam nanopartículas de Nb₂O₅ por dois métodos de síntese distintos: decomposição do precursor, que consistiu na calcinação do oxalato amoniacal de nióbio em diferentes temperaturas, e o método Pechini, utilizando também o oxalato amoniacal de nióbio como precursor. As amostras obtidas foram aplicadas para adsorção do indicador de pH e corante violeta de metila. A amostra que apresentou o melhor desempenho adsorvativo foi obtida pelo método Pechini, alcançando capacidade máxima de adsorção em 120 mg g⁻¹.

1.3. Tipos de modificação

Conforme discutido anteriormente, o Nb_2O_5 apresenta propriedades significativas, tornando-se um material promissor para aplicação em processos de remediação ambiental. Entretanto, fatores limitantes como a rápida recombinação dos pares e^-/h^+ e a baixa absorção de radiação no visível ainda restringem uma aplicação mais ampla deste material. Assim sendo, diversas estratégias para modificação do composto, com vistas a melhorar propriedades específicas deste, tem sido descrita na literatura. Os dois principais tipos de modificação que foram explorados neste trabalho são apresentados nas próximas seções.

1.3.1. Heteroestruturas

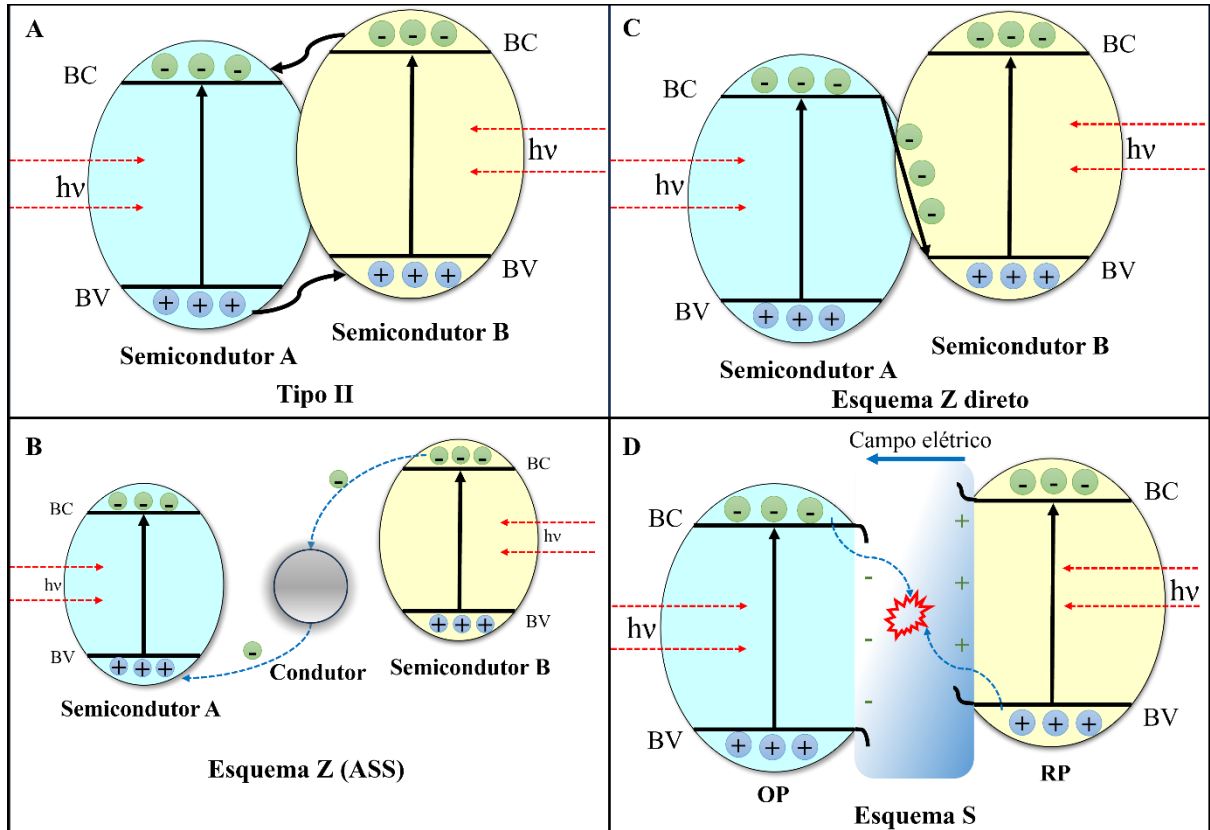
Um dos principais desafios na aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de compostos orgânicos está no curto tempo de vida das cargas fotogeradas. Como esse é um processo relativamente rápido, é essencial o desenvolvimento de estratégias que prologuem o tempo de vida dessas cargas e, conseqüentemente, melhorem a eficiência dos materiais fotocatalíticos.

Dentre as alternativas para superar essa limitação, destaca-se a formação de heteroestruturas. Esse mecanismo tem como objetivo a separação física das cargas entre dois ou mais materiais diferentes. Entre os diferentes tipos de heteroestruturas aplicadas em processos fotocatalíticos, as mais estudadas incluem o tipo II, o esquema Z totalmente em estado sólido (ASS), o esquema Z direto e esquema S. Esses mecanismos são ilustrados na Figura 5.

Como ilustrado na Figura 5-A, em heteroestruturas do tipo II, os e^- na BC do semicondutor B migram para a BC do semicondutor A, promovendo a separação física dessas cargas, enquanto os h^+ fotogerados permanecem na semicondutor B, dessa forma aumentando a velocidade da reação (Bueno *et al.*, 2019).

O esquema Z no estado totalmente sólido (ASS) foi desenvolvido como uma alternativa para superar as limitações do mecanismo do tipo II. Esse esquema é composto por dois semicondutores com estrutura de banda escalonadas, conectados por condutores sólidos, como nanopartículas de platina ou ouro, que atuam como mediadores redox. Nesse sistema os e^- fotogerados na BC do semicondutor B são transferidos para o condutor sólido e, em seguida migram para a BV do semicondutor A, conforme ilustrado na Figura 5-B (Alli *et al.*, 2023).

Figura 5 – Esquemática do processo de migração das cargas na superfície de uma heteroestrutura para diferentes mecanismos: A) heteroestrutura tipo II, B) esquema Z (ASS), C) esquema Z direto; e D) esquema S.



Fonte: elaborada pela autora.

A heteroestrutura do tipo esquema Z direto apresenta a mesma disposição de banda que o tipo II, mas foi desenvolvida para superar as limitações do esquema Z (ASS). Nesse mecanismo, a transferência de carga ocorre de maneira totalmente direta. Como ilustrado na Figura 5-C, dois semicondutores são acoplados sem a necessidade de mediadores eletrônicos, promovendo a transferência e recombinação direta dos pares foto gerados e^-/h^+ (Ahmad *et al.*, 2024).

Nesse sistema, os e^- foto gerados na BC do semicondutor A (SA) recombinam-se com os h^+ na BV do semicondutor B (SB), que apresentam menores potenciais redox. Dessa forma, os elétrons remanescentes na BC do SB adquirem um maior potencial redutor, enquanto os buracos na BV de SA apresentam um maior potencial oxidante. A principal vantagem dessa heteroestrutura, especialmente em comparação ao esquema Z (ASS), é a ausência de mediadores eletrônicos entre os semicondutores, o que reduz as barreiras associadas às reações inversas, fotocorrosão e efeito de blindagem da luz. Além disso, a eliminação de intermediários diminui o percurso de migração dos elétrons foto gerados, aumentando a eficiência do processo fotocatalítico (Ahmad *et al.*, 2024).

Recentemente, um novo mecanismo de transferência de carga foi proposto, o esquema em etapas (do inglês *step-scheme*), ou esquema S, inspirado no esquema Z direto. Uma heteroestrutura baseada no esquema S é composta por um fotocatalisador de redução (RP) e um fotocatalisador de oxidação (OP). A condição fundamental para o desenvolvimento dessa heteroestrutura exige que tanto BC quanto o nível de Fermi de RP sejam simultaneamente mais elevados do que as da BC e o nível de Fermi do OP (Alli *et al.*, 2023).

Estudos demonstraram que, ao entrarem em contato, ocorre uma curvatura do nível de Fermi na interface entre RP e OP. Isso indica que o nível de Fermi do RP diminui gradualmente na interface, enquanto o do OP aumenta, permanecendo inalterado na região do bulk de ambos os semicondutores (Xu *et al.*, 2022).

Com a incidência de luz, os portadores de cargas são gerados em suas respectivas bandas. Os e^- formados na BC do OP, recombinam-se com os h^+ na BV do RP sob a influência do campo elétrico interno. Ao mesmo tempo, os e^- e h^+ mais energéticos, localizados na BC do RP e na BV do OP, respectivamente, participam ativamente das reações de redução e oxidação (Alli *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2024), como ilustrado na Figura 5-D.

Na fotorredução de CO_2 , a formação de heteroestruturas além de prolongar o tempo de vida das cargas fotogeradas, também aumenta os elétrons que podem participar da reação (Zuo; Su; Jiang, 2023).

Conforme apresentado, a formação de heteroestruturas é uma alternativa eficiente para prolongar o tempo de vida das cargas fotogeradas, resultando em um aumento significativo na velocidade das reações fotocatalíticas. Por esse motivo, diversos estudos têm explorado métodos de síntese de heteroestruturas contendo Nb_2O_5 , devido às suas propriedades fotocatalíticas promissoras.

Ücker *et al.*, (2022) formaram heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, nesse caso o precursor para o Nb_2O_5 foi o NbCl_5 . As amostras foram aplicadas na fotodegradação do corante rodamina B sob luz UV. Os resultados indicaram que a heteroestrutura apresentou maior eficiência na degradação do corante em relação aos materiais isolados.

Além dessa metodologia, a heteroestrutura de $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ também foi obtida por meio da estratégia de hidrólise e carregamento *in situ* de nanopartículas de nióbio ultrafinas na superfície do TiO_2 rutilo, usando o NbCl_5 como precursor. A heterojunção foi aplicada na fotodegradação

do α -feniletanol e na reforma fotocatalítica do metanol sob luz visível, a heterojunção apresentou melhor desempenho em ambos os sistemas em relação ao TiO_2 (Yan *et al.*, 2014).

Heterojunções de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ foram obtidas pelo método de precipitação química. Para isso ZnO , obtido após tratamento hidrotérmico, foi disperso em água, em seguida NaOH foi adicionado para ajustar o pH. Então NbCl_5 foi inserido no meio, variando a proporção molar de Nb_2O_5 em relação ao ZnO (0,5, 1, 2, 5 e 10 %). A mistura final foi submetida a secagem e calcinada a 400 °C por 2h. As amostras foram aplicadas na fotodegradação de fenol, sob luz visível, e a amostra na proporção de 2 % degradou o fenol por completo em 40 min, enquanto o ZnO puro degradou em torno de 50 % no mesmo período, mostrando que a modificação com Nb_2O_5 melhorou as propriedades do ZnO (Lam *et al.*, 2014).

Heteroestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$, obtidas pelo método oxidativo por peróxido, apresentaram desempenho superior na fotodegradação do corante RoB em relação ao Nb_2O_5 . Além disso, a heteroestrutura exibiu um potencial zeta mais negativo, favorecendo a adsorção de metais pesados, como o Mn^{2+} , com um desempenho 25 % superior ao material isolado. A modificação estrutural também melhorou a adsorção do corante azul de metileno (RODRIGUES *et al.*, 2021).

Ücker e colaboradores (2023), formaram heteroestruturas de $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ empregando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Para isso, eles utilizaram o NbCl_5 como precursor para o Nb_2O_5 , e o SiO_2 foi obtido a partir da calcinação da casca de arroz. As amostras foram aplicadas na descoloração dos corantes azul de metileno e rodamina B. As propriedades das amostras foram investigadas sob irradiação UV e na ausência de radiação. Os resultados indicaram que a formação da heteroestrutura melhorou tanto as propriedades fotocatalíticas quanto adsorptivas do novo material em relação ao SiO_2 .

Nesse contexto, os estudos analisados indicam que a formação de heteroestruturas é uma estratégia eficaz para potencializar as propriedades fotocatalíticas do Nb_2O_5 .

1.3.2. Dopagem

Outro obstáculo enfrentado nos processos fotocatalíticos é a energia de *band gap* necessária para ativar o material, já que grande parte dos materiais utilizados só é ativado na região do UV, que representa apenas 5 % da radiação solar (Mourão *et al.*, 2009), gerando um custo adicional ao processo.

Quando impurezas são introduzidas na estrutura do semicondutor, ocorre o processo conhecido por dopagem. Estas impurezas/dopantes podem ser elementos metálicos ou não-metálicos que se alojam na estrutura do semicondutor, de forma intersticial ou substitucional (Feltrin *et al.*, 2013). Dessa forma, quando incorporados na estrutura do semicondutor, estes dopantes deslocam a banda de absorção do material para comprimentos de onda maiores, promovendo maior atividade fotocatalítica, devido ao aumento do número de cargas fotogeradas (Mourão *et al.*, 2009).

Pelos motivos apresentados, muitos trabalhos visam dopar o Nb_2O_5 com elementos metálicos ou não-metálicos, com o objetivo de diminuir a energia de *band gap* para a região do visível, aumentando sua eficiência fotocatalítica. Além desse benefício, a dopagem também suprime a taxa de recombinação de cargas, aumentando a disponibilidade de cargas para realizar reações fotocatalíticas na superfície, além de ampliar a área superficial do material. Dessa forma, a dopagem se destaca como uma excelente técnica de modificação para superar desafios relacionados à baixa área superficial, baixa adsorção de luz e altas taxas de recombinação (Phoon *et al.*, 2022).

Rafael e colaboradores (2020) doparam Nb_2O_5 com Ti, pelo método de impregnação, usando o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como precursor para o Nb_2O_5 . Posteriormente, testaram na fotodegradação dos corantes azul de bromofenol e índigo carmim, sob luz UV-visível. Os materiais dopados demonstraram um melhor desempenho na degradação desses corantes, em relação ao Nb_2O_5 , já que a adição de 5 % em peso de TiO_2 possibilitou uma melhora expressiva.

Em outro trabalho, Nb_2O_5 foi dopado com Zn e sintetizado pelo método oxidativo por peróxido sob condições hidrotérmicas, utilizando o oxalato amoniacal de nióbio como precursor para o Nb_2O_5 e misturando nitrato de zinco, para obter 0,1 e 0,2 % em mol de zinco. Os resultados mostraram que a dopagem deslocou a energia de *band gap* do Nb_2O_5 para região do visível, permitindo a fotodegradação do corante rodamina B e ácido cafeico nessa região (Oliveira *et al.*, 2019).

Além disso, muitos trabalhos além de doparem o Nb_2O_5 também formaram heteroestruturas. Por exemplo, heteroestruturas entre o Nb_2O_5 e o TiO_2 foram obtidas pelo método de sulfatação, utilizando o Nb_2O_5 comercial como precursor, e posteriormente a heteroestrutura foi dopada com Pt por platinização, permitindo que a amostra fosse ativada sob luz visível na degradação do diclofenaco e cetoprofeno (Sacco *et al.*, 2020).

Em outro estudo, cobre e ferro foram incorporados ao Nb_2O_5 utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ como precursor, através do método de impregnação, após essa etapa, as amostras foram calcinadas a 400 ou 550 °C. As misturas dos materiais foram $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cu-Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. As amostras foram aplicadas na degradação do ácido salicílico sob luz UV. Os resultados fotocatalíticos mostraram que a heterojunção $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ calcinada a 400 °C teve o melhor desempenho em relação as demais combinações e temperaturas analisadas (Fuziki *et al.*, 2022).

1.3.3. Outros tipos de modificações

Como a modificação estrutural nem sempre é claramente especificada nos artigos, a seguir serão apresentados trabalhos que conseguiram alterar as propriedades do Nb_2O_5 . No entanto, esses estudos não determinaram se a modificação ocorreu pela formação de uma heteroestrutura, dopagem ou outro método.

Fotocatalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram obtidos pelo método de impregnação, sendo o Nb_2O_5 previamente obtido por precipitação, utilizando o oxalato amoniacal de nióbio como precursor. As amostras então foram aplicadas na fotodegradação do fenol e do corante azul de metileno, sob luz UV e visível (Ferraz *et al.*, 2020).

Orsetti *et al.*, (2021) sintetizaram $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ pelo método de oxidação eletrolítica por plasma (PEO) em uma solução eletrolítica contendo o sal oxalato amoniacal de nióbio e óxido de cério por 300, 450 e 600 s. Por meio da técnica de caracterização de espectroscopia de energia dispersiva, identificou-se a presença de ambos os óxidos nas amostras sintetizadas. As amostras foram testadas sob radiação UV na degradação do corante azul de metileno e do antidiabético metformina. As amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ apresentaram melhor desempenho na degradação de ambos os compostos orgânicos em relação ao TiO_2 também obtido pelo método PEO. Apenas 15 min de exposição à radiação UV a amostra obtida em 450 s já havia degradado 40 % do corante azul de metileno, enquanto o TiO_2 em torno de 10 %. Dessa forma, a metodologia empregada demonstrou ser eficaz na modificação das estruturas dos materiais, visando aprimorar suas propriedades fotocatalíticas.

Nb_2O_5 decorado com CuO foi obtido empregando o método solvotérmico, e utilizando Nb_2O_5 comercial e acetato de cobre como precursores para esses óxidos, respectivamente, sendo utilizado o álcool como solvente. As proporções molares de Cu foram variadas em relação ao Nb em 2,5; 5 e 10 %, e essas amostras foram aplicadas na fotorredução de CO_2 sob luz UV. O resultado indicou que a adição de CuO na estrutura do Nb_2O_5 aumentou a capacidade

de adsorver CO_2 , favorecendo a formação de CO e CH_4 , devido a eficiência na separação das cargas fotogeradas. Além disso, este estudo mostrou que a fotorredução de CO para H_3CCOOH é mais expressiva do que diretamente do CO_2 , sendo um aspecto considerável nesse tipo de estudo, para obter catalisadores mais eficientes (Nogueira *et al.*, 2020).

Um novo composto de aerogel de grafeno tridimensional Nb_2O_5 -g- C_3N_4 /rGA foi sintetizado de forma bem-sucedida por Xu *et al.*, (2020), por meio do método de calcinação. Previamente os materiais foram obtidos isoladamente, para isso Nb_2O_5 foi obtido através de um método hidrotérmico com amônia para obtenção de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e para obtenção de g- C_3N_4 , o precursor dicianodiamida foi calcinado, a heterojunção entre esses dois materiais também foi obtida por calcinação a 520°C por 4 h. Em seguida, o óxido de grafeno foi obtido pelo método de Hummer, então o óxido de grafeno e a heterojunção de Nb_2O_5 -g- C_3N_4 foram misturadas por ultrassonificação e os hidrogéis obtidos foram lavados e secos. Os resultados mostraram que a heterojunção apresentou propriedades adsorptivas em relação ao corante rodamina B, sendo que os materiais isolados não apresentam nenhuma capacidade adsorptiva frente esse corante. Além disso, após 40 min na ausência completa de radiação as amostras não adsorveram mais, indicando que o material saturou. Nessa etapa, as amostras foram expostas a radiação na faixa do visível, e os resultados indicaram que as amostras promoveram a fotodegradação do corante rodamina B. No entanto, o Nb_2O_5 isolado não exibiu nenhuma atividade, pois a sua energia de *band gap* está localizada na região do UV.

Fotocatalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foram sintetizados pelo método de deposição-precipitação, variando a proporção de Ag_3PO_4 em relação ao Nb_2O_5 . Para isso foi utilizado Nb_2O_5 comercial disperso em água, em seguida foi adicionado o sal AgNO_3 , e então 150 mL de Na_2HPO_4 foi adicionado, gota a gota sob agitação magnética constante. Por fim, o material obtido foi seco e macerado. Os testes para analisar as propriedades fotocatalíticas da junção foram realizados com o corante alaranjado de metila sob luz visível. O Nb_2O_5 não apresenta propriedades fotocatalíticas na região do visível, ao contrário do Ag_3PO_4 . Dessa forma, analisando a cinética de degradação, os autores perceberam que na proporção molar de 2:1 de $\text{Ag}:\text{Nb}$, o decaimento da concentração do corante foi mais rápido que nas demais proporções e em relação ao Ag_3PO_4 puro. Dessa forma, a metodologia se mostrou eficiente para melhorar as propriedades fotocatalíticas dos materiais isolados, frente a degradação do corante alaranjado de metila (Osman *et al.*, 2021).

Compósitos de Nb_2O_5 - MoS_2 -MO (Ghoury *et al.*, 2020) foram obtidos em duas etapas, ambos pelo método hidrotérmico, utilizando o Nb_2O_5 comercial, como precursor. A primeira

etapa consistiu na obtenção do compósito Nb₂O₅-MoS₂ (NM), em seguida, na segunda etapa, foi adicionado separadamente vários óxidos (TiO₂, ZnO, CdO, Cu₂O, NiO e MgO), promovendo a dopagem do compósito. Para analisar as propriedades fotocatalíticas dos materiais, estes foram aplicados na fotodegradação do corante alaranjado de metila sob luz solar. As amostras também foram avaliadas quanto a geração de H₂, e a amostra NM-TiO₂ gerou 8,1 mmol h⁻¹, 23 % a mais que a segunda melhor amostra NM-CdO e 7 vezes a mais que o compósito sem dopagem. Em relação a degradação do corante, a amostra NM-TiO₂ também apresentou o melhor desempenho em relação as outras amostras dopadas com óxidos e sem dopagem.

Nb₂O₅/SiO₂ mesoporosos foram sintetizados utilizando NbCl₅ como precursor para o Nb₂O₅, através do método sol-gel. A amostra foi aplicada na adsorção do corante violeta de metila, e a partir do isoterma de adsorção foi possível estimar que a amostra adsorveu 113 mg g⁻¹ pelo modelo de adsorção de Langmuir e 116 mg g⁻¹ pelo modelo de Liu. Dessa forma, a metodologia utilizada foi satisfatória para obtenção desse material, que possui propriedades adsorptivas interessantes (Umpierres *et al.*, 2017).

Além dos materiais já mencionados, Ücker *et al.*, (2023) desenvolveram um material novo utilizando esponjas vegetais como suporte para a impregnação de Nb₂O₅. Para isso, foi empregado o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, utilizando o oxalato amoniacal de nióbio como precursor para o Nb₂O₅. O estudo investigou diferentes condições de tempo e temperatura para otimizar o desempenho fotocatalítico do material. Os materiais desenvolvidos apresentaram desempenho superior à esponja vegetal sem fotocatalisador na descoloração do corante rodamina B. Além disso, a utilização do suporte fotocatalítico favoreceu maior contato entre o corante e o material, em relação ao uso de pós suspensos. Outro destaque foi a facilidade de reutilização do material, que manteve um desempenho constante ao longo dos quatro ciclos testados.

No Quadro 1 são apresentados materiais que foram utilizados para modificar o Nb₂O₅ visando aplicá-los em processos fotocatalíticos ou/e adsorptivos, além dos poluentes que foram estudados. Analisando os poluentes estudados, nota-se que as modificações permitiram que os compósitos de Nb₂O₅ pudessem ser aplicados em uma variedade de compostos.

Quadro 1 – Nb₂O₅ modificado com outros materiais encontrados na literatura para aplicações fotocatalíticas ou/e adsorptivas.

Material	Tipo de modificação	Precursor Nb ₂ O ₅	Poluente	Referência
Nb ₂ O ₅ /ZnO	Heterojunção	NbCl ₅	Fenol	(Lam <i>et al.</i> , 2014)
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	Heterojunção	NbCl ₅	α -feniletanol e metanol	(Yan <i>et al.</i> , 2014)
g-C ₃ N ₄ /Nb ₂ O ₅	Heteroestrutura	Oxalato amoniaco de nióbio	Rodamina B e azul de metileno	(Carvalho <i>et al.</i> , 2017)
g-C ₃ N ₄ /Nb ₂ O ₅	Heteroestrutura	Oxalato amoniaco de nióbio	Rodamina B e amilorida	(Da Silva <i>et al.</i> , 2017)
Zn/Nb ₂ O ₅	Dopagem	Oxalato amoniaco de nióbio	Rodamina B e ácido cafeico	(Oliveira <i>et al.</i> , 2019)
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	Dopagem	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	Azul bromofenol e índigo carmin	(Rafael; Noronha; Gaspar, 2020)
CeO ₂ /Nb ₂ O ₅	-	Oxalato amoniaco de nióbio	Azul de metileno e fenol	(Ferraz <i>et al.</i> , 2020)
CuO/Nb ₂ O ₅	Decoração	Nb ₂ O ₅ comercial	Fotorredução de CO ₂	(Nogueira <i>et al.</i> , 2020)
Pt-TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	Heterojunção	Nb ₂ O ₅ comercial	Diclofenaco e cetoprofeno	(Sacco <i>et al.</i> , 2020)
Nb ₂ O ₅ -g-C ₃ N ₄ /rGA	Heterojunção	Nb ₂ O ₅ comercial	Rodamina B	(Xu <i>et al.</i> , 2020)
Nb ₂ O ₅ /Ag ₃ PO ₄	-	Nb ₂ O ₅ comercial	Alaranjado de metila	(Osman <i>et al.</i> , 2021)
CeO ₂ /Nb ₂ O ₅	-	Oxalato amoniaco de nióbio	Azul de metileno e metformina	(Orsetti <i>et al.</i> , 2021)
SnO ₂ /Nb ₂ O ₅	Heteroestrutura	Oxalato amoniaco de nióbio	Rodamina B, azul de metileno, amilorida, Mn ²⁺ , fotorredução de CO ₂	(Rodrigues <i>et al.</i> , 2021)
TiO ₂ /Nb ₂ O ₅	Heteroestrutura	NbCl ₅	Rodamina B	(Ücker <i>et al.</i> , 2022)
Fe-Cu/Nb ₂ O ₅	-	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	Ácido salicílico	(Fuziki <i>et al.</i> , 2022)
SiO ₂ /Nb ₂ O ₅	Heteroestrutura	NbCl ₅	Azul de metileno e rodamina B	(Ücker <i>et al.</i> , 2023b)
ZnFe ₂ O ₄ /ZnO/Nb ₂ O ₅	Heterojunção	Nb ₂ O ₅ comercial	Violeta de metila	(Gurushantha <i>et al.</i> , 2024)
CuO/Nb ₂ O ₅	Heterojunção	Oxalato de niobato (V) de amônio hidratado	Fotorredução de CO ₂	(Silva <i>et al.</i> , 2024)
Ag/Nb ₂ O ₅	Heterojunção	Oxalato de niobato de amônio hidratado	Rodamina B	(Hu <i>et al.</i> , 2024)

Fonte: elaborada pela autora.

Dessa forma, como relatado nas últimas seções, modificações na estrutura do Nb₂O₅ são recorrentes na literatura, devido as possibilidades de melhoras em suas propriedades. Por isso, este trabalho focou na modificação de Nb₂O₅ com V₂O₅, pois além da lacuna desse material na

literatura, o V_2O_5 apresenta energia de *band gap* em torno de $\sim 2,4 - 2,8$ eV, ou seja, ele absorve na região do visível e apresenta propriedades fotocatalíticas significativas (Abdullah *et al.*, 2021). Além disso, TiO_2 (que possui estrutura de bandas semelhante ao Nb_2O_5) foi modificado com V_2O_5 via eletrofiação de forma que o novo material foi aplicado na fotodegradação do corante rodamina B, sob luz visível, sendo mais eficiente do que nanofibras de TiO_2 (Wang, Yuan *et al.*, 2012). Além do TiO_2 , também foi sintetizado com $g-C_3N_4$, pelo método “one-pot”, melhorando suas propriedades fotocatalíticas na degradação do corante rodamina B (Liu *et al.*, 2015), dentre outros materiais.

Outro material propício a ser utilizado na modificação do Nb_2O_5 é o WO_3 , sendo um semicondutor do tipo n com energia de *band gap* em torno de 2,4-2,8 eV. Além disso, apresenta as propriedades físico-químicas adequadas para processos fotocatalíticos, como demonstrado na degradação do corante azul de metileno sob luz visível, utilizando o método de coprecipitação química (Azmat *et al.*, 2018).

Além disso, heteroestruturas de TiO_2/WO_3 foram obtidas pelo método oxidativo por peróxido com tratamento hidrotérmico, melhorando suas propriedades fotocatalíticas frente a degradação do corante rodamina B (De Castro; Avansi; Ribeiro, 2014). Considerando que essa mesma metodologia foi empregada neste trabalho para a síntese de Nb_2O_5 , a obtenção simultânea desses dois materiais por meio desse processo se mostra como uma abordagem promissora.

Outro ponto a ser evidenciado é a falta de trabalhos contendo os dois materiais para as aplicações aqui apresentadas, já que há trabalhos com outras aplicações, como a fabricação de sensores de Nb_2O_5 dopado com WO_3 para determinação de substâncias tóxicas no monitoramento de gás combustível (Yu *et al.*, 2016). Além disso, nanofilmes de Nb_2O_5 dopados com WO_3 já foram fabricados, porém apenas estudos relacionados as suas propriedades físico-químicas foram conduzidos (Melo *et al.*, 2003).

Com base em tudo o que foi discutido anteriormente, o objetivo deste trabalho foi modificar a estrutura do Nb_2O_5 por meio da incorporação de V_2O_5 e WO_3 , visando sua aplicação em processos fotocatalíticos e/ou adsorptivos. Para isso, foi empregado o método oxidativo por peróxido de hidrogênio, seguido de tratamento hidrotérmico, conforme será detalhado nas seções seguintes.

2. MODIFICAÇÃO DO Nb₂O₅ POR VANÁDIO

2.1. Análise do Oxalato Amoniacal de Nióbio

Nesse trabalho foi utilizado o oxalato amoniacal de nióbio (OAN) fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) como precursor para obtenção de Nb₂O₅. No entanto, ao longo do tempo, observou-se que a amostra havia mudado suas características aparentes, sendo possível observar um enrijecimento.

Por esse motivo, este capítulo foi dividido em duas partes. Embora ambas tratem do mesmo tipo de modificação estrutural com V₂O₅, a primeira parte refere-se ao uso do OAN proveniente de 2017, enquanto a segunda parte aborda o material do lote de 2022. As diferenças entre esses dois lotes serão discutidas a seguir.

Para analisar se os precursores eram homogêneos, amostras de um mesmo lote foram calcinadas, visto que o Nb₂O₅ pode ser obtido através desse precursor por meio da sua decomposição. Para isso, partes diferentes da amostra foram calcinadas a 600 °C por 12 h no forno mufla (Labor model SP1200) em uma taxa de 10 °C min⁻¹. As condições de temperatura e tempo foram definidas com o objetivo de assegurar a completa conversão para Nb₂O₅.

As massas iniciais e finais foram medidas para quantificar a quantidade de Nb₂O₅ que haveria em cada região da amostra, partindo de um mesmo lote. No entanto, para regiões diferentes da amostra, obteve-se massas finais diferentes. Portanto, concluiu-se que a amostra não era homogênea. Este lote é datado de 2017, e será identificado como P1. Posteriormente, foi adquirido outro lote, datado de 2022. Nesse caso, também foi realizado o mesmo teste em regiões diferentes da amostra, porém esta amostra se mostrou mais homogênea, e foi identificada como P2. As massas iniciais e finais são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Massas iniciais e finais para os precursores P1 e P2 após serem calcinados.

Amostra	Cadinho 1			Cadinho 2		
	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Proporção Nb ₂ O ₅ (%)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Proporção Nb ₂ O ₅ (%)
P1	0,3438	0,1050	31	0,3147	0,1538	49
P2	0,2112	0,0464	22	0,2117	0,0482	23

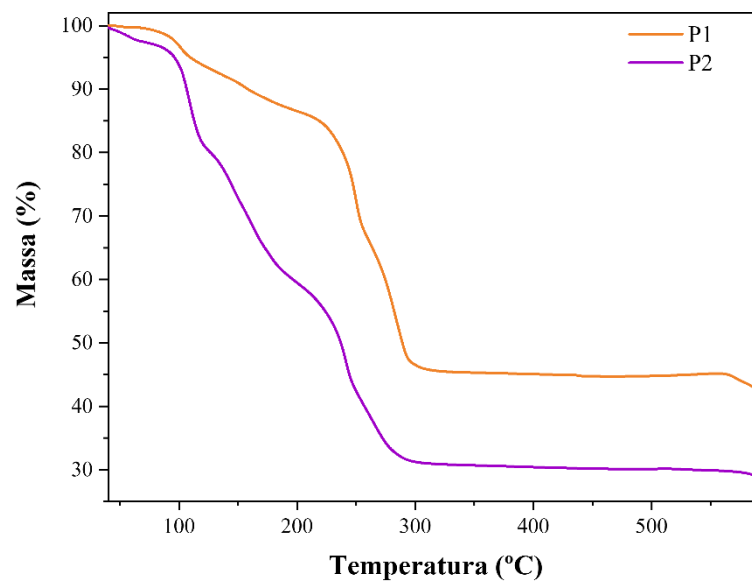
Fonte: elaborada pela autora.

Para validar esse estudo, foram realizadas análises termogravimétricas (TG), conforme apresentado na Figura 6. Os resultados indicaram que a massa final em % após o tratamento

térmico a aproximadamente 600 °C foi de 42,4 % para a amostra P1 e 28,6 % para a amostra P2.

Além de confirmar os testes realizados anteriormente, esses resultados reforçam que a amostra P1 possui um teor mais elevado de Nb₂O₅ em comparação à amostra P2. Isso sugere que os materiais obtidos por meio da modificação do Nb₂O₅ podem apresentar diferenças estruturais quando o precursor é variado.

Figura 6 – Curvas de TG referentes as amostras P1 e P2.



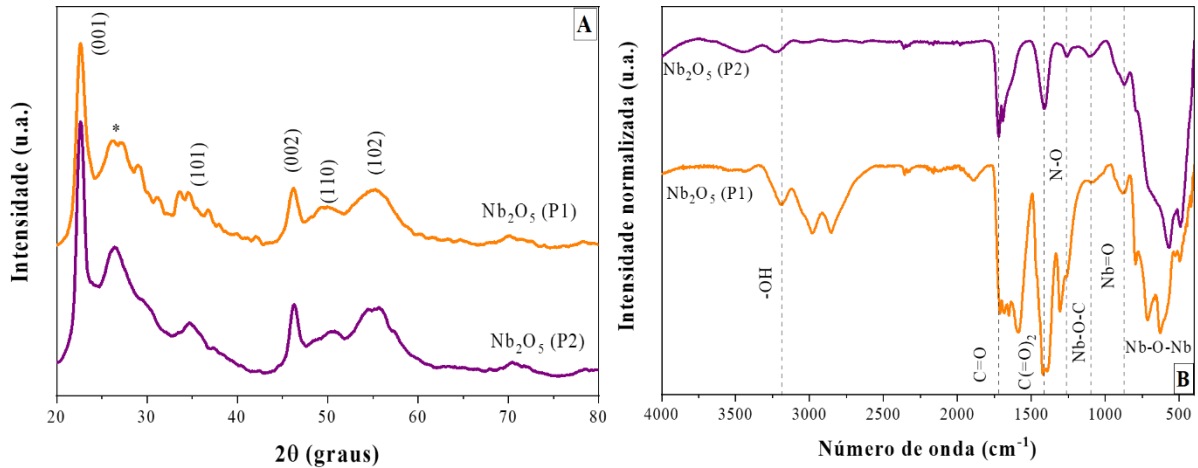
Fonte: elaborada pela autora.

Além desse estudo, foram realizadas comparações entre os Nb₂O₅ obtidos pela mesma metodologia e sob as mesmas condições de síntese, com o objetivo de demonstrar que, embora a formação de Nb₂O₅ ocorresse independentemente do precursor utilizado, suas propriedades apresentavam diferenças significativas.

Nos gráficos da Figura 7 são apresentados os difratogramas de raios X e os espectros de infravermelho para o Nb₂O₅ obtidos usando o precursor P1 e P2 pelo método hidrotérmico. Dessa forma, a fase encontrada através do DRX para ambas as amostras foi a ortorrômbica de acordo com o JCPDS, nº 27-1003 (Ko; Weissman, 1990). A diferença está na quantidade de planos na amostra obtida pelo precursor P1, indicando possíveis impurezas nessa amostra.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier comprovam a quantidade de impurezas, resíduos da síntese na amostra (Lopes, 2013), devido a maior quantidade de bandas, próximas as ligações C=O, C(=O)₂ e N-O.

Figura 7 – Difratogramas de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para amostras de Nb₂O₅ obtidas por dois precursores distintos (P1 e P2).



Fonte: elaborada pela autora.

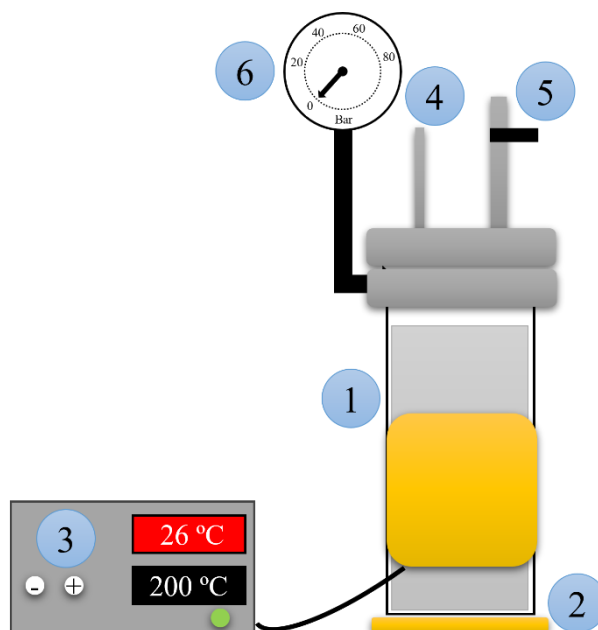
Dessa forma, embora o Capítulo 2 seja sobre o mesmo tipo de modificação (Nb₂O₅/V₂O₅), na Seção 2.1. utilizou-se a amostra P1 como precursor, enquanto na Seção 2.2 a amostra P2. No Capítulo 3, onde consta os dados sobre a heterojunção de Nb₂O₅/WO₃ também foi utilizado a amostra P2.

2.2. P1 como precursor

2.2.1. Metodologia

Para obtenção do Nb₂O₅, foi utilizado a metodologia empregada por Leite *et al.*, (2006). Dessa forma, foi utilizado 4,8 g do precursor P1, oxalato amoniacal de nióbio (OAN – NH₄[NbO(C₂O₄)₂]_nH₂O, cedido pela CBMM). Como esse material não dissolvia completamente em água, foi disperso sob agitação constante durante 30 min. Em seguida, foi adicionado 9,6 mL de H₂O₂ (Dinâmica – 35 %), e o volume completado com água destilada até 110 mL. Então, a solução amarelada foi levada para o reator de aço, esquematizado na Figura 8 e tratado durante 24 h a 150 °C. A amostra foi identificada como Nb01.

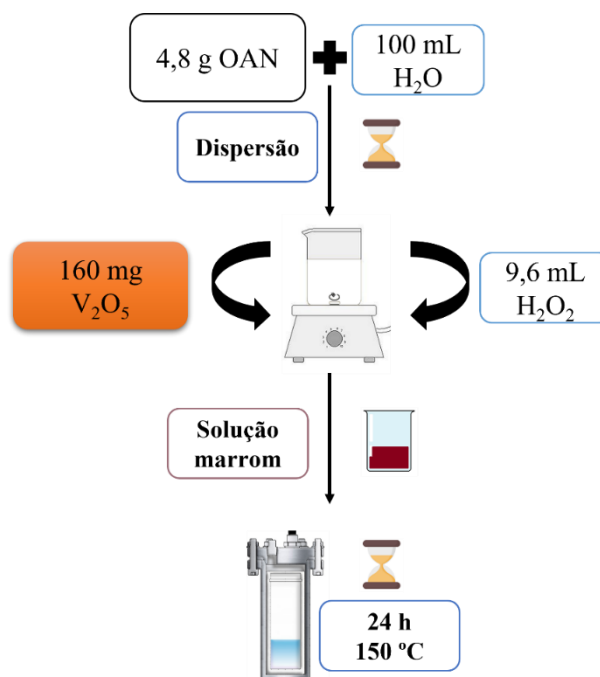
Figura 8 – Esquematização do reator usado nas sínteses hidrotérmicas. (1) Reator de aço inox com uma cápsula interna de polietrafluoretileno. (2) Sistema de aquecimento externo, com uma resistência em coleira. (3) Controlador de potência. (4) Termopar. (5) Válvula de segurança. (6) Manômetro.



Fonte: elaborada pela autora.

A modificação do Nb_2O_5 pelo V_2O_5 foi realizada através da adição de V_2O_5 (Synth – 98 %) na síntese do Nb_2O_5 , previamente descrita, na proporção mássica de 1:30 de V_2O_5 :OAN, nas mesmas condições do material isolado (24 h e 150 °C). Importante ressaltar que, o precursor do V_2O_5 dissolve em H_2O_2 , e após a sua adição na solução, até então amarela, ficou marrom. A síntese foi esquematizada na Figura 9, e a amostra foi identificada como NbV01.

Figura 9 – Esquemática da síntese de Nb_2O_5 modificado por vanádio.



Fonte: elaborada pela autora

2.2.2. Técnicas de caracterização

Para compreender as propriedades adsorptivas e fotocatalíticas de um material é necessário analisar as suas propriedades em relação a estrutura, morfologia, composição química e propriedades superficiais. Para obter esses resultados, as amostras sintetizadas foram caracterizadas, de acordo com as técnicas apresentadas a seguir.

2.2.2.1. Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica não destrutiva, rápida e permite a realização de análises qualitativas e quantitativas, sendo possível analisar misturas puras e multicomponentes, exigindo preparação mínima da amostra. Ao incidir um feixe de raios X sobre uma amostra cristalina, forma-se um padrão de difração característico, diretamente relacionado às suas propriedades físico-químicas.

Essa técnica possibilita a identificação da estrutura cristalina, o grau de cristalinidade, o tamanho do cristalito, a fase cristalina, possíveis transições estruturais e a proporção quantitativa dos componentes presentes. Os padrões de difração de raios X são análogos a uma “impressão digital” do material, permitindo a identificação precisa das fases cristalinas ao serem comparados com bancos de dados como o Joint Committee on Powder Diffraction

Standards (JCPDS). Devido à sua ampla aplicabilidade, a difratometria de raios X é amplamente utilizada em diversas áreas, como: forense, nanomateriais, catálise e materiais geoquímicos (Khan *et al.*, 2020).

Para este trabalho, essa técnica se torna importante, pois permite analisar as fases cristalinas das amostras, já que interferem nas propriedades fotocatalíticas do material, tendo preferência para algumas fases em relação a outras, de acordo com o material analisado. Além disso, é importante também para o estudo de heterojunções, visando identificar ambos os óxidos na amostra.

Para isso, as amostras foram caracterizadas usando o difratômetro XRD-6000 Shimadzu, com radiação Cu K α , operando com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e faixa angular de varredura de 20 – 70 ° (intervalo de 2 θ). O equipamento pode ser encontrado na Embrapa Instrumentação em São Carlos/SP.

2.2.2.2. Espectroscopia Raman

Ao incidir radiação sobre um corpo pode ocorrer transições entre seus estados energéticos, o tipo de transição eletrônica dependerá do comprimento de onda da energia incidente. As transições vibracionais podem ser estudadas pela espectroscopia de infravermelho, de espalhamento de nêutrons ou Raman.

No último caso, também conhecido por espectroscopia de espalhamento Raman, o efeito característico, chamado de Raman pelo físico Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, consiste em uma alteração na frequência da radiação incidente, devido ao seu espalhamento causado pelas moléculas ou estruturas cristalinas do material. Esse espalhamento ocorre a partir da interação das moléculas com uma luz monocromática eletromagnética. Nessa interação os fótons incidentes excitam a molécula que está inicialmente em um estado vibracional do estado eletrônico fundamental para um estado intermediário virtual. O espalhamento pode ser elástico, quando ocorre conservação de energia, já que a energia do fóton após interagir com a matéria é igual a inicial, ou poder ser inelástico (efeito Raman) que ocorre quando a molécula ao retornar ao estado fundamental adquire um nível energético maior ou menor comparado ao inicial (Santos *et al.*, 2019). Esta técnica é amplamente utilizada devido a precisão dos resultados, permitindo identificar diversos materiais, sendo complementar as informações obtidas pelo DRX.

Para realizar essas análises foi utilizado o 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} . O equipamento pode ser encontrado na UFSCar – campus São Carlos/SP.

2.2.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi a primeira técnica espectroscópica estrutural, sendo um método analítico para analisar a estrutura de ligação dos átomos, isso é possível devido à interação da matéria com a radiação infravermelha. Quando a substância absorve a energia, as moléculas começam a vibrar, gerando frequências que são medidas pelo equipamento. Esta técnica fornece a identificação e caracterização das estruturas químicas de forma rápida. Além disso, é um método não destrutivo e em tempo real, permitindo a identificação de materiais desconhecidos (análise qualitativa) e a sua concentração (análise quantitativa). A técnica possibilita analisar substâncias orgânicas, na fase sólida, líquida e gasosa (Țucureanu; Matei; Avram, 2016).

Nessa análise, foi utilizada exclusivamente a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), a qual é essencial para investigar as estruturas moleculares presentes na superfície das amostras. Para esse trabalho especificamente, há moléculas que são resíduos da síntese, devido ao precursor usado, sendo importante identificá-las. Além disso, a presença dos grupos OH e H₂O adsorvidos na superfície podem favorecer as propriedades fotocatalíticas do material. O espectrofotômetro Bruker VERTEX 70 foi utilizado e os espectros foram obtidos após 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. O equipamento pode ser encontrado na Embrapa – Instrumentação em São Carlos/SP.

2.2.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) analisa a interação da luz com materiais no estado sólido, líquido ou gasoso, possibilitando a correlação entre o comprimento de onda da luz incidente e a porcentagem de refletância do material. Dessa forma, quando os fótons interagem com um material, alguns são refletidos nas superfícies dos grãos, outros atravessam e alguns são absorvidos. Os fótons refletidos na superfície ou refratados através de uma partícula são denominados fótons espalhados. Esses fótons podem interagir com outro grão ou

serem direcionados para fora da superfície, tornando-se passíveis de detecção e medição (Jose *et al.*, 2019).

Essa técnica permite obter informações sobre a composição química do material a partir da luz refletida, devido a variedade de processos de absorção e sua dependência do comprimento de onda. Átomos e íons isolados apresentam estados de energia discretos, e a absorção de fótons de um comprimento de onda específico resulta em uma transição para um nível de energia superior (Jose *et al.*, 2019).

Em materiais sólidos, os elétrons podem ser compartilhados entre átomos individuais, e seus níveis de energia podem se distribuir ao longo de uma faixa de valores, formando as chamadas “bandas de energia”. Contudo, os elétrons fortemente ligados ainda mantêm estados de energia quantizados (Jose *et al.*, 2019).

Para investigar as propriedades ópticas das amostras estudadas, foi empregada a técnica de DRS. Essa técnica é fundamental, quando se estuda materiais que possuem propriedades fotocatalíticas, visto que é possível estimar a energia de *band gap* das amostras. Além disso, modificações estruturais no material, como dopagem, promovem o deslocamento da faixa de absorção do material, que pode ser identificado através dessa técnica.

A energia de *band gap* foi estimada aplicando a refletância obtida através do DRS na função de Kubelka-Munk ($F(R)$), apresentada na Equação 1 (Norouzzadeh *et al.*, 2020).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo S e K os coeficientes de espalhamento e absorção de Kubelka-Munk, respectivamente, e R representa a refletância da amostra. De acordo com a Equação 2, a função Kubelka-Munk pode ser aproximada pelo coeficiente de absorção.

$$K = 2\alpha = S \cdot F(R) \quad \text{Equação 2}$$

Dessa forma, a energia de *band gap* (E_g) pode ser estimada por meio da relação de Tauc (Equação 3), conforme apresentado na Equação 4.

$$(\alpha h\nu)^n \propto (h\nu - E_g) \quad \text{Equação 3}$$

$$[F(R)h\nu]^n = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 4}$$

Sendo $h\nu$ a energia incidente do fóton; B é uma constante; e n é igual a 2 para transições diretas ou $\frac{1}{2}$ para transições indiretas. A extrapolação da linha reta do gráfico de $(F(R)h\nu)^n$ versus $h\nu$ até $F(R) = 0$, permite estimar a energia de *band gap* (Nandi; Das, 2020).

Os espectros de refletância difusa foram obtidos através do equipamento Shimadzu UV-2600, que está disponível na Embrapa – Instrumentação, São Carlos/SP.

2.2.2.5. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente utilizada, devido informações que podem ser obtidas, visto que proporciona aumentos de até 300 000 vezes. As imagens são obtidas através da incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, no vácuo. Essa incidência promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos. Além disso, pode ocorrer a emissão de raios X característicos (Duarte *et al.*, 2003).

As imagens são formadas pela contagem dos elétrons secundários e retroespalhados, sendo que os elétrons secundários fornecem detalhes sobre a superfície ionizada, a resolução obtida corresponde ao feixe de elétrons incidentes. Já os elétrons retroespalhados demonstram as diferenças composicionais na região ionizada (Duarte *et al.*, 2003).

Além dessas informações, ainda é possível acoplar ao equipamento o sistema de dispersão de energia (EDS – do inglês *Energy Dispersive System*), que permite obter informações qualitativas sobre a composição da amostra, devido a emissão dos raios X característicos. Entre as vantagens da técnica, o mapa químico permite analisar a distribuição dos elementos presentes na amostra. Dessa forma, o MEV-EDS se torna uma técnica interessante, devido a facilidade e rapidez na preparação das amostras (Duarte *et al.*, 2003).

A importância de análises de MEV-EDS para esse trabalho, consiste na possibilidade de compreender as diferenças morfológicas entre as amostras estudadas. Além disso, a composição e distribuição dos elementos presentes é essencial para o estudo de heterojunções. Para isso foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JSM-6510 marca JEOL com

EDS modelo 6742A e voltagem de 20 kV, disponibilizado pela Embrapa – Instrumentação de São Carlos/SP.

2.2.2.6. Termogravimetria (TG)

A técnica de termogravimetria (TG) baseia-se na medição das variações de massa da amostra em função de diferentes fatores, como tempo, temperatura, pressão e composição do gás. É amplamente utilizada para caracterizar nanopartículas, determinando suas temperaturas de degradação, resíduos de solventes, teor de umidade, quantidade de componentes orgânicos e inorgânicos, além de identificar seus pontos de decomposição (Rahman *et al.*, 2020).

Neste estudo, a análise termogravimétrica foi importante para analisar o precursor oxalato amoniacal de nióbio, visto que, amostras de lotes diferentes apresentaram variações no teor de Nb₂O₅. As análises foram conduzidas em um analisador termogravimétrico Discovery SDT 650 (TA Instruments), sob atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 39 a 600 °C. O equipamento está disponível na Embrapa – Instrumentação de São Carlos/SP.

2.2.2.7. Fisissorção-dessorção de N₂

A área superficial específica (SSA) de um material é um parâmetro essencial na investigação de suas propriedades fotocatalíticas e adsorptivas, pois uma maior SSA sugere em uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para reagir com compostos orgânicos, favorecendo a adsorção e/ou degradação desses poluentes.

Para determinar a SSA, geralmente emprega-se a adsorção física de gases, como argônio, criptônio ou nitrogênio na superfície da amostra em temperaturas criogênicas. A quantidade de gás adsorvido pode ser mensurada por métodos volumétricos, gravimétricos ou de fluxo. O volume de gás adsorvido em monocamada sobre a superfície das partículas é calculado por meio da equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller), permitindo a estimativa da área superficial específica com base no volume molar do gás e na área média ocupada por cada molécula adsorvida (Amador; Martin De Juan, 2016).

Para determinar a área superficial específica das amostras, foram conduzidas isotermas de fisissorção de nitrogênio com o analisador ASAP-2020 (Micromeritics) a 77 K. Antes da análise, as amostras foram desgaseificadas por aquecimento a 70 °C sob vácuo, até atingirem

uma pressão inferior a 20 mmHg. Os dados obtidos foram posteriormente ajustados ao modelo matemático de BET para a determinação da área superficial específica. O equipamento que possibilitou essa análise está disponível na Embrapa – Instrumentação de São Carlos/SP.

2.2.2.8. Potencial Zeta

O potencial zeta é uma medida das cargas superficiais de uma amostra, obtida a partir da interação das partículas em meio aquoso. Esse fenômeno ocorre devido à eletroforese, na qual as partículas suspensas no meio se deslocam sob a influência de um campo elétrico. Assim, a intensidade da velocidade com que essas partículas migram para os eletrodos do equipamento está diretamente relacionada ao campo elétrico aplicado e ao potencial zeta da amostra (Evaristo; Almeida; Capuzzo, 2021).

A análise do potencial zeta é importante para este estudo, pois a carga superficial das partículas pode influenciar interações eletrostáticas, impactando diretamente o desempenho das amostras nas aplicações propostas.

As medições pontuais do potencial Zeta foram realizadas utilizando o equipamento Malvern® modelo Zetasizer Nano-ZS, a temperatura ambiente. Para as análises foram preparadas suspensões aquosas na concentração de 1 g L^{-1} de amostra em água deionizada, e as medidas foram realizadas em pH 7. O equipamento utilizado para essa análise está disponível na Embrapa – Instrumentação, São Carlos/SP.

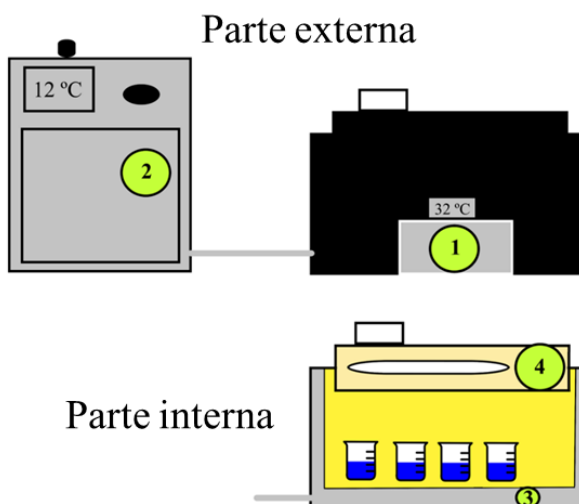
2.2.3. Aplicações

As amostras foram aplicadas em dois processos: na fotodegradação de corantes e fármacos no meio aquoso e na fotorredução de CO_2 . As abordagens metodológicas utilizadas neste estudo são descritas a seguir.

2.2.3.1. Teste fotocatalítico

As propriedades fotocatalíticas dos materiais sintetizados foram estudadas utilizando o fotoreator esquematizado na Figura 10. Os compostos orgânicos estudados, foram os corantes Rodamina B (RoB) e Azul de Metileno (AM), além do fármaco Amilorida (AML). Esses compostos são moléculas modelo recorrentes na literatura, por isso foram escolhidas para este estudo (González-Suárez *et al.*, 2024; Souza *et al.*, 2024; Yavuz; Yavuz; Ozdokur, 2024).

Figura 10 – Esquemática do fotoreator. Os itens estão identificados em 1) cooler; 2) banho termostático (FISATOM®); 3) paredes onde estão as serpentinas para circulação de água; 4) tampa onde estão as seis lâmpadas germicidas UVC – 15 W (Osram) com intensidade máxima em 254 nm.



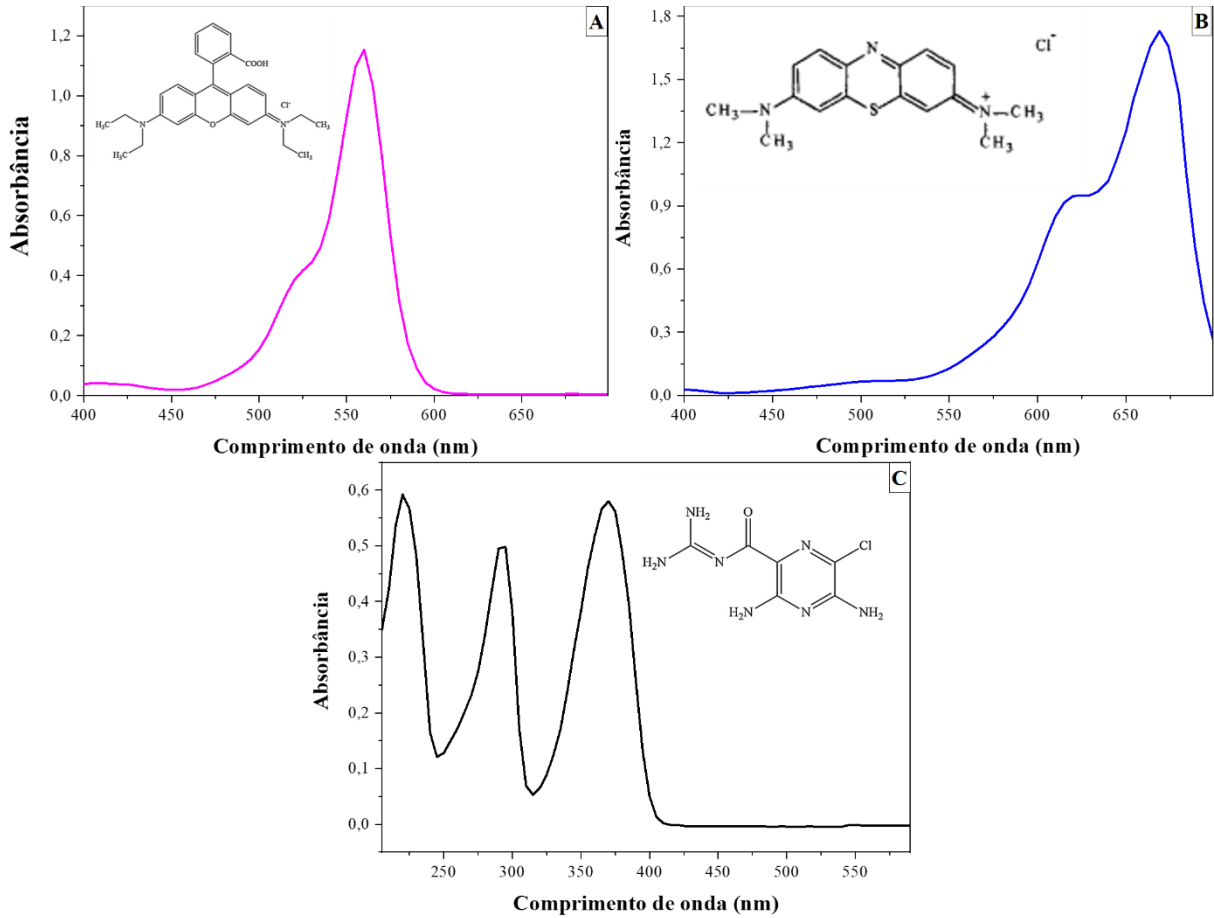
Fonte: elaborada pela autora.

Para os testes foi utilizado 5 mg de amostra e 20 mL de volume de corante na concentração de 5 e 10 mg L⁻¹ para os corantes RoB e AM, respectivamente. Em relação ao fármaco AML, foi utilizado 10 mg de amostra em 20 mL e na concentração de AML de 10 mg L⁻¹. As amostras ficaram na ausência de radiação por 30 min, antes do teste iniciar para o equilíbrio adsorção-dessorção.

Os espectros de absorção e as estruturas químicas dos compostos utilizados são apresentados na Figura 11, absorvendo nos comprimentos 554 nm para a RoB e 664 para o AM. No caso da AML, que apresenta absorção em três diferentes comprimentos de onda, foi escolhido o 370 nm para análise. Essa escolha se deve ao fato de que, nesse comprimento, o decaimento da concentração pôde ser avaliado de forma mais clara e precisa.

A absorbância foi medida utilizando o espectrofotômetro FEMTO 600 S para os corantes. Já para a AML foi utilizado o FEMTO 800XI, pois este equipamento permite realizar varreduras em intervalos de comprimentos de onda pré-definidos, característica importante quando a solução absorve em diferentes comprimentos de onda. O decaimento percentual da concentração do composto foi calculado pela Lei de Lambert-Beer e apresentados na forma de gráficos do decaimento pelo tempo de exposição à radiação UV.

Figura 11 – Espectros de absorvância obtidos através do espectrofotômetro FENTO 800 XI, e estruturas química dos corantes A) RoB e B) AM e do fármaco C) AML.



Fonte: adaptada de A) e C) Da Silva *et al.*, (2017); B) Donaldson *et al.*, (2002).

Para estimar a ordem da fotoatividade, assumiu-se que a reação segue uma cinética de primeira ordem, pois é esperado que seu comportamento seja influenciado tanto pela quantidade de sítios ativos quanto pela concentração do corante. No entanto, como o número de sítios ácidos ativos na superfície do catalisador é constante, a degradação do corante torna-se dependente apenas de sua concentração. Dessa forma, a taxa de reação é descrita na Equação 5 (Da Silva *et al.*, 2017). Sendo C e C_0 as concentrações final e inicial (mg L^{-1}), k_c a constante de velocidade (min^{-1}) e t o tempo (min).

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_c \times t$$

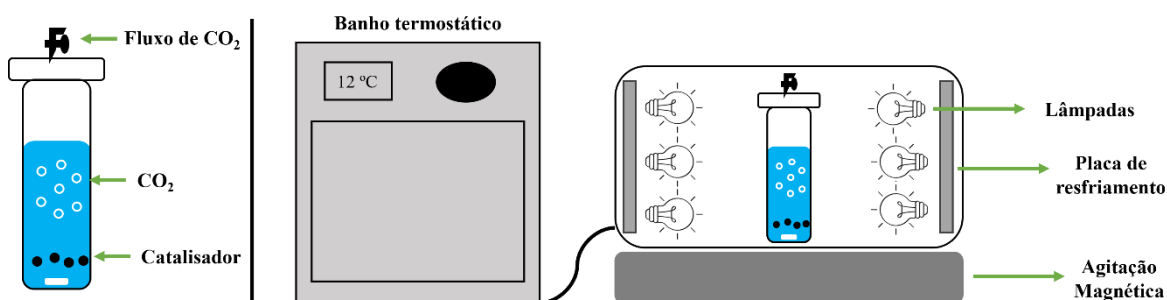
Equação 5

Para analisar o mecanismo de fotodegradação dos corantes, foram utilizados sequestrantes, entre eles, iodeto de potássio (KI, Vetec) e álcool terciário butílico (ATB – $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$, Êxodo Científica). O KI é utilizado para determinar se o mecanismo principal consiste na degradação direta do corante através do h^+ formado na BV, pois os íons iodeto (I^-) são espécies doadoras de elétrons. Já o ATB é capaz de capturar o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), formado após a interação de compostos na superfície do fotocatalisador, como H_2O e OH adsorvidos, com o h^+ formado na BV, ou seja, através de um mecanismo indireto de degradação (Neto *et al.*, 2021). Para ambos os sequestrantes foi utilizado a concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em relação ao volume de corante.

2.2.3.2. Teste de fotorredução de CO_2

Para os testes de fotorredução de CO_2 foi utilizado a massa de 50 mg de fotocatalisador, adicionado em um reator de quartzo e 100 mL de água ultrapura. Em seguida foi borbulhado gás CO_2 durante 15 min dentro do reator, para que o CO_2 fosse dissolvido na água, favorecendo a interação com o fotocatalisador. Após esse tempo, o reator foi vedado e colocado em um fotoreator (diferente do usado para os testes fotocatalíticos, já que este é adaptado para acoplar o reator de quartzo), com agitação magnética constante, e lâmpadas UVC 5 W (Philips) com comprimento de onda máximo em 254 nm, como esquematizado na Figura 12. O teste foi realizado durante 5 h ininterruptas e ao final, com o auxílio de uma seringa, aproximadamente 300 μL dos produtos gasosos formados foram coletados e quantificadas utilizando a técnica de cromatografia gasosa. Para isso, foi utilizado o cromatógrafo gasoso Agilent 8860 GC System.

Figura 12 – Representação esquemática do reator utilizado para os testes de fotorredução de CO_2 .

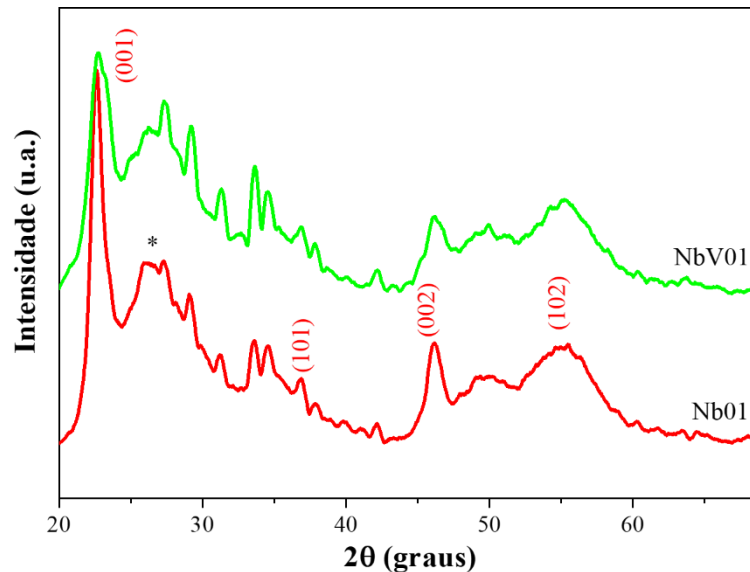


Fonte: elaborado pela autora.

2.2.4. Resultados

As amostras sintetizadas foram caracterizadas, a fim de analisar suas propriedades e corroborar aos resultados obtidos nos testes fotocatalíticos. No gráfico da Figura 13 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas.

Figura 13 – Difratogramas de raios X para as amostras Nb01 e NbV01.



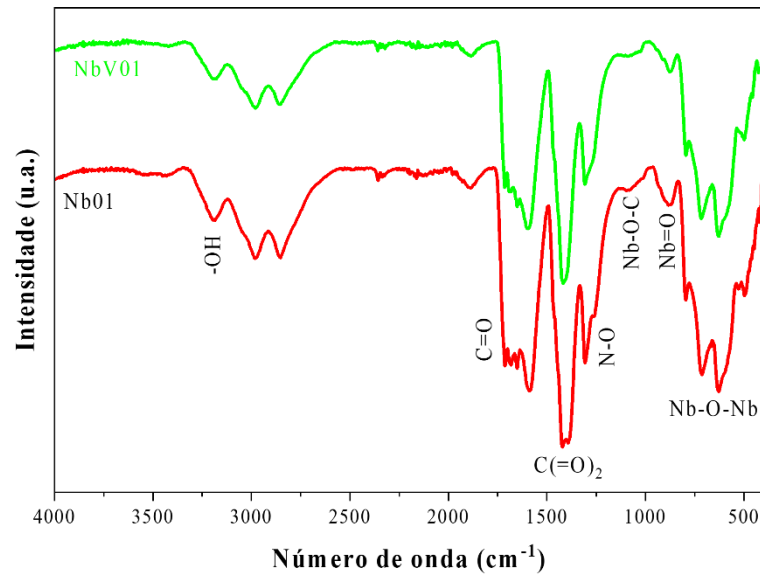
Fonte: elaborada pela autora.

A partir dos difratogramas de raios X apresentados no gráfico da Figura 13-A, foi possível indexar a fase ortorrômbica para o Nb_2O_5 , de acordo com o JCPDS, nº 27-1003 (Ko; Weissman, 1990). Em * foi identificado o óxido de nióbio hidratado (Wang, Xu *et al.*, 2012). Não há planos adicionais em relação a amostra Nb01.

Embora análises por espectroscopia Raman tenham sido realizadas, os espectros não são apresentados devido à baixa resolução e à presença de picos pouco definidos, o que dificultou a identificação clara das fases presentes.

No gráfico da Figura 14 são apresentados os espectros obtidos por FTIR que apresentam as relações moleculares presentes nas amostras, obtidas a partir das suas vibrações.

Figura 14 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier das amostras Nb01 e NbV01.



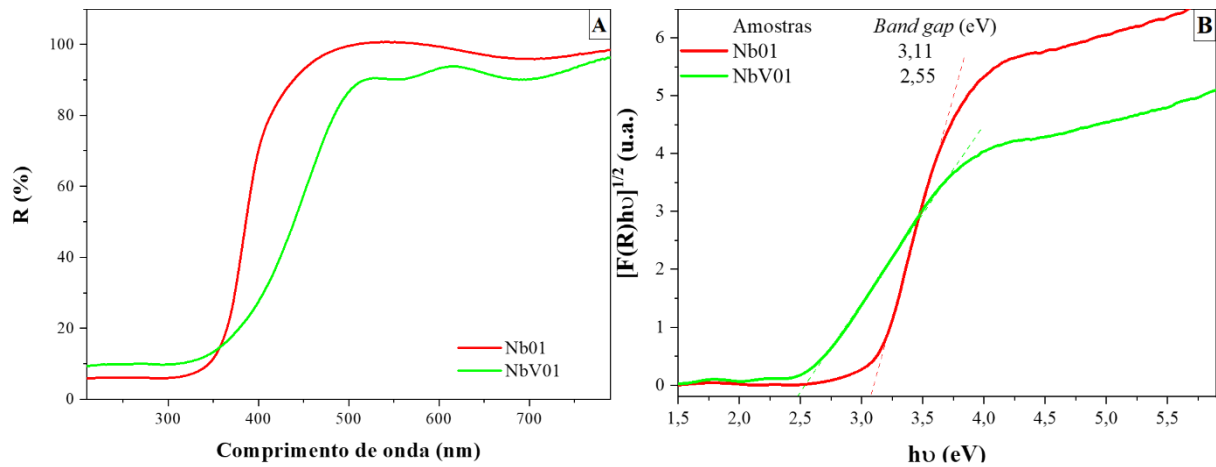
Fonte: elaborada pela autora.

A análise dos dados do FTIR da amostra Nb01 revelou a presença de uma banda em 3190 cm^{-1} , referente ao grupo -OH. Em 1410 cm^{-1} , identificou-se a banda correspondente ao íon oxalato ($\text{C}(=\text{O})_2$), enquanto a banda em 1260 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação N-O, possivelmente resultante da oxidação de grupos amônia (NO_x). Além disso, a banda em 1717 cm^{-1} foi associada à carbonila (C=O). Essas bandas indicam a presença de resíduos da síntese, que podem permanecer na superfície do material, provenientes do complexo amoniacal de nióbio (Lopes, 2013).

A banda 1080 cm^{-1} se refere a ligação Nb-O-C, enquanto as vibrações entre 830 e 500 cm^{-1} são relatadas para a vibração angular Nb-O-Nb, já em 876 cm^{-1} se refere ao estiramento Nb=O (Carvalho *et al.*, 2017). Ao comparar as amostras Nb01 e NbV01, não foram observadas diferenças significativas no espectro de FTIR, uma vez que não foram identificadas bandas distintas entre elas.

Para analisar as propriedades ópticas das amostras, foi utilizado a espectroscopia de refletância difusa (DRS), apresentada no gráfico da Figura 15-A. Para estimar a energia de *band gap* das amostras, foi aplicado o modelo Kubelka-Munk, conforme apresentado na Figura 15-B.

Figura 15 – A) Espectros de refletância difusa de UV/vis (DRS) e B) energias de *band gap* das amostras Nb01 e NbV01.



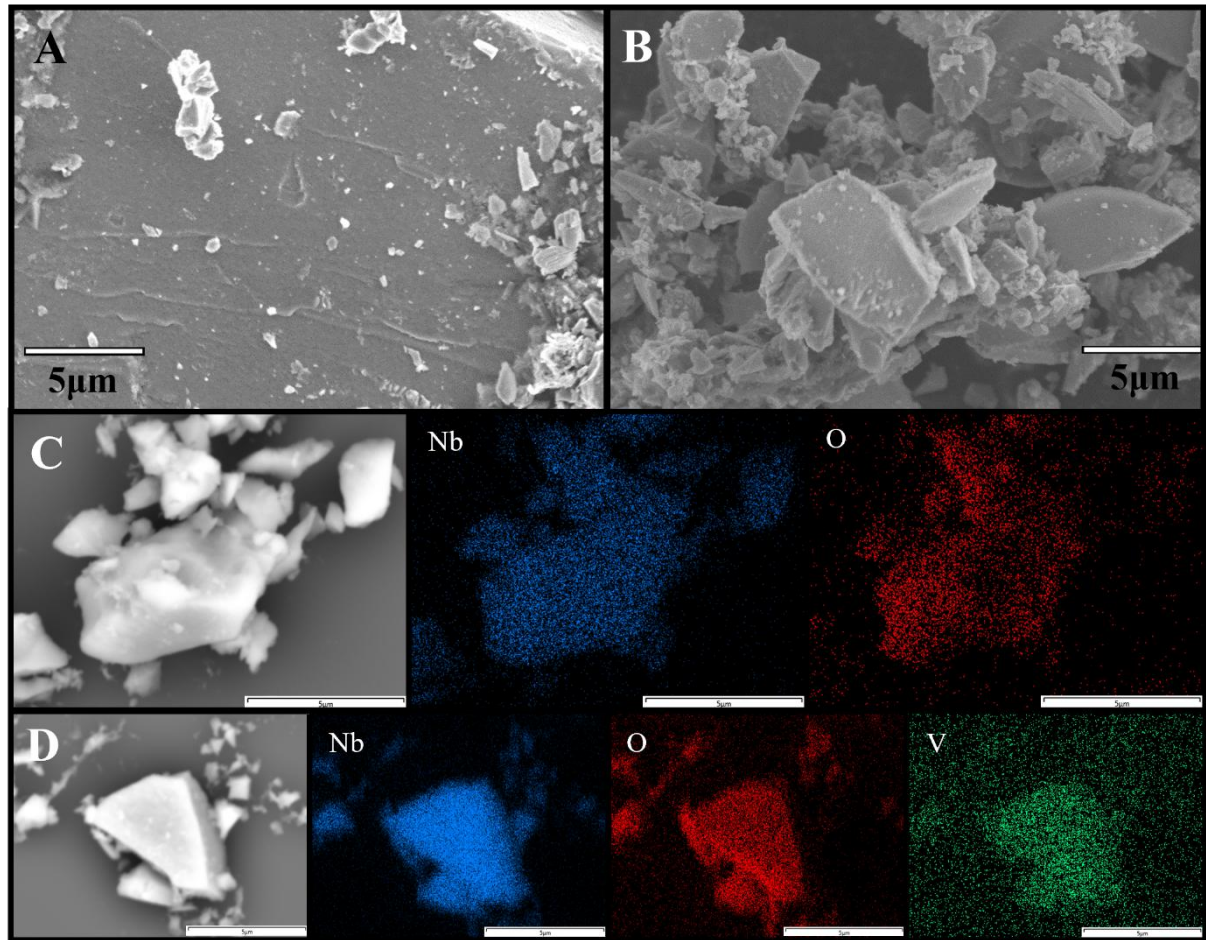
Fonte: elaborada pela autora.

O *band gap* foi estimado pela extrapolação da linha no eixo x. Dessa forma, foi possível obter os valores de 3,11 eV e 2,55 eV para as amostras Nb01 e NbV01, respectivamente. Com esse resultado, concluiu-se que a adição de V_2O_5 na síntese possibilitou o deslocamento da energia de *band gap* do Nb_2O_5 da região do UV para a região do visível. Como não foi identificado o *band gap* dos dois óxidos, essa análise indica fortemente que o Nb_2O_5 foi dopado com vanádio, visto que, uma característica muito comum encontrada em materiais dopados é a mudança do *band gap* da região do UV para o visível.

Na literatura há trabalhos que doparam TiO_2 (que possui energia de *band gap* similar ao Nb_2O_5) com vanádio, e a energia do novo material foi de 2,5 eV (Avansi *et al.*, 2014). Esse deslocamento para a região do visível, pode estar relacionada as espécies V^{4+} na estrutura do material (Liu *et al.*, 2011).

Na Figura 16 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV e a partir do EDS, foi possível identificar os elementos presentes nas amostras.

Figura 16 – Micrografias e elementos encontrados pelo EDS para as amostras sintetizadas: a) e c) Nb01; b) e d) NbV01.

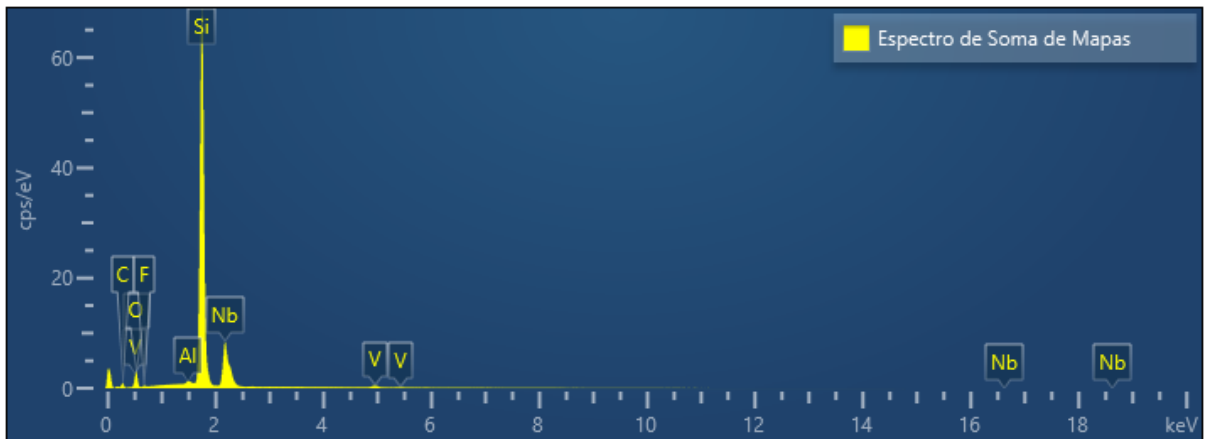


Fonte: elaborada pela autora.

Pelas micrografias de MEV as morfologias não se assemelham. Para a amostra NbV01, nota-se que há aglomerações de partículas menores sobre uma partícula maior. Os resultados obtidos pelo EDS mostraram que a amostra NbV01, além de apresentar o nióbio e o oxigênio, também contém vanádio, sobre a amostra toda, indicando que a modificação com V foi bem-sucedida. Esse resultado corrobora com os dados de DRS, confirmando a dopagem do Nb_2O_5 com vanádio.

Além disso, outra informação obtida pelo EDS é a proporção dos elementos encontrados. O espectro de soma de mapas contendo os elementos presentes na amostra NbV01 é apresentado na Figura 17. O silício, carbono e alumínio encontrado são referentes ao porta-amostra. Em termos de peso, foram encontrados 11,84, 22,52 e 1,03 % de O, Nb e V, respectivamente. Já na proporção molar, a relação V:Nb foi determinada como 1:12.

Figura 17 – Espectro de soma de mapas para a amostra NbV01.

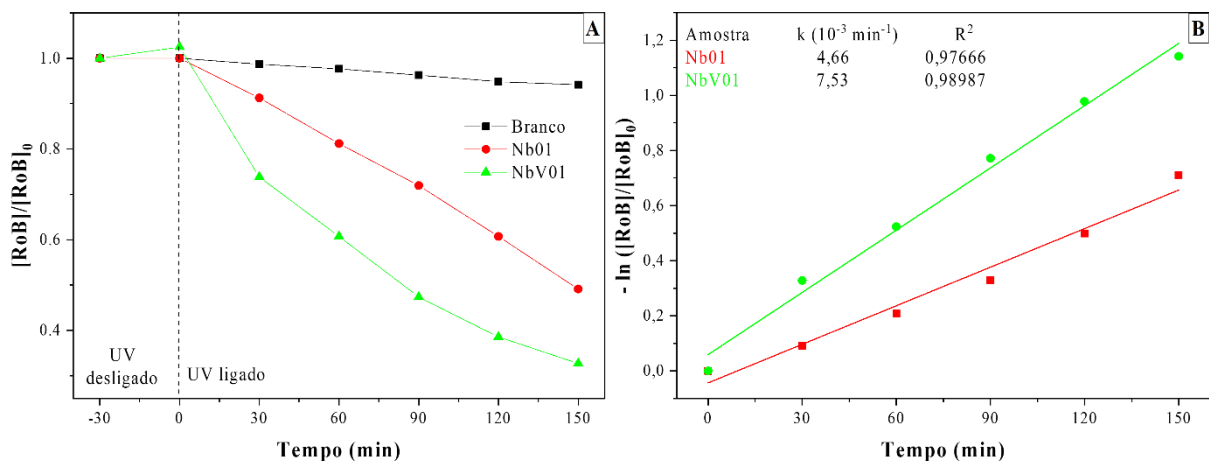


Fonte: elaborada pela autora.

2.2.4.1. Estudos das propriedades fotocatalíticas da amostra NbV01

No gráfico da Figura 18 é apresentado o decaimento na concentração do corante RoB sob radiação UV, após 150 min de teste e a linearização dos dados empregando o modelo de pseudo-primeira ordem.

Figura 18 – a) Decaimento na concentração do corante RoB utilizando as amostras Nb01 e NbV01 sob radiação UV, e b) linearização da curva utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem.



Fonte: elaborada pela autora.

No gráfico da Figura 18-A, observa-se que inicialmente as amostras ficaram na ausência de radiação para o equilíbrio adsorção-dessorção. Essa informação é apresentada no gráfico, pois como encontrado na literatura (Mukhtar *et al.*, 2017), o V_2O_5 adsorve o corante RoB enquanto

o Nb_2O_5 não adsorve. No entanto, a amostra dopada (NbV01) não adsorve de maneira expressiva. Dessa forma, pode-se relacionar o decaimento na concentração do corante e as propriedades fotocatalíticas do material.

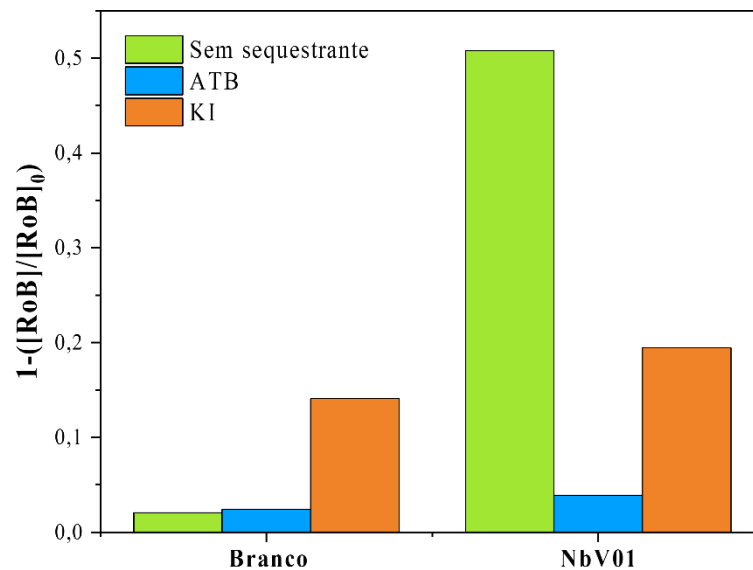
Após 150 min de teste sob radiação UV foi observado que a dopagem do Nb_2O_5 com vanádio promoveu um aumento significativo em sua fotoatividade quando comparado ao Nb_2O_5 não modificado, resultando em um acréscimo de aproximadamente 31 %.

Para analisar a velocidade da reação, foi aplicado o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 5), que se encaixa bem aos dados, como pode ser observado pelo alto R^2 . Esse gráfico foi plotado na Figura 18-B. Comparando as constantes de velocidades, nota-se que o material modificado (NbV01) foi 1,7 vezes mais rápido que o Nb_2O_5 isolado (Nb01) na fotodegradação do corante RoB.

Embora tenha sido observado que a energia de *band gap* da amostra NbV01 foi deslocada para a região do visível, o desempenho fotocatalítico da amostra nessa região foi insignificante, removendo apenas 20 % do corante após 210 min de irradiação.

Estudos com sequestrantes foram conduzidos para determinar o mecanismo principal de fotodegradação do corante RoB, utilizando a amostra NbV01. Este resultado é apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Estudo com diferentes sequestrantes sob radiação UV durante 150 min, utilizando a amostra NbV01.



Fonte: elaborada pela autora.

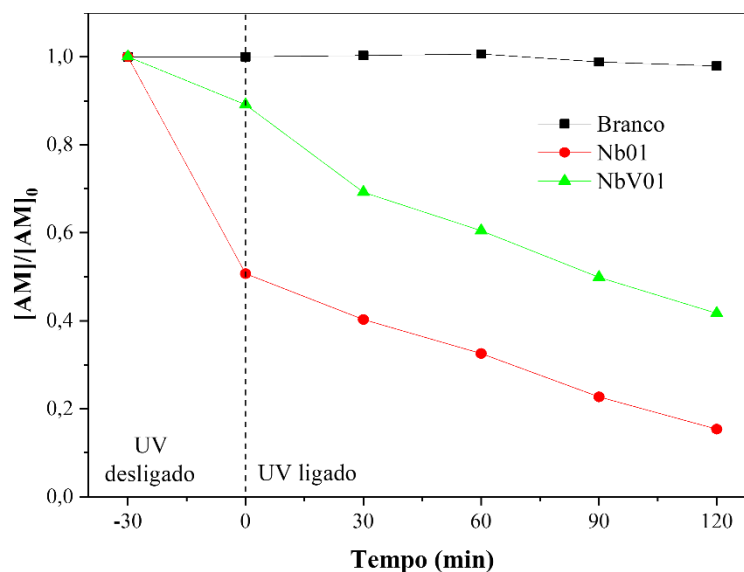
Nesse teste foram utilizados o KI e ATB como sequestrantes, que interagem com os buracos fotogerados e o radical hidroxila, respectivamente, os impedindo de reagir com o corante. Em um teste de fotodegradação padrão, sem sequestrantes, a amostra NbV01 degradou 51 % do corante. Já na presença do sequestrante ATB, a taxa de degradação caiu drasticamente, atingindo 6 % no mesmo período. Como controle, uma amostra em mesma concentração e volume, mas sem a adição do fotocatalisador, foi avaliada, atingindo a taxa de degradação de 2 %. A partir desses resultados, pode-se concluir que o sequestrante inibiu praticamente toda fotoatividade da amostra. Dessa forma, o mecanismo principal de fotodegradação para essa amostra, é através da formação do radical hidroxila.

É conhecido que o radical hidroxila pode ser formado por moléculas de H_2O e/ou OH^- adsorvidas na superfície do fotocatalisador, através da interação destas com o h^+ na BV. Ao utilizar um sequestrante que iniba os h^+ , deve-se afetar o desempenho da amostra. Por isso, ao utilizar o KI (capaz de inibir o h^+) percebeu-se que o desempenho da amostra caiu para 19 %, enquanto o branco para esse sequestrante, degradou 14 %. Esse resultado indica a quase total inibição do h^+ . Dessa forma, como quase toda atividade fotocatalítica da amostra foi inibida pela adição de KI, pôde-se confirmar que a degradação do corante ocorreu pela formação do radical hidroxila gerada no h^+ . Este mecanismo é indireto e muito comum em processos fotocatalíticos.

Além do corante RoB, as amostras também foram aplicadas na fotodegradação do corante AM. Como ambos os óxidos (Nb_2O_5 e V_2O_5) apresentam capacidade de adsorver corantes catiônicos, o gráfico destaca a quantidade adsorvida no período de 30 min, em que as amostras ficaram na ausência de radiação. O resultado é apresentado na Figura 20.

Dessa forma, conforme observado pelo decaimento do corante após 120 min de teste, a amostra Nb01 descoloriu 85 % do corante, enquanto a amostra NbV01 descoloriu 53%, representando um decréscimo de 38 %. É importante ressaltar que na ausência de radiação, a amostra Nb01 já havia adsorvido 49 %, enquanto a amostra NbV01 apenas 11 %, isso pode indicar que o desempenho fotocatalítico da amostra foi pouco afetado pela modificação. No entanto, a modificação nesse caso afetou negativamente a capacidade de adsorver compostos catiônicos do Nb_2O_5 .

Figura 20 – Decaimento da concentração do corante AM utilizando as amostras Nb01 e NbV01 sob radiação UV.



Fonte: elaborada pela autora.

Como a amostra dopada com vanádio (NbV01) demonstrou uma menor capacidade de adsorção para o corante AM em relação ao Nb₂O₅, esse comportamento foi investigado. Para isso, foram conduzidas análises de potencial zeta, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3. Como a variação entre os potenciais zeta não foi significativa, não se pode concluir que a redução da capacidade adsorptiva do Nb₂O₅ esteja relacionada a uma menor densidade de cargas negativas em sua superfície.

Além do potencial zeta, a área superficial específica (SSA) também é apresentada na Tabela 3. A SSA é uma propriedade fundamental nesse tipo de estudo, pois influencia diretamente o desempenho fotocatalítico das amostras. No caso dos materiais estudados, observa-se que a amostra modificada (NbV01) apresenta uma SSA aproximadamente seis vezes maior que a amostra Nb01. Dessa forma, a adição de vanádio na síntese possibilitou o aumento na SSA do Nb₂O₅, propriedade esta que pode ter favorecido o desempenho fotocatalítico da amostra NbV01.

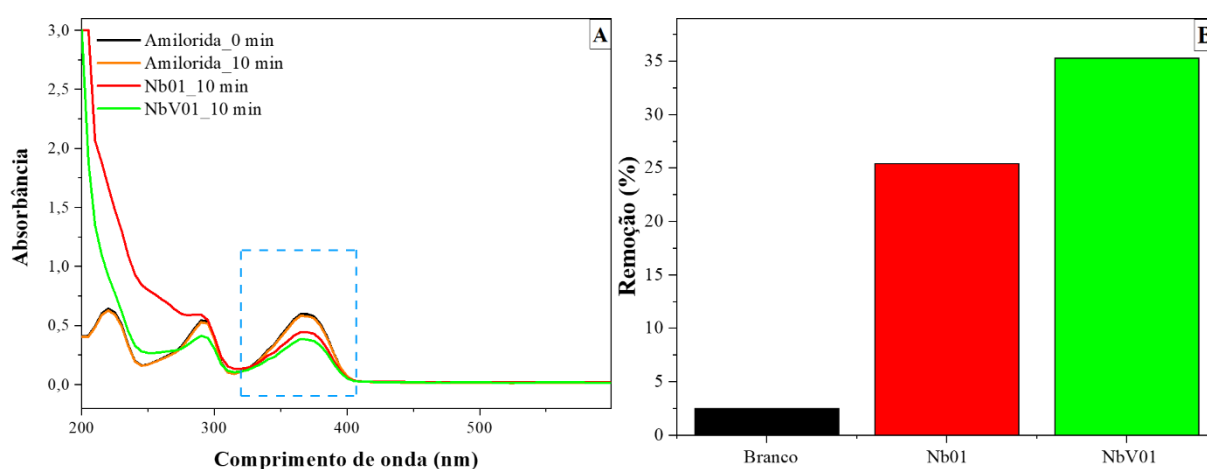
Tabela 3 – Área superficial específica e potencial zeta das amostras Nb01 e NbV01.

Amostra	SSA (m ² g ⁻¹)	Potencial Zeta (mV)
Nb01	1,4	- 47,1
NbV01	8,3	- 46,6

Fonte: elaborada pela autora.

Para complementar o estudo fotocatalítico, as amostras foram aplicadas na fotodegradação do fármaco AML. Esse estudo é apresentado na Figura 21. Assim como foi observado para o corante RoB, a amostra NbV01 apresentou um desempenho fotocatalítico superior ao Nb01, um aumento de aproximadamente 39 %. Sendo assim, esse estudo corrobora que as propriedades fotocatalíticas da amostra NbV01 foram melhoradas em relação ao Nb01, devido a dopagem do Nb₂O₅ com vanádio.

Figura 21 – A) Espectro de absorção e B) remoção do fármaco AML catalisado pelas amostras Nb01 e NbV01 sob radiação UV durante 10 min.



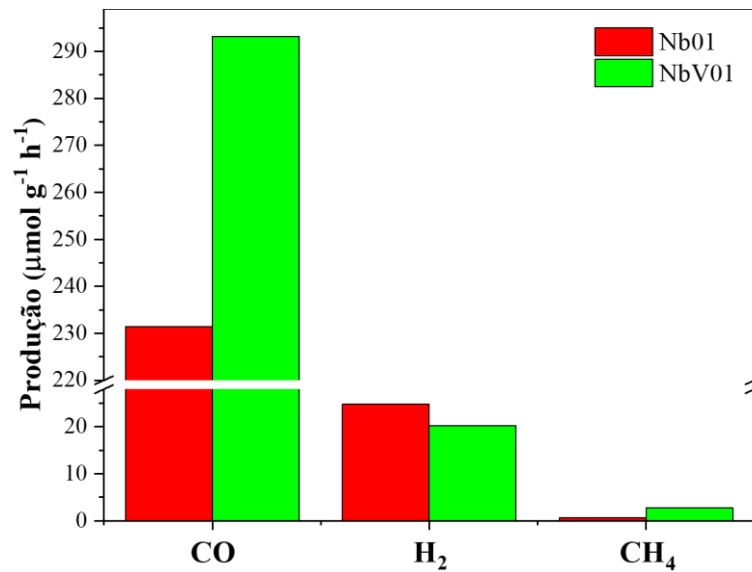
Fonte: elaborada pela autora.

2.2.4.2. Estudo da fotorredução de CO₂

Na Figura 22 são apresentados os produtos gasosos formados a partir da fotorredução de CO₂, utilizando as amostras NbV01 e Nb01.

Os resultados demonstraram que o material dopado com vanádio (NbV01) foi mais efetivo na formação de CO do que para a geração de H₂, já que foi formado 21 % a mais de CO, enquanto formou-se 18 % a menos de H₂, em relação a amostra Nb01. Além disso, as quantidades de CO geradas foram mais expressivas para ambas as amostras. Em relação à formação de CH₄, a amostra NbV01 (2,11 μmol g⁻¹ h⁻¹) produziu uma quantidade três vezes superior à da amostra Nb01 (0,67 μmol g⁻¹ h⁻¹).

Figura 22 – Produtos gasosos formados a partir da fotorredução de CO₂ sob radiação UV, utilizando as amostras Nb01 e NbV01.



Fonte: elaborada pela autora.

Essa diferença na seletividade da amostra, ao favorecer a formação de um produto em detrimento ao outro, pode indicar modificações estruturais nos materiais. Isso sugere que a dopagem do Nb₂O₅ com vanádio influenciou diretamente a preferência na formação dos produtos.

Como a fotorredução de CO₂ e a quebra da água são reações competitivas, a amostra NbV01 possivelmente produziu mais CO do que H₂, devido à maior adsorção de CO₂ em sua superfície em relação à água. Esse comportamento favorece a conversão de CO₂ em CO, enquanto a formação de H₂, proveniente da quebra da água, foi reduzida (Li *et al.*, 2023).

Como o CO foi o principal produto gasoso da conversão de CO₂, sua seletividade foi calculada conforme apresentado na Equação 6.

$$\%CO = \frac{n_{e-CO}}{n_{e-CO} + n_{e-CH_4}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Sendo n_{e-CO} e n_{e-CH_4} o número de elétrons envolvidos na formação de CO e CH₄, respectivamente, por grama de material por μmol de CO₂ convertido (De Almeida *et al.*, 2024; Nogueira *et al.*, 2020). O número de elétrons pode ser estimado com base na quantidade de

elétrons necessária para converter 1 μmol de CO_2 em cada produto específico. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Seletividade e elétrons envolvidos na produção de CO durante 1 hora para as amostras Nb01 e NbV01.

Amostra	Seletividade de CO	Elétrons envolvidos ($\text{ne}^- \cdot \text{g} \mu\text{mol}^{-1}$)
Nb01	98,8%	463
NbV01	96,3%	586

Fonte: elaborada pela autora.

Embora a dopagem tenha resultado em uma leve redução na seletividade, a produção total de CO foi maior, como evidenciado pelo maior número de elétrons envolvidos na reação. Isso indica que o material dopado possui uma taxa de transferência eletrônica mais eficiente, favorecendo a conversão de CO_2 em CO. Esse aprimoramento pode estar relacionado à redução da energia de *band gap*, resultante da dopagem do Nb_2O_5 com vanádio.

2.2.5. Considerações parciais

Nesta primeira etapa, o método oxidativo por peróxido com posterior tratamento hidrotérmico permitiu a dopagem do Nb_2O_5 com vanádio. As caracterizações por DRX e FTIR não evidenciaram a presença de V_2O_5 , indicando que a adição do óxido não alterou a estrutura cristalina da amostra. Já através do MEV-EDS foi possível determinar a presença, a distribuição sobre a amostra e a quantidade de vanádio, confirmando que o Nb_2O_5 foi modificado por compostos de vanádio.

Além disso, a análise por DRS possibilitou estimar a energia de *band gap* das amostras estudadas. O novo material (NbV01) apresentou valor de 2,55 eV, enquanto a amostra Nb01 apresentou 3,11 eV. Essa variação na energia de *band gap* confirma a dopagem do Nb_2O_5 com V, visto que não foi identificado o *band gap* individual dos dois óxidos. E a redução do *band gap* é um indicativo típico de alterações estruturais devido à dopagem, possivelmente pela adição de espécies V^{+4} na estrutura do material.

Essa hipótese se torna mais evidente ao comparar as propriedades fotocatalíticas, visto que a dopagem possibilitou um aumento da atividade fotocatalítica na fotodegradação do corante RoB e do fármaco AML. A partir de estudos com sequestrantes, concluiu-se que o mecanismo

de fotodegradação principal para o corante RoB, é pela formação do radical hidroxila. Já em relação ao corante AM, nota-se que a modificação diminuiu a capacidade adsortiva do Nb₂O₅, por isso o desempenho decaiu para esse corante.

Quanto à fotorredução de CO₂, foi observado que a modificação tornou o material mais seletivo a formação de CO em relação a H₂. Esse efeito pode estar relacionado ao aumento do tempo de vida das cargas foto geradas, promovido pela dopagem do Nb₂O₅ com vanádio, visto que um maior número de elétrons permaneceria disponível para reagir com o CO₂.

2.3. P2 como precursor

2.3.1. Metodologia

2.3.1.1. Síntese de Nb₂O₅

Novamente o Nb₂O₅ foi obtido seguindo roteiro similar a literatura (Leite *et al.*, 2006). Para isso foi dissolvido 3 g de P2 (OAN – NH₄[NbO(C₂O₄)₂]_n.H₂O, cedido pela CBMM), em água destilada, que ocorreu em poucos minutos. Em seguida foi adicionado H₂O₂ (Dinâmica – 35 %), na proporção molar de 1:10 de Nb:H₂O₂, formando uma solução levemente amarelada indicando a presença de peroxo-complexo de nióbio. Então a solução foi avolumada para 130 mL com água destilada, colocada em um copo de teflon e levada ao reator de aço durante 24 h a 150 e 200 °C. As amostras foram identificadas como Nb₂O₅150 e Nb₂O₅200, respectivamente.

2.3.1.2. Síntese da heterojunção entre Nb₂O₅ e V₂O₅

Para a modificação estrutural do Nb₂O₅ por compostos de vanádio, foi adicionado V₂O₅ (98% - Synth) na síntese do Nb₂O₅, previamente descrita no item anterior. As proporções molares escolhidas de V₂O₅ em relação ao Nb₂O₅ foram 10, 20 e 30 %.

Como nanopartículas de V₂O₅ (Avansi *et al.*, 2015) podem ser cristalizadas utilizando o tratamento hidrotérmico pelo método oxidativo por peróxido, foi adicionado mais H₂O₂, na proporção molar de 1:60 de V₂O₅:H₂O₂. A solução formada tinha coloração marrom e foi tratada no reator de aço a 150 °C por 24 h.

Conforme encontrado na literatura (Avansi *et al.*, 2015), o aumento da temperatura durante a síntese pode melhorar a capacidade adsortiva e/ou fotocatalítica do V₂O₅. Dessa forma, a amostra com a proporção de 20% de V₂O₅ foi preparada novamente, porém submetida a 200

°C por 24 h, sendo identificada como OAN+V200. A nomenclatura das amostras é apresentada na Quadro 2.

Quadro 2 – Identificações e proporções molares das amostras de Nb₂O₅/V₂O₅.

Amostra	Proporção molar de V ₂ O ₅ em relação ao Nb ₂ O ₅ (%)	Identificação
Nb ₂ O ₅ obtido à 150 °C por 24 h	0	Nb ₂ O ₅ 150
Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ obtido à 150 °C por 24 h	10	OAN+V10%
Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ obtido à 150 °C por 24 h	20	OAN+V20%
Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ obtido à 150 °C por 24 h	30	OAN+V30%
Nb ₂ O ₅ obtido à 200 °C por 24 h	0	Nb ₂ O ₅ 200
Nb ₂ O ₅ /V ₂ O ₅ obtido à 200 °C por 24 h	20	OAN+V200

Fonte: elaborada pela autora.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por meio de DRX, Raman, FTIR, DRS e EDS, enquanto suas propriedades superficiais foram analisadas via potencial zeta e adsorção-dessorção de N₂. Essas técnicas foram detalhadas anteriormente na Seção 2.2.2.

No caso do potencial zeta, como foram realizadas medições em função do pH, foi utilizado também o equipamento Malvern® modelo Zetasizer Advance Ultra. As amostras foram preparadas em suspensões aquosas na concentração de 1 g L⁻¹ e submetidas a um ultrassonificador por 2 min com 20 % de amplitude. Em seguida, foram realizadas varreduras de pH entre 2 e 10, com intervalos de 1. O equipamento está disponível na Embrapa – Instrumentação, São Carlos/SP.

Para a obtenção das micrografias, as amostras foram preparadas por meio da técnica de *drop casting* sobre substratos de silício, seguido de recobrimento com platina para análises em microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG, do inglês *field emission gun*). Essa etapa foi necessária, visto que as imagens obtidas previamente por MEV convencional não apresentaram resolução satisfatória. As análises foram realizadas no equipamento JEOL, modelo JSM 6701 F, disponível na Embrapa – Instrumentação, São Carlos/SP.

Além disso, para os ensaios fotocatalíticos foi utilizado 6 mg de amostra e 40 mL de volume do corante AM, na concentração de 10 mg L⁻¹. As mesmas condições foram utilizadas no teste comparativo entre os processos fotocatalítico e adsorativo. No entanto, o teste durou 120 min para cada processo. E para o ensaio com o corante RoB (5 mg L⁻¹), foi utilizado 5 mg e 20 mL de volume. Os detalhes referentes aos equipamentos foram descritos na Seção 2.2.3.1.

2.3.1.3. Testes de adsorção

Para realizar uma análise abrangente das propriedades adsorptivas das amostras sintetizadas, foram realizados diversos testes, incluindo estudos de cinética e isotermas de adsorção. No caso das isotermas, a temperatura foi variada, possibilitando uma avaliação termodinâmica das amostras. Além disso, investigou-se o impacto do pH da solução no desempenho adsorptivo. Considerando que a reutilização do adsorvente é um aspecto importante nesse tipo de estudo, a capacidade de reutilização das amostras também foi avaliada.

Os testes de cinética de adsorção também foram conduzidos no fotoreator (Figura 10), devido ao controle de temperatura, porém sem exposição à radiação. Já as isotermas de adsorção foram realizadas dentro do banho termostático nas temperaturas de 10 e 20 °C, e na estufa para as temperaturas de 30 e 40 °C.

2.3.1.3.1. Cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção, as amostras de Nb₂O₅ dopado com vanádio foram testadas utilizando o corante AM na concentração de 10 mg L⁻¹. Para isso, foram empregados 6 mg de adsorvente em 40 mL da solução de corante.

Os resultados foram aplicados nos modelos matemáticos não lineares de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intrapartícula (DF), visando estudar o mecanismo de adsorção das amostras. As Equações são apresentadas a seguir em 8, 9 e 10, respectivamente (Liu *et al.*, 2023). Sendo q_t a capacidade adsorptiva em função do tempo (mg g⁻¹) e pode ser calculada a partir da Equação 7, onde C_0 é a concentração inicial e C a final (mg L⁻¹); V é o volume de corante (L), e m é a massa do adsorvente (g).

$$q_t = \frac{(C_0 - C) * V}{m} \quad \text{Equação 7}$$

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad \text{Equação 8}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + (k_2 q_e t)} \quad \text{Equação 9}$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad \text{Equação 10}$$

Nas demais equações, q_e representa a capacidade adsortiva de equilíbrio (mg g^{-1}); t é o tempo (min); k_1 é a constante de velocidade de PPO (min^{-1}); k_2 é a constante de velocidade de PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_{id} é a constante de taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); e C é uma constante.

Embora haja muitos trabalhos que utilizem os modelos lineares das equações apresentadas, há diversos estudos apontando os equívocos encontrados nesses modelos (Lima *et al.*, 2021; López-Luna *et al.*, 2019; Tran *et al.*, 2017).

Um dos principais erros encontrados está na interpretação equivocada do k_2 no modelo PSO linearizado, visto que o valor obtido não corresponde ao determinado pelo ajuste não linear. Importante destacar o trabalho de Lima *et al.*, (2021) que analisaram 225 experimentos de cinética de adsorção e concluíram que em todos os trabalhos analisados, o modelo PSO se adequava melhor aos dados do que o modelo PPO. No entanto, quando compararam os modelos não lineares, 54,22 % dos testes apontavam que o modelo PPO se encaixava melhor aos resultados do que o modelo PSO não linear.

O mecanismo de adsorção pode ser estimado através do modelo que melhor se ajustar aos dados. Para isso, foi empregado o software OriginPro® usando o algoritmo de minimização de Levenberg-Marquardt para otimização. Para identificar qual modelo melhor se ajustou aos dados, foram analisados dois parâmetros, o fator de determinação ajustado (R^2_{adj}) e o desvio padrão dos resíduos (DP), conforme a literatura. (De Oliveira Carvalho *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2023; Teixeira *et al.*, 2023).

O R^2_{adj} é uma métrica mais adequada que o R^2 para comparar modelos com números distintos de parâmetros. Essas métricas podem ser obtidas através das Equações 11, 12 e 13. Sendo n o número de pontos observados, p o número de parâmetros do modelo, q_{model} e q_{exp} as medidas calculadas pelo modelo e as obtidas de forma experimental, respectivamente.

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{(n-1)}{(n-p-1)} \quad \text{Equação 11}$$

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \quad \text{Equação 12}$$

$$DP = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad \text{Equação 13}$$

Após aplicar os resultados experimentais aos modelos matemáticos, o modelo que melhor se ajusta aos dados é aquele que apresenta o maior R^2_{adj} e o menor DP. Dessa forma, se for o modelo PPO a adsorção é por fisissorção; se for o modelo PSO será por quimissorção, e se o melhor ajuste for por DF, significará que é por difusão intrapartícula.

Além das métricas estatísticas apresentadas, o Critério de Informação Bayesiano (BIC) também foi utilizado visando a adequação do modelo cinético. Essa métrica é apresentada na Equação 14, sendo RSS a soma dos quadrados dos resíduos (Teixeira *et al.*, 2023).

$$BIC = (n \times \ln\left(\frac{RSS}{n}\right)) + (p \times \ln(n)) \quad \text{Equação 14}$$

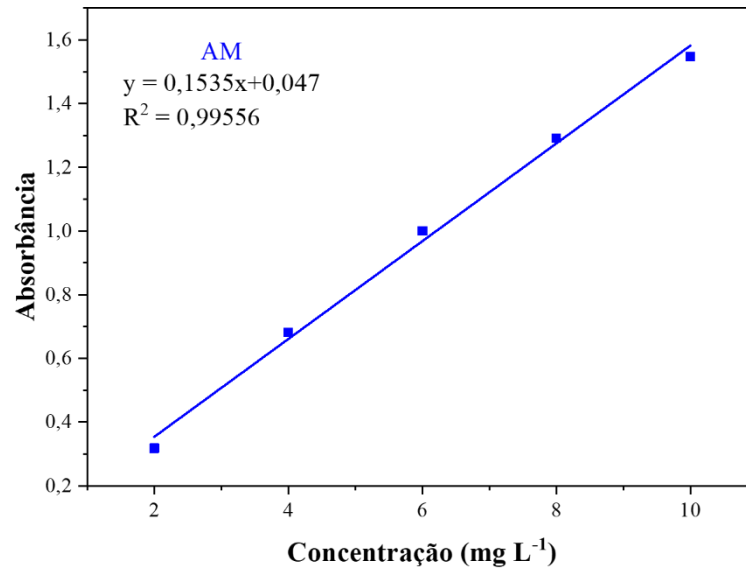
O modelo que apresentar menor BIC se ajusta melhor aos dados. No entanto, é possível comparar o BIC entre modelos para analisar se a diferença entre os modelos é significativa e deve ser considerado. Para isso, é necessário calcular a diferença entre dois modelos (ΔBIC). Se ΔBIC for $\leq 2,0$, a diferença não é considerável. Se estiver entre 2 e 6, há uma perspectiva positiva que o modelo com menor BIC seja o mais adequado. Já para diferenças entre 6 e 10, há uma forte possibilidade de que o modelo com menor BIC seja o melhor ajustado. E se ΔBIC for ≥ 10 , pode-se confirmar com alta precisão que o modelo com o menor BIC é o mais adequado.

2.3.1.3.2. Isotermas de adsorção

Para conduzir os testes de isoterma de adsorção com o corante AM, a concentração inicial foi variada em 25, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹, utilizando 15 mg de adsorvente em 15 mL de corante. O tempo de teste foi extrapolado em 24 h, para garantir que as amostras saturassem e alcançassem a capacidade adsortiva de equilíbrio.

As absorbâncias foram medidas utilizando o espectrômetro, e os resultados foram aplicados na curva de calibração, apresentada na Figura 23, visando aumentar a precisão para os valores das concentrações.

Figura 23 – Curvas de calibração para o corante AM.



Fonte: elaborada pela autora.

Para estimar a capacidade máxima de adsorção e outros parâmetros, os dados foram aplicados em três modelos matemáticos não lineares, Langmuir, Freundlich e Liu. Assim como nos modelos cinéticos, há diversos estudos que apontam para equívocos encontrados ao utilizar a regressão linear nesses modelos (Foo; Hameed, 2010; López-Luna *et al.*, 2019).

Segundo Tran *et al.* (2017), utilizando o modelo linear de Langmuir, a depender do tipo da linearização, os dados podem ficar concentrados próximos a origem, tornando o modelo altamente sensível a variações quando os valores de q_e são baixos. Dessa forma, os autores sugerem fortemente que mesmo que este modelo em sua forma linear apresente R^2 muito próximo a 1, não seja utilizado, pois podem apresentar um bom ajuste para dados que não seguem o modelo de Langmuir.

Além disso, os modelos apresentam baixa linearidade, apesar de coeficientes de regressão elevados. E o modelo linear de Freundlich tende a ajustar melhor os dados em baixas concentrações, enquanto o modelo de Langmuir em altas concentrações (López-Luna *et al.*, 2019). Dessa forma, para este trabalho, optou-se pela regressão não linear.

O modelo de Langmuir descreve a adsorção em monocamadas, assumindo um processo reversível. Nesse modelo, o adsorvente apresenta uma superfície homogênea, com sítios de adsorção de igual força. À medida que a concentração do adsorvato aumenta, o número de sítios disponíveis diminui exponencialmente. O modelo de Freundlich, por outro lado, representa

processos de adsorção não ideais e reversíveis, caracterizados por uma superfície heterogênea e adsorção em multicamadas. Esse comportamento é mais comum de ser observado quando a adsorção ocorre por troca iônica. O modelo de Liu, também conhecido por Langmuir-Freundlich, combina as características dos modelos anteriores. Ele considera que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia, e inclui conhecimento sobre a superfície heterogênea (Tonk *et al.*, 2022).

Os gráficos foram construídos a partir da capacidade adsorptiva de equilíbrio (q_e , obtido a partir da Equação 7) em função da concentração de equilíbrio (C_e). As equações referentes aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu são apresentadas em 15, 16 e 17, respectivamente (Teixeira *et al.*, 2023). Sendo o K_L e K_g ($L \text{ mg}^{-1}$) as constantes de Langmuir e Liu, respectivamente; K_F [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$] a constante de equilíbrio de Freundlich; e n_F e n_L são expoentes adimensionais dos modelos de Freundlich e Liu, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (K_L \cdot C_e)} \quad \text{Equação 15}$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Equação 16}$$

$$q_e = \frac{q_{max} (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad \text{Equação 17}$$

Os modelos foram ajustados aos dados utilizando o software OriginPro®, por meio do algoritmo Orthogonal Distance Regression (ODR). Essa escolha se deve ao fato de que ODR apresentou valores mais altos de R^2_{adj} e menores valores de qui-quadrado reduzido, quando comparado ao algoritmo de Levenberg-Marquardt. O melhor ajuste é analisado a partir do R^2_{adj} , DP e do BIC, da mesma forma que para os modelos cinéticos.

2.3.1.3.3. Estudo termodinâmico

Para estudar os parâmetros termodinâmicos, a temperatura foi variada de 10 a 40 °C. Para determinar os parâmetros termodinâmicos associados ao processo de adsorção, tais como variação da energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}), a variação da Entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}) e a variação da entropia (ΔS° , $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), foram utilizadas as Equações 18 e 19 (De Oliveira Carvalho *et al.*, 2019).

$$\Delta G^o = \Delta H - T\Delta S^o \quad \text{Equação 18}$$

$$\Delta G^o = -RT\ln(K_e^o) \quad \text{Equação 19}$$

A combinação das Equações 18 e 19 resulta na equação não linear de van't Hoff (Equação 20), que conforme discutido na literatura (Lima; Gomes; Tran, 2020), descreve os dados de forma mais precisa em comparação à sua forma linear.

$$K_e^o = \exp \left[\frac{\Delta S^o}{R} - \left(\frac{\Delta H^o}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \right] \quad \text{Equação 20}$$

Sendo R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T corresponde a temperatura em Kelvin, e K_e^o é a constante de equilíbrio termodinâmico, calculado de acordo com a Equação 21, e é adimensional.

$$K_e^o = \frac{(1000 \cdot K \cdot M_w \cdot [\text{adsorvato}]^o)}{\gamma} \quad \text{Equação 21}$$

K_e^o é calculado pela conversão dos valores de K , obtidos através dos isoterms de adsorção, considerando o modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais. Se o modelo de Langmuir apresentar o melhor ajuste, utiliza-se K_L , caso o modelo de Liu seja o mais adequado, emprega-se K_g . Esses valores inicialmente expressados em L mg^{-1} são convertidos para L mol^{-1} . Para isso, o K é multiplicado por 1000, pelo peso molecular do adsorvato (M_w , g mol^{-1}), e pela concentração padrão do adsorvato ($[\text{adsorvato}]^o$, 1 mol L^{-1}), e dividido pelo coeficiente de atividade do adsorvato (γ), sendo adimensional. Se a solução estiver diluída suficientemente, γ é considerado 1 (Cunha *et al.*, 2020; Teixeira *et al.*, 2023).

Para o modelo de Freundlich, o K_F não pode ser aplicado para calcular os parâmetros termodinâmicos, visto que as unidades são diferentes, nesse caso é igual a $\text{mg L} (\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F})$. Isso implica que o K_F encontrado no modelo de Freundlich não é uma verdadeira constante de equilíbrio de adsorção e não pode ser convertido em K_e^o (Tran *et al.*, 2021).

2.3.1.3.4. Teste de pH

Para o estudo de pH, foram utilizados 6 mg de adsorvente e 40 mL de volume do corante AM na concentração de 10 mg L^{-1} . Para modificar o pH da solução foi utilizado a base NaOH (Vetec – 99 %) e o ácido HCl (Vetec – 37 %), ambos na concentração de 0,1 M. Para aferição do pH foi utilizado um pHmetro (Kasvi). O teste foi conduzido por 150 min.

2.3.1.3.5. Teste de reutilização

O estudo de reutilização torna-se fundamental na avaliação das propriedades adsorptivas de uma amostra, especialmente considerando sua viabilidade comercial e aplicação em larga escala. Para isso, foram utilizados 15 mg de adsorvente. Quanto ao volume da solução de corante AM, no primeiro ciclo foram adicionados 15 mL, enquanto nos ciclos seguintes foram utilizados 14,5 mL, sempre na concentração inicial de 100 mg L^{-1} , sob temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Para investigar a reutilização dos adsorventes, inicialmente foi avaliada a capacidade de dessorção das amostras, considerando a influência do solvente utilizado nesse processo. Foram testados dois solventes NaOH (0,1 M – Vetec, 99 %) e uma mistura de HCl (0,1 M – Vetec, 37%) com álcool etílico (Dinâmica – 99,5 %), na proporção de 1:1. A escolha desses solventes foi baseada em estudos prévios encontrados na literatura (Ibikunle *et al.*, 2024; Khan *et al.*, 2024).

Em cada ciclo, após a adsorção, removiam-se 14,5 mL da solução de corante e adicionavam-se 14,5 mL do solvente. Em seguida, foram realizadas três lavagens com o solvente, aferindo-se a absorvância a cada etapa, para monitorar a eficiência da dessorção. Posteriormente, a amostra era lavada com água destilada até o pH ficar neutro, e uma nova alíquota de 14,5 mL do corante AM era adicionada. Esse procedimento foi repetido ao longo de cinco ciclos de reutilização.

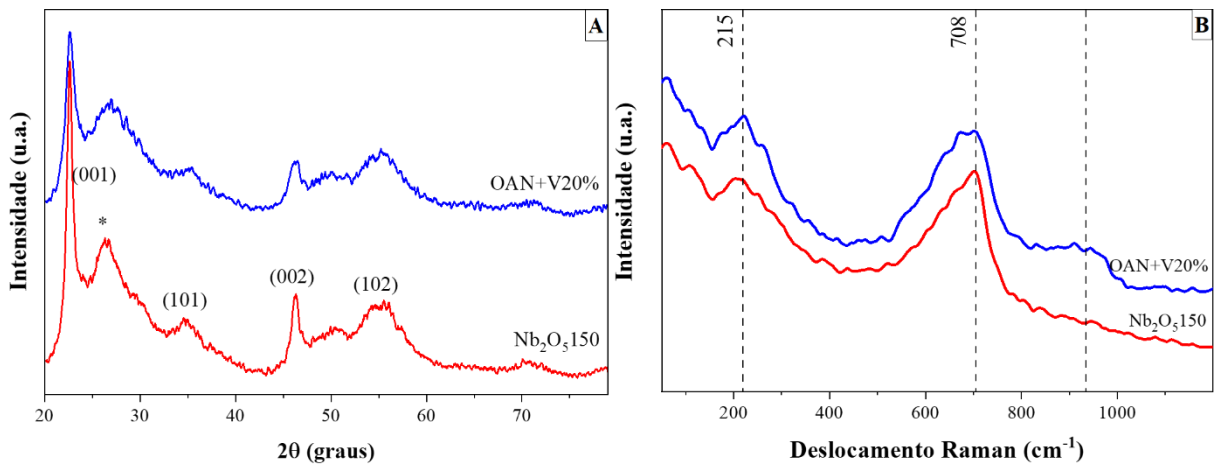
Nos testes em que a amostra apresentava uma perda significativa de desempenho já no segundo ciclo, o teste era interrompido.

2.3.2. Resultados

As amostras foram caracterizadas visando estudar suas propriedades físicas e químicas. Entre as amostras de Nb_2O_5 modificadas por V_2O_5 , as caracterizações foram realizadas apenas

com a amostra OAN+V20%, pois esta apresentou resultado superior as demais proporções, em relação a adsorção do corante AM. Na Figura 24 são apresentados os difratogramas de raios X e os espectros Raman.

Figura 24 – A) Difratogramas de raios X e B) espectros Raman das amostras Nb₂O₅150 e OAN+V20%.



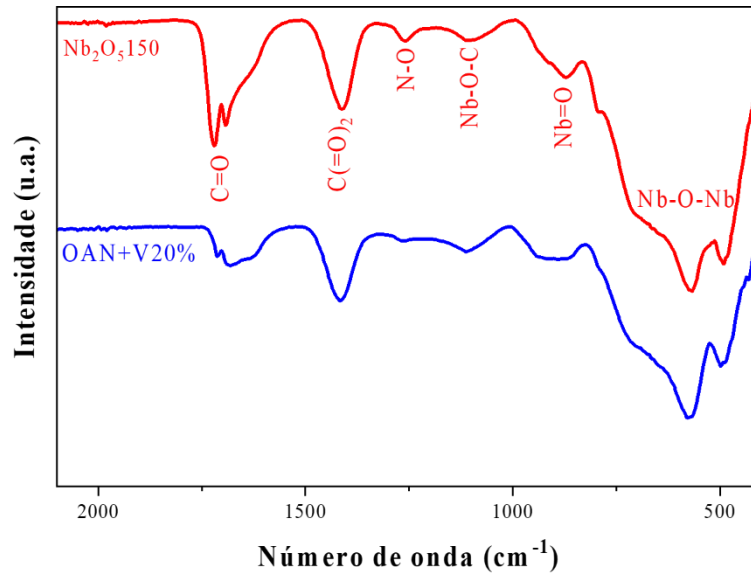
Fonte: elaborada pela autora.

Os planos encontrados no DRX para a amostra Nb₂O₅150, são referentes a fase ortorrômbica para o Nb₂O₅ de acordo com o JCPDS, n° 27-1003 (Ko; Weissman, 1990). Além disso, foi encontrado óxido de nióbio hidratado, identificado pelo plano em * (Wang, Xu *et al.*, 2012). Já em relação a amostra OAN+V20%, os mesmos planos encontrados para o Nb₂O₅ foram indexados. No entanto, apenas por essa técnica não foi possível identificar a presença de V₂O₅.

A partir dos espectros Raman apresentados na Figura 24-B, pôde-se identificar a banda 652 cm⁻¹, que indica a presença de Nb₂O₅.nH₂O, também encontrado nos dados de DRX. Essa banda está mais larga para a amostra OAN+V20% em relação ao Nb₂O₅150, indicando a presença de vanádio na estrutura. Essa modificação contribui para uma redução no grau de cristalização e promove o alargamento dos modos Raman. Já a banda 708 cm⁻¹ é característica da fase ortorrômbica para o Nb₂O₅, e foi identificada para ambas as amostras. Entre 650 e 710 cm⁻¹ foi atribuído ao modo de estiramento simétrico dos poliedros de NbO (NbO₆⁻⁷, NbO₇⁻⁹, NbO₈⁻¹¹). Já em 960 cm⁻¹ há um ombro largo, atribuído ao estiramento dos grupos superficiais de Nb=O, esse grupo está relacionado ao grau de amorfismo e grupos ácidos na amostra (Lopes; Paris; Ribeiro, 2014).

Os espectros de FTIR das amostras Nb₂O₅150 e OAN+V20% são apresentados na Figura 25. As informações obtidas por essa técnica permitem compreender como as moléculas estão ligadas na superfície das amostras.

Figura 25 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras OAN+V20% e Nb₂O₅150.



Fonte: elaborada pela autora.

O espectro da amostra Nb₂O₅150 revelou as bandas: 1410 cm⁻¹ referente ao íon oxalato (C(=O)₂), 1260 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação N-O, que pode ser resultado da oxidação de grupos amônia (NO_x), e em 1720 cm⁻¹ refere se a carbonila (C=O). Essas bandas são atribuídas a resíduos da síntese, possivelmente presentes na superfície do material, associados ao complexo amoniacal de nióbio. A banda em 1100 cm⁻¹ é atribuída a ligação Nb-O-C (Lopes, 2013).

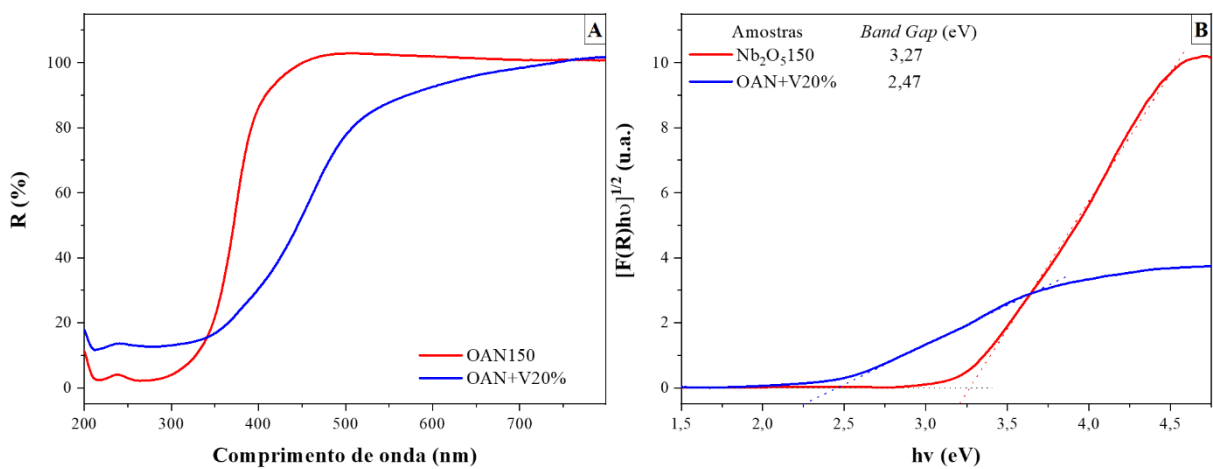
As vibrações entre 830 e 500 cm⁻¹ são relatadas para a vibração angular Nb-O-Nb, já em 873 cm⁻¹ refere se ao estiramento Nb=O (Carvalho *et al.*, 2017). Na amostra OAN+V20%, não foram identificadas novas bandas em relação a amostra Nb₂O₅150, apenas um ombro mais estendido em 873 cm⁻¹. Bandas atribuídas às ligações V=O geralmente são encontradas entre 2025 e 2045 cm⁻¹, porém não foram detectadas nessa amostra (Akbaş; Mítzel; Hönice, 1996).

Além disso, observa-se que as bandas da amostra sem vanádio são mais bem definidas em comparação com aquelas da OAN+V20%, o que indica um maior grau de cristalização. Esse

resultado sugere que a adição de vanádio à estrutura do Nb_2O_5 reduz a cristalinidade do material.

Para analisar tanto as propriedades ópticas quanto a possibilidade de uma modificação estrutural, espectros de refletância difusa foram obtidos, e através do método de Kubelka-Munk, a energia de *band gap* das amostras foi estimado, como apresentado na Figura 26.

Figura 26 – A) Espectros de refletância difusa e B) energias de *band gap* estimados para as amostras OAN150 e OAN+V20%.

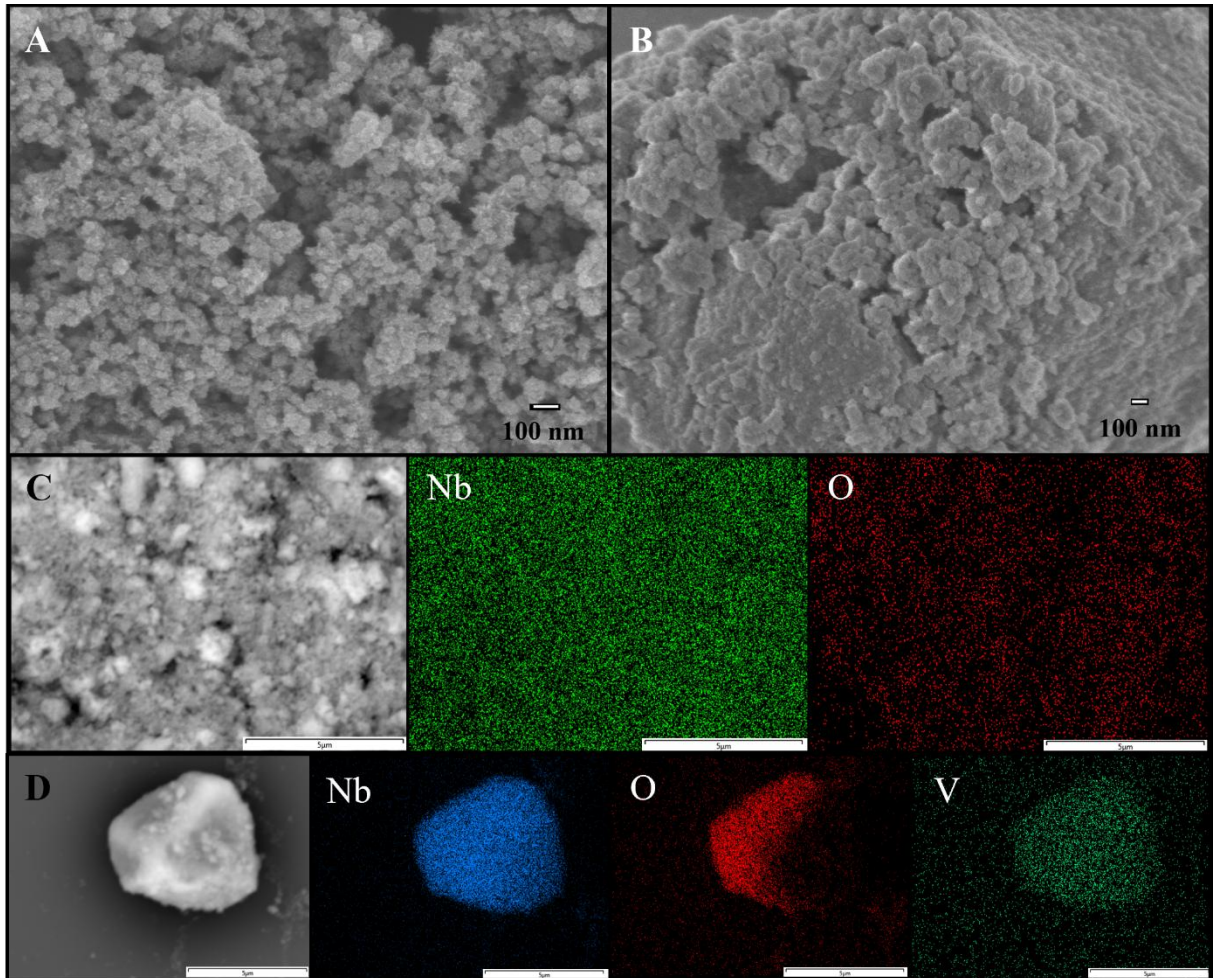


Fonte: elaborada pela autora.

Como esperado, o *band gap* estimado para o Nb_2O_5 (OAN150) foi de 3,27 eV, similar a literatura (Yan *et al.*, 2014). No entanto, para a amostra OAN+V20% o valor estimado foi de 2,47 eV, indicando que houve um deslocamento na faixa de absorção para a região do visível. Esse tipo de comportamento é característico de dopagem, como já foi discutido na seção anterior (2.2.4), para a amostra NbV01. Da mesma forma, como o V_2O_5 foi dissolvido na solução, pode-se concluir que o Nb_2O_5 foi dopado com vanádio.

As micrografias obtidas por MEV-FEG, assim como a distribuição dos elementos determinada por EDS para as amostras Nb_2O_5 150 e OAN+V20%, são apresentadas na Figura 27. Essa técnica é importante para compreender a morfologia e analisar os elementos presentes nas amostras.

Figura 27 – Micrografias de MEV-FEG e mapeamento dos elementos obtido por EDS para as amostras: A) e C) Nb_2O_5 150 e B) e D) OAN+V20%.



Fonte: elaborada pela autora.

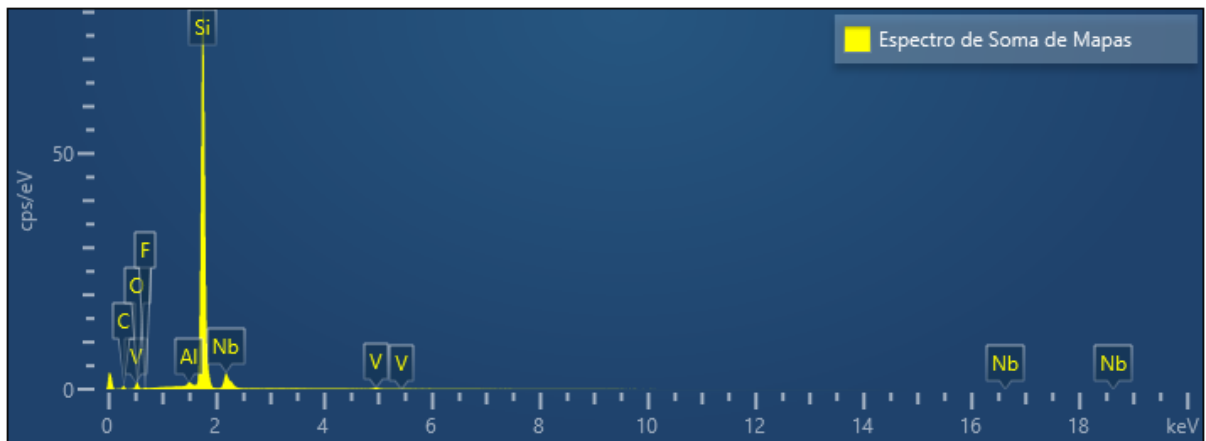
As micrografias obtidas para as amostras Nb_2O_5 150 e OAN+V20% revelam morfologias diferentes. Na amostra de Nb_2O_5 isolado, as partículas apresentam homogeneidade, com tamanhos e formas similares, característica da baixa temperatura empregada na síntese. Por outro lado, na amostra dopada com vanádio, não se observam partículas com morfologia uniforme; elas se apresentam menos definidas e mais aglomeradas. Esses resultados evidenciam as alterações morfológicas entre as amostras, confirmando a modificação estrutural do Nb_2O_5 , promovida pela dopagem com vanádio.

A partir da análise do EDS, concluiu-se que para a amostra sem vanádio (Nb_2O_5 150) foi encontrado nióbio e oxigênio, como esperado. Já na amostra OAN+V20%, além desses elementos também foi encontrado vanádio sobre toda a amostra. Como foi identificado vanádio e nióbio nas mesmas regiões, contudo o vanádio em menor quantidade aparente, este é um forte

indicativo que o Nb_2O_5 foi dopado com vanádio. Dessa forma, essa técnica possibilitou a confirmação que o vanádio adicionado na síntese, foi incorporado ao material.

Análises de EDS forneceram informações sobre as quantidades de cada elemento, esses dados são apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Espectro de soma de mapas para a amostra OAN+V20%.



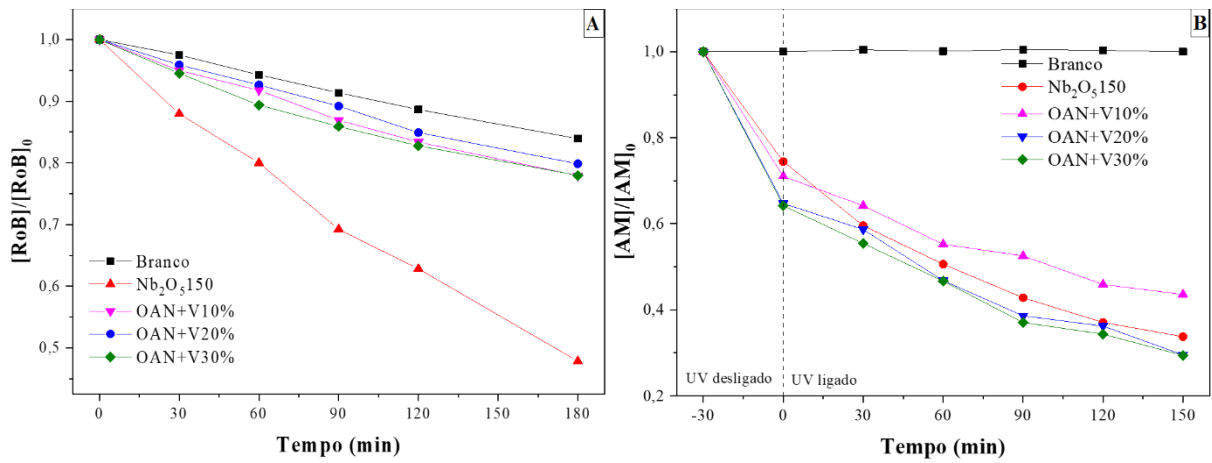
Fonte: elaborada pela autora.

Para a amostra OAN+V20% foram encontrados os valores de 11,65 % em peso de Nb, 6,33 % de O e 0,84 % de V, os demais elementos presentes são referentes ao porta-amostra ou a preparação da amostra para análise. Dessa forma, a proporção molar estimada foi de 1:8 (V:Nb), correspondendo à metade do valor previamente calculado para o V_2O_5 antes da síntese, que seria de 1:4. Essa diminuição pode ter ocorrido devido à não incorporação completa do V durante a síntese do novo material.

2.3.2.1. Estudos das Propriedades Fotocatalíticas

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando os corantes RoB e AM sob radiação UV, os dados obtidos são apresentados em gráficos na Figura 29.

Figura 29 – Decaimento da concentração dos corantes A) RoB e B) AM usando as amostras $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ sob radiação UV.

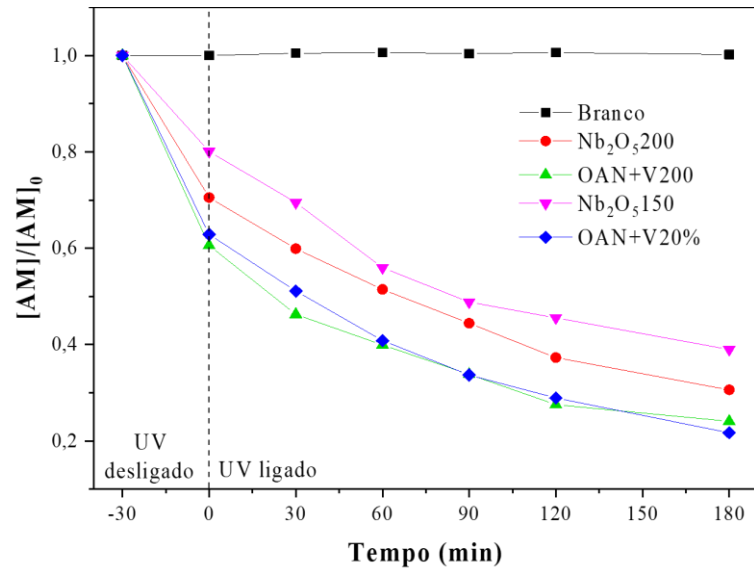


Fonte: elaborada pela autora.

O resultado mostrou que para a degradação da RoB, a dopagem do Nb_2O_5 com vanádio diminuiu o desempenho fotocatalítico em relação ao Nb_2O_5 puro, em todas as proporções. Já em relação ao corante AM observou-se um desempenho semelhante ao Nb_2O_5 , com uma melhora pouco significativa em 150 min de teste. No entanto, em 30 min na ausência de radiação, observou-se que todas as amostras analisadas adsorveram o corante AM. Além disso, a amostra OAN+V20% apresentou um acréscimo de 14% na adsorção em relação ao Nb_2O_5 isolado, sugerindo que a dopagem do Nb_2O_5 aprimorou suas propriedades adsorptivas. Dessa forma, essas propriedades foram investigadas com maior detalhamento, e os resultados são apresentados na próxima seção.

Como descrito na metodologia, visto que a amostra OAN+V20% mostrou o melhor desempenho na descoloração do corante AM, esta condição foi replicada na temperatura de 200 °C, visando aprimorar o desempenho desta amostra. Esse estudo é apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Descoloração do corante AM utilizando as amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ variando a temperatura.



Fonte: elaborada pela autora.

Por esses dados, concluiu-se que, independentemente da temperatura as amostras contendo vanádio (OAN+V20% e OAN+V200) apresentaram o mesmo resultado. Ao comparar os materiais dopados ao Nb_2O_5 tratado na mesma temperatura, observou-se que a amostra OAN+V20% apresentou um desempenho 28 % superior em relação ao Nb_2O_5 150, enquanto a amostra OAN+V200 foi 9 % superior em comparação ao Nb_2O_5 200.

Dessa forma, a amostra OAN+V20% se mostra mais vantajosa para aplicação fotocatalítica, e a sua síntese requer menor consumo de energia em comparação com a síntese da amostra OAN+V200, tornando o processo mais eficiente e economicamente viável.

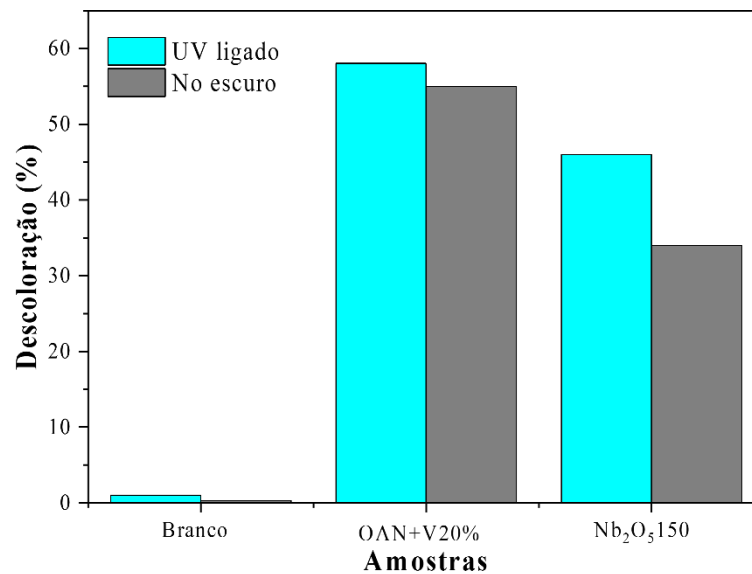
2.3.2.2. Estudo das propriedades adsorptivas

Como foi mencionado na seção anterior, ao estudar as propriedades fotocatalíticas das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ frente a degradação do corante AM, notou-se que em 30 minutos na ausência de radiação, a concentração do corante já havia diminuído significativamente. Devido à ausência de radiação, o processo que ocorreu foi de adsorção do corante na superfície do material.

Por isso, foi estudado o quanto do valor obtido seria adsorção e o quanto seria os dois processos combinados (fotodegradação e adsorção). Dessa forma, nas mesmas condições, as amostras Nb_2O_5 150 e OAN+V20% ficaram 120 min na ausência de radiação e no fotoreator

sob radiação UV, simultaneamente. Esses resultados são apresentados em forma de gráfico de barras na Figura 31.

Figura 31 – Comparação entre as propriedades adsorptivas e fotocatalíticas para as amostras OAN+V20% e Nb_2O_5 150.



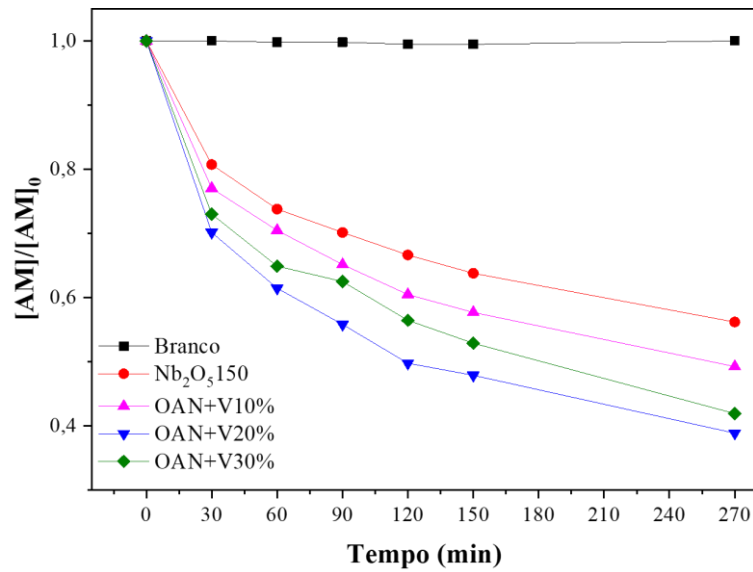
Fonte: elaborada pela autora.

A partir desse estudo, foi possível compreender se a eficiência das amostras está relacionada apenas a um processo, ou ainda, a ambos. Com esse resultado, concluiu-se que para a amostra Nb_2O_5 150, na presença de radiação UV, a sua eficiência melhorou em torno de 35 % em comparação ao estudo realizado na ausência de radiação. Para a amostra OAN+V20%, o aumento na descoloração do corante AM sob radiação UV foi de 5 %, valor muito baixo para ser considerado.

Dessa forma, a eficiência observada na descoloração do corante AM está relacionada exclusivamente as propriedades adsorptivas da amostra OAN+V20%, que foram melhoradas em relação ao Nb_2O_5 isolado.

Como foi observado que ao dopar o Nb_2O_5 com vanádio, as propriedades adsorptivas do Nb_2O_5 foram melhoradas, se tornou necessário estudá-las. Para isso, foram conduzidos estudos quanto a sua capacidade de adsorção. Dessa forma, estudos cinéticos foram realizados para verificar o decaimento da concentração do corante em decorrência do tempo. O resultado é apresentado no gráfico da Figura 32.

Figura 32 – Cinética de adsorção do corante AM utilizando as amostras de Nb₂O₅/V₂O₅.



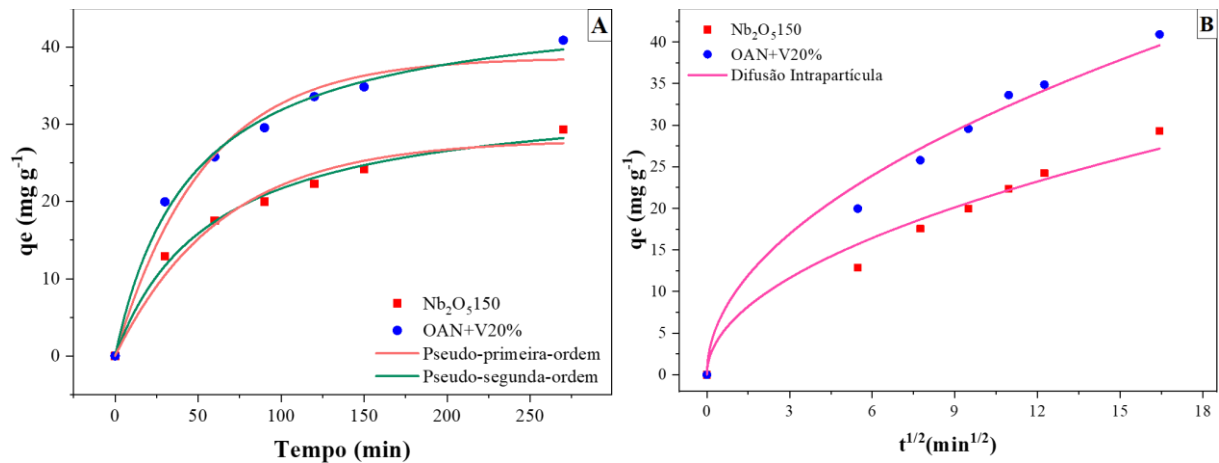
Fonte: elaborada pela autora.

Pelo gráfico da cinética de adsorção observou-se que em todas as proporções, os materiais modificados com vanádio apresentaram resultados superiores ao Nb₂O₅. Isso indica que a presença do V₂O₅ favoreceu as propriedades adsorptivas do Nb₂O₅, em especial na condição de 20 %, já que a adsorção foi 38,6 % superior ao Nb₂O₅ após 270 min.

Como a amostra OAN+V20% apresentou o melhor resultado no estudo cinético, este resultado foi aplicado em três modelos matemáticos não lineares: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (PPO e PSO), e por difusão intrapartícula. Os gráficos são apresentados na Figura 33, e os parâmetros encontrados na Tabela 5.

Esse estudo é importante para compreender o mecanismo de adsorção das amostras. Para isso, foi necessário analisar as métricas R^2_{adj} e o DP. Dessa forma, o maior R^2_{adj} e menor DP encontrados, para ambas as amostras, foi pelo modelo PSO.

Figura 33 – Ajustes dos dados de cinética de adsorção nos modelos A) PPO, PSO e B) difusão intrapartícula para as amostras OAN+V20% e Nb₂O₅150.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 5 – Parâmetros dos modelos PPO, PSO e de difusão intrapartícula para a adsorção do corante AM nos adsorventes Nb₂O₅150 e OAN+V20%.

	Amostras	
	Nb ₂ O ₅ 150	OAN+V20%
Pseudo-primeira-ordem		
q _e (mg g ⁻¹)	27,98	38,66
k ₁ (min ⁻¹)	0,0156	0,0187
R ² _{adj}	0,9699	0,9730
DP (mg g ⁻¹)	1,6447	2,2062
BIC	8,50	12,61
Pseudo-segunda-ordem		
q _e (mg g ⁻¹)	34,32	46,46
k ₂ (10 ⁻³ g mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,00	4,69
R ² _{adj}	0,9905	0,9931
SD (mg g ⁻¹)	0,9269	1,1169
BIC	0,47	3,01
Difusão intrapartícula		
k _{id} (min ⁻¹)	6,7069	9,7706
C _{di}	5,92 10 ⁻¹⁵	3,27 10 ⁻¹²
R ² _{adj}	0,9674	0,9841
DP (mg g ⁻¹)	1,7130	1,6946
BIC	9,07	8,92

Fonte: elaborada pela autora.

Para confirmar esse modelo, o BIC foi comparado. Para a amostra Nb₂O₅150, a diferença entre o modelo PSO e os demais ficou em torno de 8, indicando que há fortes evidências que o modelo PSO ajusta melhor os dados.

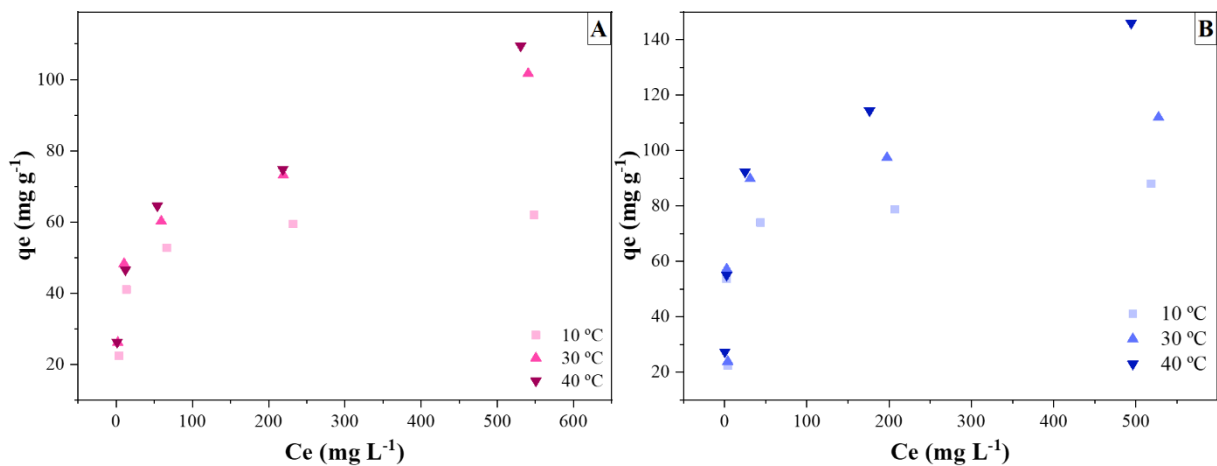
Já para a amostra OAN+V20%, o ΔBIC entre o modelo PSO e o de difusão intrapartícula foi de 5,91, e em relação ao modelo PPO foi de 9,6. Embora não tenha atingido o valor de 6 quando comparado a difusão intrapartícula, pode-se dizer que há fortes indícios que este é o melhor ajuste para a amostra OAN+V20%, confirmando a análise estatística inicial. Dessa forma, de acordo com o estudo cinético, o mecanismo predominante de adsorção é por quimissorção.

A partir desse modelo matemático, foi estimado a constante de velocidade (k_2) e a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) das amostras. Como apresentado na Tabela 5, o k_2 foi de 5,00 e $4,69 \cdot 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e o q_e foi igual a 34,3 e $46,5 \text{ mg g}^{-1}$ para as amostras Nb_2O_5 150 e OAN+V20%, respectivamente.

O k_2 para essa análise representa a quantidade de adsorvente necessária para adsorver 1 mg de adsorvato por min, como indicado pela unidade. Sendo assim, quanto maior o k_2 , maior será a quantidade de adsorvente necessária para adsorver uma mesma quantidade de adsorvato. Dessa forma, utilizou-se 7 % a menos do adsorvente OAN+V20% em relação ao Nb_2O_5 150, para adsorver a mesma quantidade de corante. Além disso, a capacidade adsorvativa de equilíbrio para a amostra OAN+V20% foi 36 % maior que o Nb_2O_5 150, portanto, além de mais rápido também adsorve mais corante.

Além do estudo cinético, isotermas de adsorção foram conduzidas, visando estimar a capacidade máxima adsorvida pelo adsorvente. A temperatura foi variada entre 10 e 40 °C, e os resultados são apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Isotermas de adsorção do corante AM utilizando as amostras A) Nb_2O_5 150 e B) OAN+V20%.



Fonte: elaborada pela autora.

Conforme observado nos gráficos, a amostra OAN+V20% apresentou valores de adsorção superiores em relação à amostra Nb₂O₅150 sob as mesmas condições. Além de adsorver o corante AM mais rapidamente, também demonstrou maior capacidade de adsorção, indicando um desempenho adsorptivo mais eficiente. Além disso, observou-se que o aumento da temperatura resulta em um aumento na capacidade de adsorção para a amostra OAN+V20%, sem que a capacidade máxima seja alcançada dentro das temperaturas avaliadas. Enquanto isso, para a amostra Nb₂O₅150, a capacidade máxima de adsorção é atingida em 30 °C, sem apresentar variação significativa quando a temperatura é elevada para 40 °C.

Além dessa análise, os parâmetros termodinâmicos podem ser determinados a partir das isotermas. No entanto, antes disso, é necessário ajustar os dados aos modelos de isoterma. Nesse estudo, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, já o modelo de Liu não é apresentado, pois não convergiu adequadamente aos dados.

Os gráficos ajustados são apresentados na Figura 35, enquanto os parâmetros obtidos para cada modelo estão detalhados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros encontrados para os modelos de Langmuir e Freundlich, utilizando os adsorventes Nb₂O₅150 e OAN+V20%.

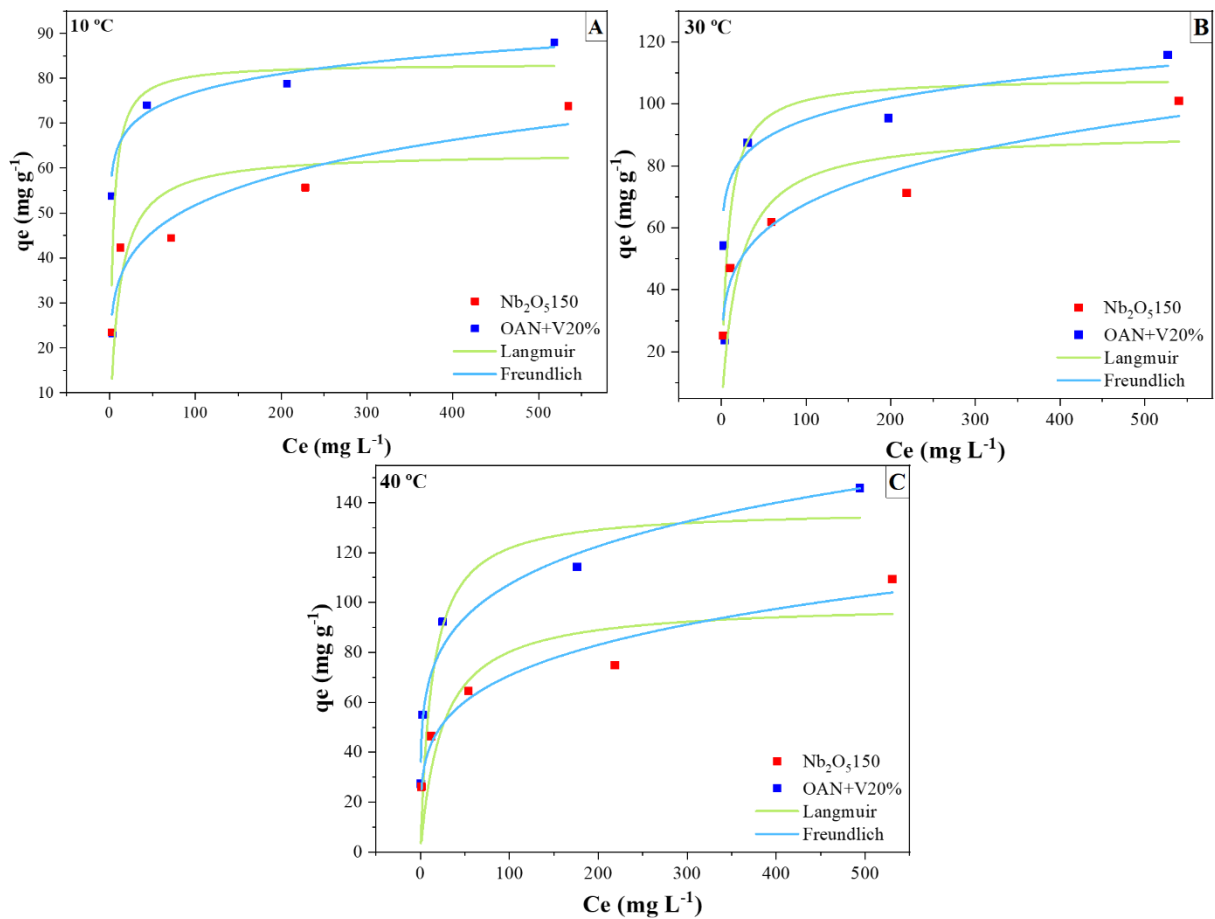
(continua)

Temperatura (°C)	10	30	40
Nb ₂ O ₅ 150			
Langmuir			
q _{max} (mg g ⁻¹)	63,54	91,01	99,81
K _L (L mg ⁻¹)	0,0929	0,0505	0,0409
R ² _{adj}	0,9979	0,9971	0,9965
DP (mg g ⁻¹)	10,21	12,32	13,38
BIC	23,90	25,78	26,60
Freundlich			
K _F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{1/n_F})	22,79	26,03	24,39
n _F	5,61	4,82	4,32
R ² _{adj}	0,9994	0,9993	0,9991
DP (mg g ⁻¹)	5,47	6,09	6,92
BIC	17,65	18,73	20,01
OAN+V20%			
Langmuir			
q _{max} (mg g ⁻¹)	83,30	108,55	137,55
K _L (L mg ⁻¹)	0,2861	0,13625	0,07672
R ² _{adj}	0,9996	0,9988	0,9973
DP (mg g ⁻¹)	4,68	7,87	11,18

(conclusão)			
Temperatura (°C)	10	30	40
BIC	16,09	21,29	24,81
Freundlich			
K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$)	54,68	59,59	44,36
n_F	13,48	9,90	5,21
R^2_{adj}	0,9998	0,9995	0,9682
DP (mg g^{-1})	2,82	5,20	8,38
BIC	11,04	17,15	21,92

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 35 – Efeito da temperatura nas isotermas de adsorção do corante AM nos adsorventes Nb₂O₅150 e OAN+V20%: A) 10 °C, B) 30 °C e C) 40 °C.



Fonte: elaborada pela autora.

Para determinar qual modelo melhor se ajusta aos dados, foram comparados os valores de R^2_{adj} e o DP. No caso da amostra Nb₂O₅, todos os R^2_{adj} apresentaram valores próximos a 1, tornando inviável a comparação apenas com essa métrica. Por outro lado, ao analisar o DP,

observou-se que, nas três temperaturas avaliadas, o modelo de Freundlich apresentou valores mais baixos em relação ao modelo de Langmuir, sugerindo um ajuste superior.

Para aumentar a precisão da análise, foi realizada a comparação do ΔBIC entre os modelos. A diferença encontrada variou entre 6 e 7, o que indica que há evidências de que o modelo de Freundlich ajusta melhor os dados do que o modelo de Langmuir.

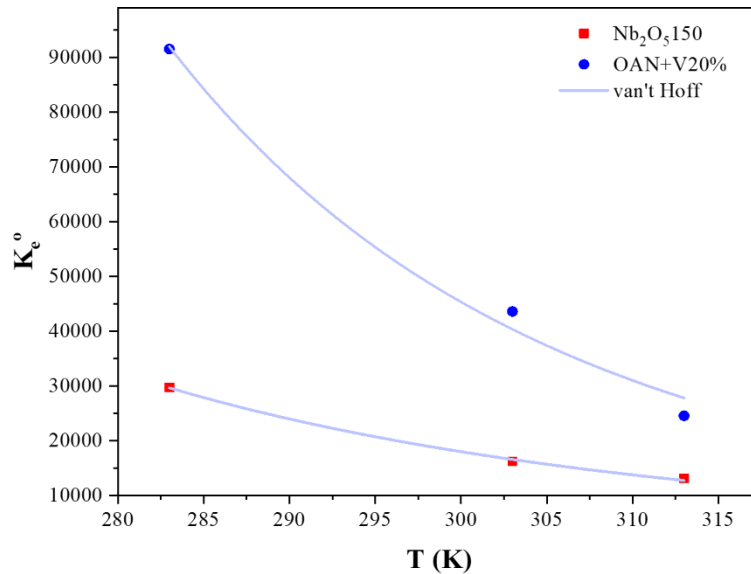
Assim como observado para a amostra Nb_2O_5 , os valores de R^2_{adj} da amostra OAN+V20% foram próximos de 1 em ambos os modelos. O mesmo padrão foi verificado para o DP, que apresentou valores menores para o modelo de Freundlich em todas as temperaturas avaliadas.

Já a comparação do ΔBIC revelou uma variação entre 3 e 5, indicando que há evidências de que o modelo de Freundlich apresenta um melhor ajuste em relação ao modelo de Langmuir. No entanto, essa diferença não é suficientemente expressiva para concluir, com total certeza, que o modelo de Freundlich é a melhor representação dos dados.

Como o modelo de Freundlich não fornece diretamente a capacidade máxima adsorvida, este parâmetro pode ser estimado por meio dos dados experimentais. Para a amostra Nb_2O_5 150 o q_{max} encontrado foi próximo a 100 mg g^{-1} a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, já para a amostra OAN+V20% o q_{max} foi de aproximadamente 140 mg g^{-1} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Dessa forma, a dopagem do Nb_2O_5 com vanádio proporcionou uma melhoria de aproximadamente 40 % na capacidade máxima de adsorção em comparação ao Nb_2O_5 puro.

Além de estimar a capacidade máxima adsorvida, as isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros termodinâmicos. Para isso, foi construído um gráfico de K_e° versus T, seguindo a abordagem de van't Hoff. No entanto, o modelo de Freundlich não fornece a constante de equilíbrio necessária para o cálculo de K_e° , conforme discutido na seção experimental (Seção 2.3.1.3.3).

Dessa forma, considerando que a diferença entre os modelos de Langmuir e Freundlich foi inconclusiva (o ΔBIC não foi maior que 10), optou-se por utilizar as constantes de equilíbrio (K_L) do modelo de Langmuir para determinar os parâmetros termodinâmicos. O gráfico de K_e° versus T é apresentado na Figura 36, e os parâmetros termodinâmicos obtidos a partir dessa análise estão detalhados na Tabela 7.

Figura 36 – Gráfico de van't Hoff para a adsorção de AM utilizando as amostras Nb₂O₅150 e OAN+V20%.

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AM nas amostras Nb₂O₅150 e OAN+V20 %.

(continua)

Temperatura (°C)	10	30	40
Langmuir			
Nb₂O₅150			
K _e ^o	29714,1	16152,4	13081,9
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	- 24,23	- 24,41	- 24,67
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	- 20,77	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	12,23	-
R ²	-	0,9981	-
R ² _{adj}	-	0,9962	-
OAN+V20%			
K _e ^o	91509,1	43579,6	24538,9
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	- 26,87	- 26,91	- 26,30
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	- 29,38	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	- 8,79	-
R ²	-	0,9911	-
R ² _{adj}	-	0,9821	-

Fonte: elaborada pela autora.

Os valores de R² e R²_{adj} obtidos para ambas as amostras foram próximos de 1, indicando que os valores dos parâmetros encontrados são razoavelmente confiáveis. As variações da energia livre de Gibbs (ΔG°) foram menores que zero (< 0), sugerindo que o processo é espontâneo e favorável para ambas as amostras.

A variação na entropia (ΔS°) foi positiva para a amostra Nb₂O₅150, indicando um aumento na aleatoriedade e um estado mais desorganizado do sistema após a adsorção do corante AM (Lima *et al.*, 2019). Enquanto para a amostra OAN+V20%, o valor de ΔS° foi negativo, sugerindo uma diminuição na aleatoriedade na interface entre a amostra OAN+V20% e o corante AM, durante o processo (Bian *et al.*, 2024).

Em relação a variação da entalpia (ΔH°), os valores obtidos foram negativos, indicando que o processo é exotérmico. A magnitude de ΔH° foi de 20,77 kJ mol⁻¹ para a amostra Nb₂O₅150 e 29,38 kJ mol⁻¹ para a OAN+V20%.

A análise da magnitude da entalpia fornece informações importantes para compreender melhor o mecanismo de adsorção. Geralmente, quando $\Delta H^\circ \leq 60$ kJ mol⁻¹, a adsorção é caracterizada como fisissorção, enquanto valores superiores a 200 kJ mol⁻¹, indicam um processo de quimissorção (Tran *et al.*, 2021). No intervalo de $25 < \Delta H^\circ < 60$ kJ mol⁻¹, as interações envolvem ligações de hidrogênio, sugerindo a predominância da fisissorção. Já quando $\Delta H^\circ < 20$ kJ mol⁻¹, as forças de van der Waal são as principais responsáveis pelo processo (Cunha *et al.*, 2020).

Dessa forma, os resultados para ambas as amostras estudadas, indicam que a adsorção ocorreu predominantemente por fisissorção, visto que ΔH° está abaixo 40 kJ mol⁻¹, valor característico de interações mais fracas, como ligações de hidrogênio e forças de van der Waal.

Esse resultado difere do encontrado no estudo de cinética de adsorção, que apresentou que o mecanismo de quimissorção foi predominante para a adsorção. No entanto, como discutido na literatura (Tran *et al.*, 2017), processos adsortivos podem ocorrer por mais de um mecanismo. Por isso, o potencial zeta foi analisado para compreender melhor a superfície do material. Esse resultado e a área superficial específica (SSA) são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Potencial zeta (medido em pH 7) e área superficial específica das amostras Nb₂O₅150 e OAN+V20%.

Amostra	Potencial Zeta (mV)	SSA (m ² g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅ 150	- 36,5	176,2
OAN+V20%	- 43,3	246,4

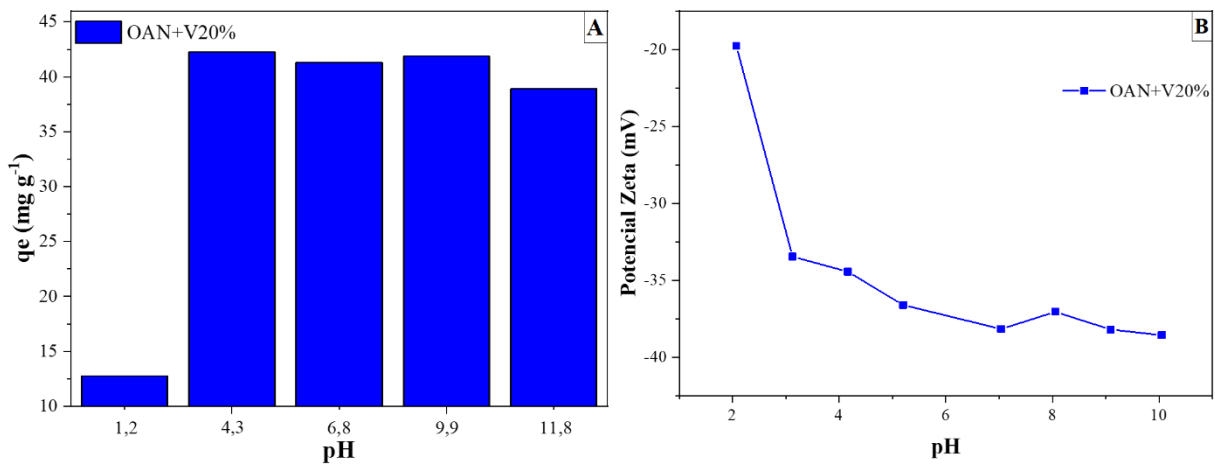
Fonte: elaborada pela autora.

A amostra OAN+V20% apresentou um aumento de 39,8 % na SSA em relação ao Nb₂O₅150. Esse aumento pode estar diretamente relacionado à melhoria das propriedades adsorptivas da amostra.

Além disso, a análise do potencial zeta revela que, no pH estudado, a superfície da amostra dopada (OAN+V20%) é aproximadamente 18 % mais negativa em comparação ao Nb₂O₅ isolado. Esse resultado, aliado aos dados das isotermas de adsorção, reforça a relevância do mecanismo de fisissorção na adsorção do corante AM, uma vez que se trata de um corante catiônico. Dessa forma, a maior negatividade da superfície da amostra OAN+V20% pode justificar seu desempenho adsorptivo superior.

Para complementar esse estudo, a influência do pH na adsorção do corante AM foi avaliada. Além disso, o potencial zeta da amostra OAN+V20% foi medido em diferentes valores de pH. Os resultados dessas análises são apresentados na Figura 37.

Figura 37 – Efeito do pH na A) adsorção do corante AM, e B) no potencial zeta da amostra OAN+V20%.



Fonte: elaborada pela autora.

O efeito do pH da solução desempenha um papel fundamental na compreensão do mecanismo de adsorção (Olusegun; De Sousa Lima; Mohallem, 2018). Com esse estudo, foi possível inferir que apenas no pH próximo a 2, a capacidade adsorptiva do material é reduzida, enquanto nos demais valores de pH estudados, a capacidade se manteve próximo a 42 mg g⁻¹, tendo variações pouco significativas.

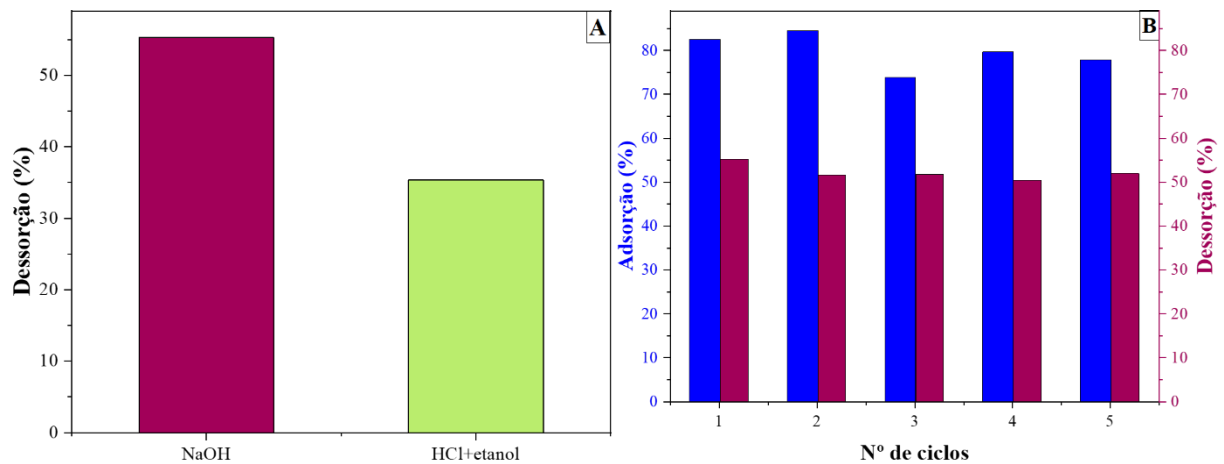
A baixa adsorção no pH 2 sugere que, há uma repulsão eletrostática entre o corante catiônico (AM⁺) e as cargas positivas na superfície do adsorvente (OAN+V20%⁺). Isso ocorre quando

partículas de cargas iguais se aproximam, gerando campos de potencial elétrico em suas superfícies. Esses campos superam a força atrativa de van der Waals, causando uma repulsão eletrostática entre as partículas (Zhang *et al.*, 2019). No entanto, quando o pH era maior que 2, a superfície do adsorvente se tornou negativa, como observado pela Figura 37-B, possibilitando a adsorção do corante.

Esse resultado confirma que as cargas superficiais da amostra OAN+V20% influenciaram diretamente sua capacidade adsortiva. Dessa forma, os dados corroboram a hipótese de que o processo ocorreu por fisissorção.

Para finalizar o estudo de adsorção, foram realizados testes de reutilização com a amostra OAN+V20%. Inicialmente, um estudo de dessorção utilizando dois solventes foi realizado, visando analisar qual promovia melhor a dessorção. Para tal, foram utilizados os solventes NaOH e HCl+etanol. Esse estudo é apresentado na Figura 38-A. A partir disso, nota-se que o NaOH promoveu uma dessorção 36 % superior em comparação ao HCl+etanol. Dessa forma, o NaOH foi utilizado como o solvente nos testes de reutilização.

Figura 38 – A) Influência do solvente na dessorção, e B) teste de reutilização em 5 ciclos para a amostra OAN+V20%.



Fonte: elaborada pela autora.

Para o estudo de reutilização, a amostra foi saturada na concentração de 100 mg L^{-1} , apresentado na Figura 38-B. O teste indicou que a dessorção do corante AM foi eficiente, possibilitando que o material continuasse adsorvendo, mesmo após cinco ciclos.

Pequenas variações entre os ciclos foram observadas, mas isso pode estar relacionado a perda de material. Para investigar isso, a massa final foi medida, tendo uma redução de 28 % na massa do adsorvente em relação ao primeiro ciclo. No entanto, esse valor não demonstra ter influenciado negativamente no teste de reutilização da amostra, se mostrando eficiente para reutilização.

Além disso, os testes de dessorção sugerem que a adsorção do corante AM ocorre por troca iônica, visto que a dessorção foi eficiente em meio alcalino (Gad; El-Sayed, 2009).

2.3.3. Considerações Parciais

A presença de vanádio induziu distorções na rede cristalina, como evidenciado pelas análises Raman e FTIR, levando à diminuição da cristalinidade do material em relação ao Nb₂O₅ não modificado. Além disso, a redução na energia de *band gap* do Nb₂O₅, observada por DRS, confirma a dopagem do material, visto que este deslocamento é uma característica comum em processos de dopagem. Nesse caso, o *band gap* foi reduzido de 3,27 eV para 2,47 eV. E a análise de MEV-EDS confirmou a presença do vanádio, bem como sua distribuição no material.

Essas informações, aliadas às comparações fotocatalíticas entre as amostras, indicam que houve a modificação do Nb₂O₅ com V₂O₅. O estudo de fotodegradação do corante RoB mostrou que as amostras contendo V₂O₅ apresentaram desempenho inferior ao Nb₂O₅ isolado. Por outro lado, na descoloração do corante AM, os materiais dopados (com proporções molares de 10, 20 e 30 %) apresentaram desempenho similar ao Nb₂O₅ puro.

Já em relação as propriedades adsorptivas, notou-se que a amostra OAN+V20% apresentou desempenho superior na adsorção do corante AM. Por isso, suas propriedades adsorptivas foram investigadas com maior detalhamento.

O estudo de cinética de adsorção inicialmente sugeriu que o mecanismo predominante seria por quimissorção. No entanto, os parâmetros termodinâmicos obtidos das isotermas de adsorção mostraram que a magnitude da ΔH° foi inferior a 60 kJ mol⁻¹ indicando que a adsorção ocorreria por fisissorção. Além disso, estudos complementares de pH revelaram que a redução da carga negativa da superfície do material em pH 2, levou a uma queda drástica na capacidade de adsorção do AM, reforçando ainda mais a hipótese de um mecanismo baseado em interações eletrostáticas comum da fisissorção.

Os testes também demonstraram a superioridade da amostra OAN+V20% em relação a Nb₂O₅150, visto que adsorveu o corante AM mais rapidamente. Além disso, as isotermas indicaram que a capacidade máxima de adsorção do material dopado foi 40 % superior ao Nb₂O₅ puro.

Por fim, os ensaios de reutilização mostraram que a amostra OAN+V20% pode ser reutilizada por pelo menos 5 ciclos, sem perdas significativas de eficiência. Assim, a metodologia empregada se apresentou promissora para obtenção de Nb₂O₅ dopado com vanádio, resultando em um material com desempenho adsorptivo superior ao Nb₂O₅ isolado.

3. MODIFICAÇÃO DO Nb₂O₅ POR TUNGSTÊNIO

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Síntese de Nb₂O₅

A síntese de Nb₂O₅ seguiu a mesma metodologia empregada no capítulo anterior (Leite *et al.*, 2006). Dessa forma, foi utilizado 3 g de oxalato amoniacal de nióbio (OAN) dissolvido em água, após a dissolução foi adicionado H₂O₂ na proporção de 1:10 de Nb:H₂O₂. Em seguida, a solução foi completada com água destilada até 130 mL e transferida para o reator de aço por 24 h a 150 °C e 200 °C, para a obtenção das amostras comparativas com as heterojunções. Para a síntese de um dos precursores do Nb₂O₅ na obtenção das heteroestruturas, a solução foi mantida a 100 °C por 12 h. Após o tratamento térmico, as amostras foram secas a 60 °C em estufa e posteriormente maceradas.

3.1.2. Síntese de WO₃

A síntese de WO₃ seguiu o procedimento descrito na literatura (De Castro; Avansi; Ribeiro, 2014), baseado no método de oxidação por peróxido com tratamento hidrotérmico. Para isso, foram utilizados 225 mg de ácido túngstico (H₂WO₄ – Sigma, Aldrich 99 %), que foi identificado como AT ao longo do trabalho, dissolvidos em H₂O₂ (Dinâmica – 35 %) na concentração de 0,025 mg L⁻¹.

Após um período de 4 h em repouso, o precursor se dissolveu completamente, resultando em uma solução transparente, que foi então transferida para um copo de teflon e completada até 130 mL com água destilada. A solução foi submetida a tratamento hidrotérmico por 24 h a 200 °C. O material obtido foi centrifugado para separação, seco em estufa a 60 °C e macerado, resultando em um pó levemente amarelado.

É importante ressaltar que, ao repetir o mesmo procedimento a 150 °C, o óxido não precipitou. Dessa forma, a síntese utilizando AT deve ser conduzida a 200 °C para garantir a formação de WO₃.

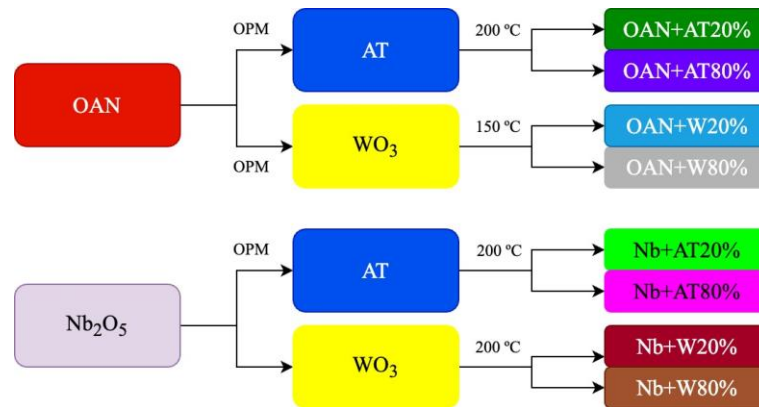
3.1.3. Síntese de Nb₂O₅ modificado com compostos de tungstênio

Como ambos os materiais (Nb₂O₅ e WO₃) podem ser obtidos através do método oxidativo por peróxido (OPM) com posterior tratamento hidrotérmico, houve o interesse em tentar formar uma heterojunção entre esses dois materiais.

Para isso, variaram-se os precursores utilizados na síntese. Para o WO_3 foi utilizado dois precursores: o WO_3 já sintetizado (como descrito na seção anterior) e o ácido túngstico. Já para o Nb_2O_5 foram empregados o Nb_2O_5 pré-formado (seguindo a mesma metodologia da seção 3.1.1., sob $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h) e o oxalato amoniacal de nióbio.

Dessa forma, foram exploradas quatro opções de sínteses, variando-se as proporções molares de Nb_2O_5 em relação ao WO_3 para 20 e 80 %, considerando que ambos os materiais apresentam elevada atividade fotocatalítica. Essas possibilidades são apresentadas na Figura 39.

Figura 39 – Esquematização das possibilidades de síntese para a formação de heterojunções de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$.



Fonte: elaborada pela autora.

Para determinar a quantidade de óxido em cada precursor, os materiais foram calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h em um forno mufla (Labor model SP1200), e as massas iniciais e finais foram medidas. Assim, foi possível quantificar o teor de óxido presente em cada precursor e calcular as massas para as sínteses.

Nos casos que utilizaram o método OPM, além das massas também foi adicionado H_2O_2 nas mesmas proporções descritas para as sínteses dos materiais isolados. O tempo de reação foi fixado em 24 h, enquanto a temperatura foi ajustada conforme necessário, considerando que, na formação do Nb_2O_5 a partir do OAN, temperaturas mais elevadas reduzem a capacidade de degradação do corante RoB (Lopes; Paris; Ribeiro, 2014).

Assim, na primeira possibilidade, onde foram utilizados OAN e WO_3 pré-formados como precursores, a síntese foi conduzida a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Para as demais possibilidades que utilizaram o AT como precursor, a temperatura foi ajustada em $200\text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que, o WO_3 só é cristalizado

nessa condição. A terceira possibilidade, consistiu em utilizar os materiais já formados, esse método é conhecido por *blocos de construção*, a temperatura utilizada foi de 200 °C, pois na literatura foi possível formar heteroestruturas de WO_3/TiO_2 por *bloco de construção* nessa temperatura (De Castro; Avansi; Ribeiro, 2014).

Além disso, as amostras OAN100 e AT200 utilizadas como precursores foram tratadas novamente no reator com água destilada, para fins comparativos com as heterojunções. As massas utilizadas para as sínteses e as respectivas identificações das amostras estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Identificações e massas utilizadas para formação de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$.

Amostra	Precursor de Nb_2O_5	Precursor de WO_3	Identificação
Nb_2O_5 obtido à 100 °C	3 g de OAN	-	OAN100
Nb_2O_5 obtido à 150 °C	3 g de OAN	-	OAN150
Nb_2O_5 obtido à 200 °C	3 g de OAN	-	OAN200
WO_3 obtido à 200 °C	-	0,225 g de AT	AT200
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 150 °C	3 g de OAN	0,065 g de WO_3 200	OAN+W20%
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 150 °C	0,137 g de OAN	0,2 g de WO_3 200	OAN+W80%
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 200 °C	1,5 g de OAN	0,137 g de AT	OAN+AT20%
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 200 °C	0,153 g de OAN	0,225 g de AT	OAN+AT80%
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 200 °C	0,08 de Nb_2O_5 100	0,013 g de WO_3 200	Nb+W20%
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 200 °C	0,025 g de Nb_2O_5 100	0,08 g de WO_3 200	Nb+W80%
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 200 °C	0,2 g de Nb_2O_5 100	0,053 g de AT	Nb+AT20%
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ obtido à 200 °C	0,053 g de Nb_2O_5 100	0,225 g de AT	Nb+AT80%
Nb_2O_5 tratado no reator à 200 °C	0,15 g de Nb_2O_5 100	-	Nb_2O_5 200
WO_3 tratado no reator à 200 °C	-	0,1 g de AT200	WO_3 200
WO_3 tratado no reator à 150 °C	-	0,1 g de AT200	WO_3 150

Fonte: elaborada pela autora.

3.1.4. Aplicações específicas

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, Raman, FTIR, DRS, MEV-FEG e EDS. E as propriedades superficiais foram analisadas por meio da técnica de fisissorção-dessorção de N₂ e potencial zeta, como já descrito anteriormente (Seção 2.2.2). Além da estimativa da área superficial específica, obtida por meio das análises de fisissorção-dessorção de N₂, o tamanho e o volume de poro também foram avaliados utilizando o modelo de BJJ (Barret-Joyner-Halenda).

Para os ensaios fotocatalíticos, foram utilizadas 6 mg e 5 mg de amostra para os corantes AM (10 mg L⁻¹) e RoB (5 mg L⁻¹), respectivamente, em um volume de 40 mL e 20 mL. Para o fármaco AML (10 mg L⁻¹), foram empregadas 5 mg de amostra e 20 mL de solução.

Nos testes comparativos entre os processos fotocatalítico e adsorção, as mesmas condições foram utilizadas, com um tempo de 120 min para os corantes. No entanto, para o fármaco AML, devido à sua rápida remoção, o teste foi conduzido em 10 min. As demais condições referentes aos ensaios fotocatalíticos já foram descritas na Seção 2.2.3.1.

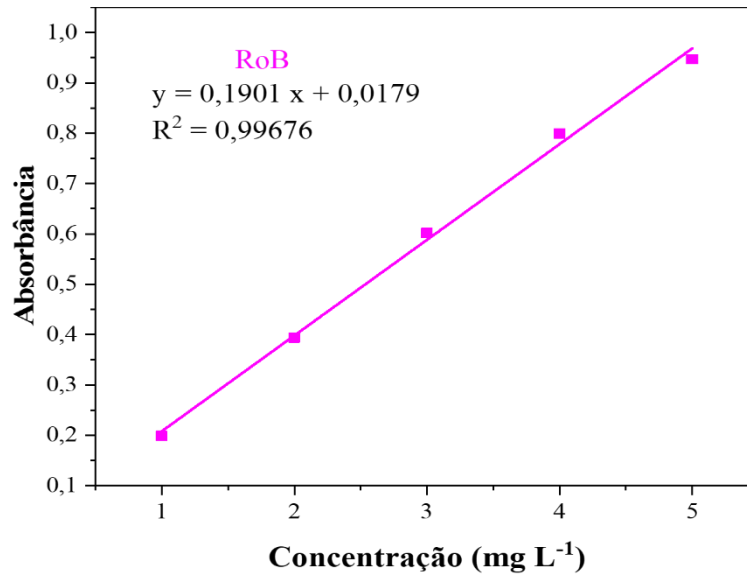
Para os estudos de adsorção, os experimentos de cinética foram conduzidos utilizando 7,5 mg de adsorvente em 50 mL da solução do corante, com concentrações iniciais de 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ para RoB e AM, respectivamente. As alíquotas foram centrifugadas a cada medida, pois a amostra AT200 apresentou alta dispersão na solução.

Conforme descrito na Seção 2.3.1.3.4, os parâmetros gerais utilizados nos testes de pH foram previamente estabelecidos. Para o corante AM, devido à rápida adsorção pelo adsorvente OAN+AT80%, foram utilizados 5 mg e 50 mL de volume do corante durante 180 min. Já para o corante RoB foram utilizados 6 mg e 40 mL de volume por 120 min. As concentrações iniciais dos corantes foram mantidas as mesmas utilizadas no estudo cinético.

Nas isotermas, a massa do adsorvente foi ajustada em 15 mg, enquanto o volume foi de 20 mL para AM e 15 mL para RoB. Em relação a concentração inicial foi variada em 30, 50, 100, 200 e 500 mg L⁻¹ para o RoB. Enquanto para o AM foi de 25, 50, 100, 250 e 500 mg L⁻¹.

Como foram realizadas isotermas com o corante RoB, a curva de calibração é apresentada na Figura 40.

Figura 40 – Curva de calibração para o corante RoB.



Fonte: elaborada pela autora.

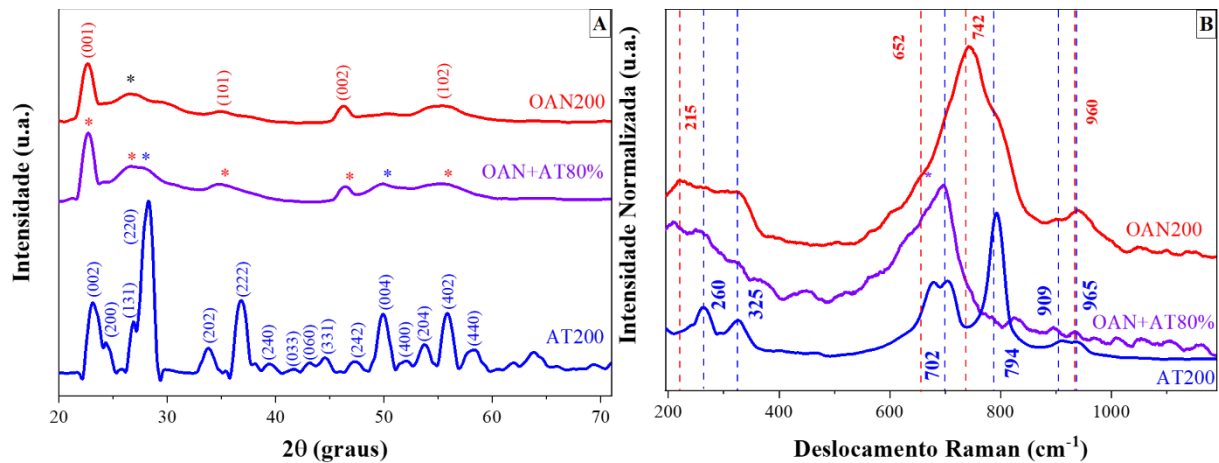
Para o ajuste das isotermas nos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Liu, foi empregado o algoritmo Orthogonal Distance Regression (ODR) para os dados com o corante AM e o algoritmo de Levenberg-Marquardt para o corante RoB, visto que apresentaram os melhores ajustes para os dados.

As demais condições de teste foram iguais as apresentadas para a amostra OAN+V20% na Seção 2.3.1.3.

3.2. Resultados

A caracterização das heterojunções foi realizada apenas para a amostra OAN+AT80%, uma vez que esta apresentou o melhor desempenho fotocatalítico em comparação aos materiais isolados e às demais heterojunções. Os gráficos da Figura 41 apresentam os difratogramas de raios X e os espectros Raman da heterojunção de WO₃/Nb₂O₅, assim como os dois materiais isolados, para fins comparativos.

Figura 41 – A) Difratogramas de raios X e B) os espectros Raman para as amostras OAN+AT80% e os precursores tratados isolados.



Fonte: elaborada pela autora.

Para as análises de DRX apresentadas na Figura 41-A, a amostra OAN200 foi identificada de acordo com os padrões referentes a fase ortorrômbica do Nb_2O_5 , indexada por JCPDS, n° 27-1003 (Ko; Weissman, 1990). Em $2\theta \approx 26^\circ$, identificado por um * no gráfico, observou-se a presença do óxido de nióbio hidratado cristalizado, associado às condições intermediárias de cristalização do HNb_3O_8 (Wang, Xu *et al.*, 2012).

Já em relação a amostra AT200, referente ao WO_3 isolado, todos os planos foram indexados à fase ortorrômbica do $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS n° 35-0270) (Gao *et al.*, 2012). Na amostra OAN+AT80%, os planos predominantes correspondem ao Nb_2O_5 , indicados por *. No entanto, em $2\theta \approx 38^\circ$ e 50° , observam-se dois planos ausentes na amostra OAN200, mas presentes em AT200, identificadas por *, indicando a presença deste material. Assim, confirma-se que a amostra OAN+AT80% é composta por ambos os óxidos.

No gráfico da Figura 41-B são apresentados os espectros Raman para essas amostras, sendo um estudo complementar ao DRX. Para a amostra AT200, as bandas 260 e 325 cm^{-1} correspondem as vibrações W-O-W, e os picos intensos em 702 e 794 cm^{-1} são referentes aos modos (W-O-W) de vibração $\text{W}^{+6}\text{-O}$ assimétrico e simétrico, respectivamente. As bandas em 909 e 965 cm^{-1} são atribuídas as ligações -W=O , o que pode indicar a presença de estruturas nanocristalinas (Hsieh *et al.*, 2010).

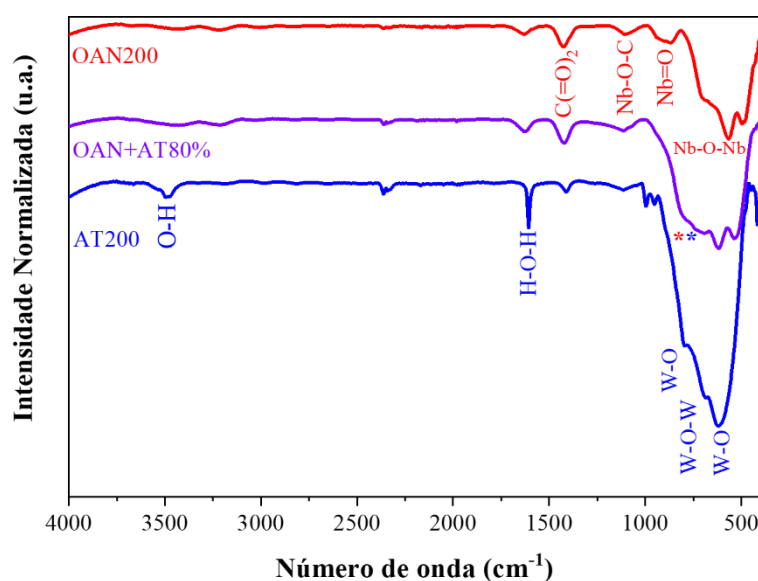
Para a amostra OAN200, o modo de vibração em 215 cm^{-1} é atribuído ao estiramento da ligação Nb-O-Nb. As bandas entre 650 e 750 cm^{-1} são relacionadas aos estiramentos simétricos dos poliedros Nb-O (NbO_6^{-7} , NbO_7^{-9} e NbO_8^{-11}). E a banda em 742 cm^{-1} é atribuída ao Nb_2O_5

ortorrômico. De acordo com a metodologia empregada, esperava-se a presença de uma banda em 650 cm^{-1} , associada ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. No entanto, devido à temperatura mais elevada ($200\text{ }^\circ\text{C}$), esse grupo diminuiu drasticamente, sugerindo que a amostra contém maior proporção da fase ortorrômica em relação ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Além disso, o ombro largo em 960 cm^{-1} está relacionado ao estiramento dos grupos superficiais $\text{Nb}=\text{O}$. A intensificação dessa banda indica um maior grau de amorfismo e um aumento na quantidade de grupos ácidos (Lopes; Paris; Ribeiro, 2014).

Em relação a heterojunção (OAN+AT80%), a banda 215 cm^{-1} presente no OAN200 e as bandas 260 e 325 cm^{-1} , referentes ao AT200 foram identificadas. No entanto, a banda que mais se destaca em relação as demais, é em 695 cm^{-1} , indicada por um *. Essa banda assemelha-se a banda 742 cm^{-1} em OAN200, porém deslocada, sugerindo que há Nb_2O_5 ortorrômico e, corrobora ao já observado no DRX.

No gráfico da Figura 42 são apresentados os dados obtidos pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), das amostras OAN+AT80% e os óxidos isolados (OAN200 e AT200). Essa informação é importante para compreender as ligações moleculares na superfície das amostras, que podem favorecer ou não nos processos fotocatalíticos e adsorptivos.

Figura 42 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para a amostras OAN+AT80% e os óxidos isolados.



Fonte: elaborada pela autora.

Para a amostra AT200, as bandas que mais se destacam foram em 615, 692 e 792 cm^{-1} , que estão relacionadas ao modo de ligação W-O, alongamento O-W-O e modos de alongamento W-O, respectivamente. Esses picos são característicos da estrutura monoclinica do WO_3 . A ausência da banda em 1050 cm^{-1} , relacionada ao modo simétrico de oxigênio (W=O) pode indicar a natureza altamente cristalina das partículas de WO_3 (Azmat *et al.*, 2018). A banda em 3480 cm^{-1} é atribuída a intensa vibração de estiramento O-H. Em 1607 cm^{-1} observa-se a vibração de dobramento do grupo H-O-H das moléculas de água (Nagaraju *et al.*, 2018).

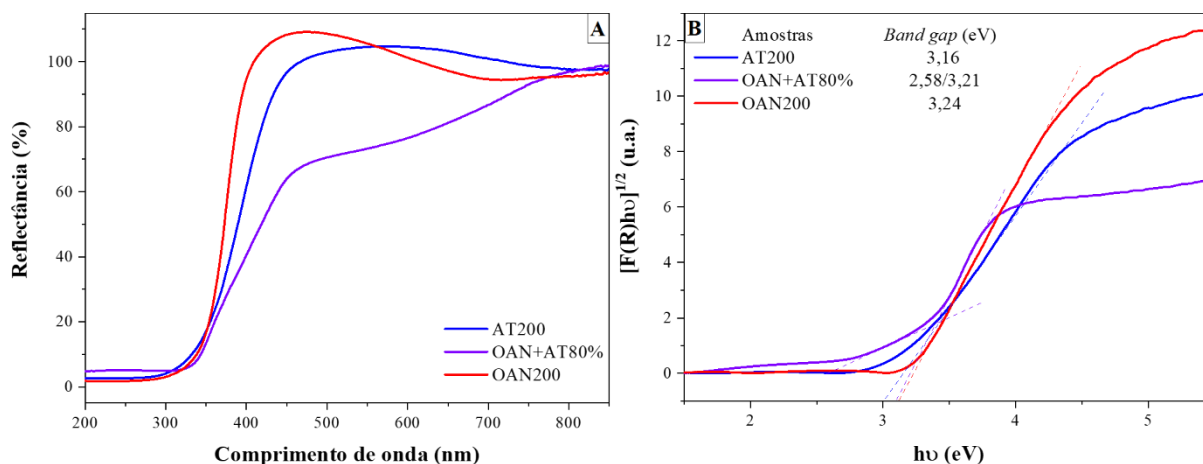
Já para a amostra OAN200, foi identificada a banda 1425 cm^{-1} , referente ao íon oxalato (C(=O)_2), um resíduo da síntese presente no complexo amoniacal de nióbio (Lopes, 2013). Além disso, foi identificada a banda 1100 cm^{-1} , correspondente à vibração do grupo Nb-O-C. Já as vibrações entre 830 e 500 cm^{-1} são referentes a vibração angular Nb-O-Nb, enquanto em 890 cm^{-1} foi observado o estiramento Nb=O (Carvalho *et al.*, 2017).

A diferença entre a amostra OAN+AT80% e os óxidos isolados OAN200 e AT200, é um ombro largo em 752 cm^{-1} identificado por **, que pode ser observado na amostra OAN200, porém de forma menos prolongada. No entanto, nessa mesma região há bandas relacionadas a W-O e O-W-O como já mencionado, sendo este mais um indicativo que ambos os óxidos de tungstênio e de nióbio estão presentes na estrutura da heterojunção.

Além das técnicas apresentadas, estimar a energia de *band gap* das amostras aplicadas em processos fotocatalíticos, é fundamental para esse tipo de estudo, principalmente quando modificações são realizadas visando a formação de uma heteroestrutura. Para tal, foram conduzidas análises de DRS, cujos resultados são apresentados na Figura 43.

A partir do modelo de Kubelka-Munk foi possível estimar a energia de *band gap* das amostras sintetizadas. Ambos os óxidos apresentam transição indireta permitida. A principal informação obtida com essa análise, foi a identificação de duas refletâncias distintas na heterojunção, indicando a presença de ambos os óxidos na amostra. Esse resultado corrobora a formação da heterojunção, em vez da dopagem do Nb_2O_5 com tungstênio.

Figura 43 – A) Espectro de refletância difusa UV/vis e B) energia de *band gap* para as amostras OAN200, AT200 e OAN+AT80%.



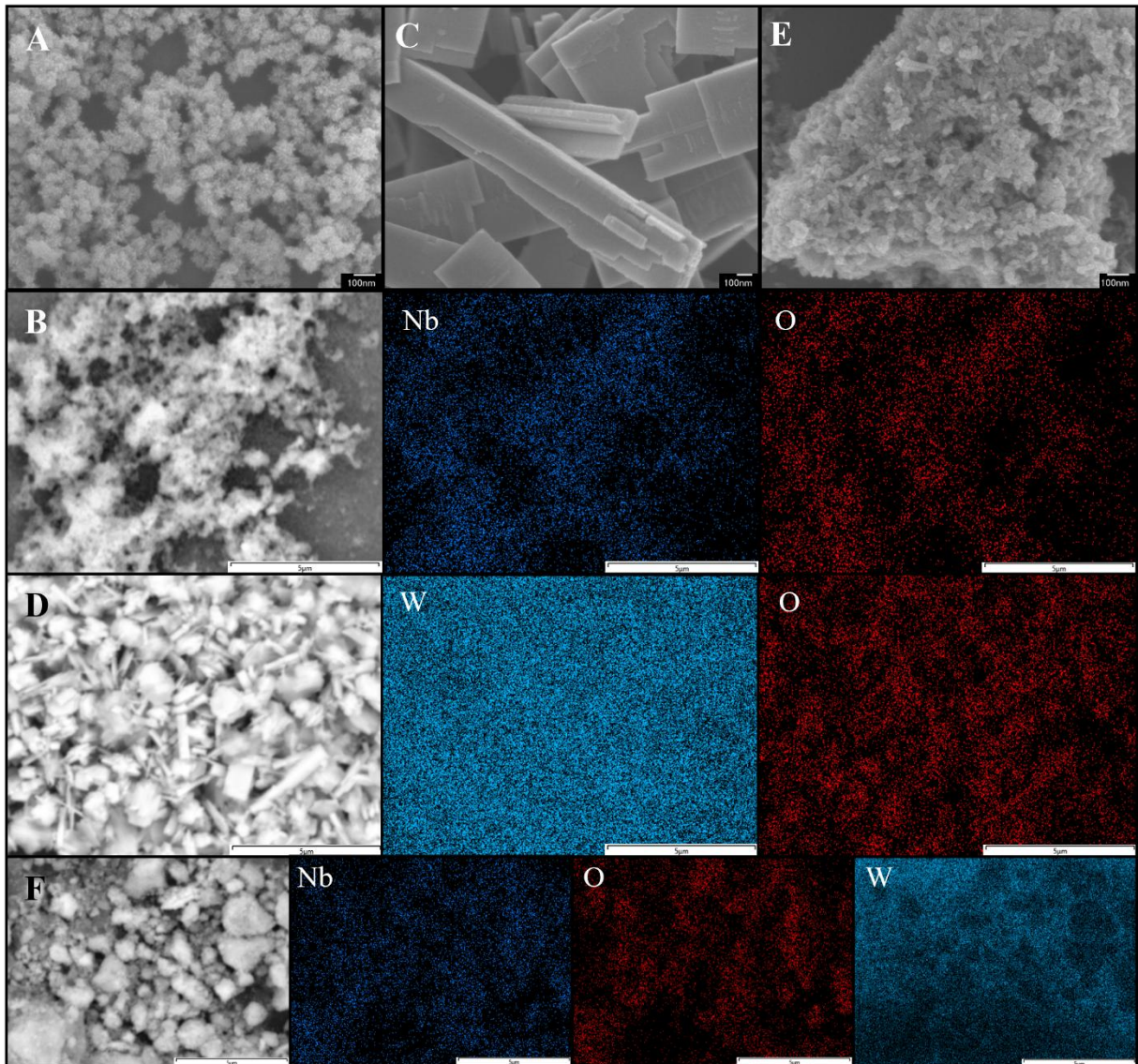
Fonte: elaborada pela autora.

O valor de *band gap* estimado para a amostra OAN200 (3,24 eV) está próximo dos encontrados na literatura, geralmente reportado como 3,2 eV. Enquanto, para a amostra AT200 (3,16 eV) o valor estimado foi superior ao intervalo relatado para o WO_3 , que varia entre 2,6 – 2,8 eV (Syrek *et al.*, 2025). No entanto, há relatos na literatura de valores próximos a 3,0 eV (Ding *et al.*, 2022), o que pode ser atribuído a diversos fatores, tais como métodos de sínteses, fase cristalina do material, além de impurezas na estrutura.

Contudo, os valores estimados para a heteroestrutura (3,21 e 2,58 eV) são compatíveis com os reportados na literatura para ambos os óxidos. No caso da amostra AT200, a estrutura predominante identificada pelo DRX foi do $\text{WO}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, cuja energia de *band gap*, segundo a literatura, tende a ser maior do que a esperada para o WO_3 . Dessa forma, é possível que, na heteroestrutura a fase predominante seja do WO_3 . Essa hipótese é reforçada pela análise de FTIR, uma vez que os grupos O-H-O e OH, presentes na amostra AT200, foram suprimidos na heteroestrutura.

A análise da morfologia das amostras é essencial para compreender as alterações estruturais decorrentes da formação da heteroestrutura. Na Figura 44-A, B e C são apresentadas as micrografias para as amostras OAN200, AT200 e OAN+AT80%.

Figura 44 – Micrografias de MEV-FEG e mapeamento dos elementos obtidos por EDS das amostras: A) e B) OAN200; C) e D) AT200; E) e F) OAN+AT80%.



Fonte: elaborada pela autora.

Por meio das micrografias, nota-se que a amostra OAN200 apresentou morfologia homogênea, composta por formas e tamanhos regulares. Por outro lado, a amostra AT200 exibiu morfologia irregular, formada por microplacas.

Já em relação a heterojunção (OAN+AT80%), as partículas estão mais aglomeradas em relação a amostra OAN200, sendo este um bom indicativo, visto que essa aglomeração pode favorecer a migração das cargas na amostra (Ücker *et al.*, 2022). Além disso, foram identificadas partículas mais arredondadas, similares às encontradas na amostra de Nb_2O_5 , bem como partículas retangulares, características do WO_3 , porém em menores dimensões. Essas

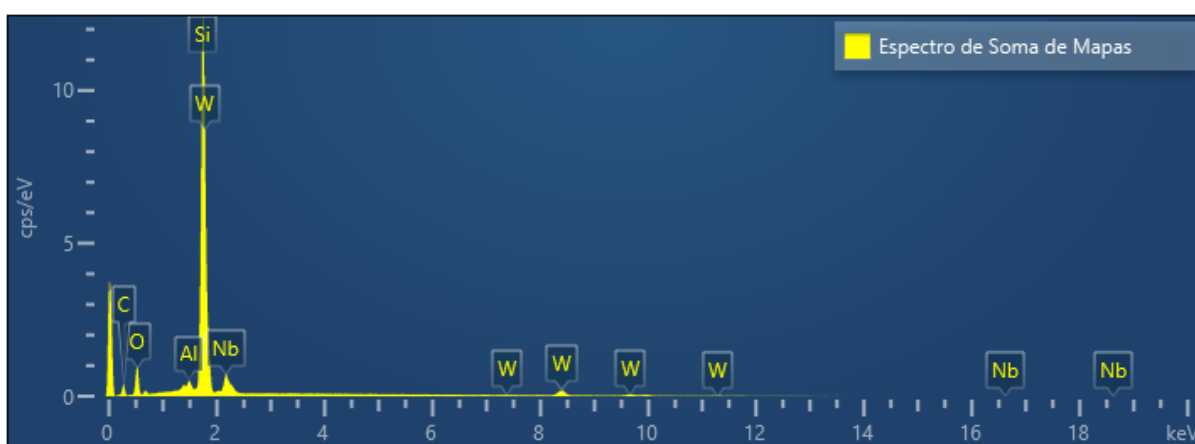
observações confirmam as modificações estruturais na heteroestrutura em comparação as amostras isoladas.

Já os resultados obtidos pelo EDS informaram os elementos presentes na amostra. Nos materiais isolados, Figura 44-D e E, foi identificado apenas o metal e oxigênio (nióbio e tungstênio, respectivamente), enquanto na heterojunção OAN+AT80%, apresentada na Figura 44-F, foi identificado ambos os óxidos e oxigênio, sobre toda a região da amostra analisada. Isso indica que, com a presença dos dois óxidos na mesma região, a modificação do Nb_2O_5 com compostos de tungstênio provavelmente ocorreu. Essa análise complementa as informações obtidas através do DRS e do DRX, corroborando a formação da heteroestrutura.

Outra informação obtida com o EDS, foi a quantificação dos elementos presentes na amostra analisada. O espectro de soma de mapas da amostra OAN+AT80% é apresentado na Figura 45. O silício, o carbono e o alumínio detectados no espectro são referentes ao porta-amostra e a preparação para análise. Dessa forma, considerando os elementos presentes exclusivamente na amostra, observou-se que o tungstênio (W) é o elemento predominante, com 24,12 % em peso, seguido do oxigênio (O) com 14,22 % e pelo nióbio (Nb) com 7,80 %.

Ao calcular a proporção molar, obteve-se uma razão de 1:3 para Nb:W, valor próximo ao calculado previamente a síntese, que foi de 1:2 (Nb:W). Assim, conforme estimado na metodologia, o WO_3 é encontrado em maior quantidade na amostra em comparação ao Nb_2O_5 . No entanto, pelas análises de DRX, espectroscopia Raman, FTIR e MEV-FEG, a estrutura do Nb_2O_5 foi identificada de forma predominante.

Figura 45 – Espectro de somas de mapas para a amostra OAN+AT80%.

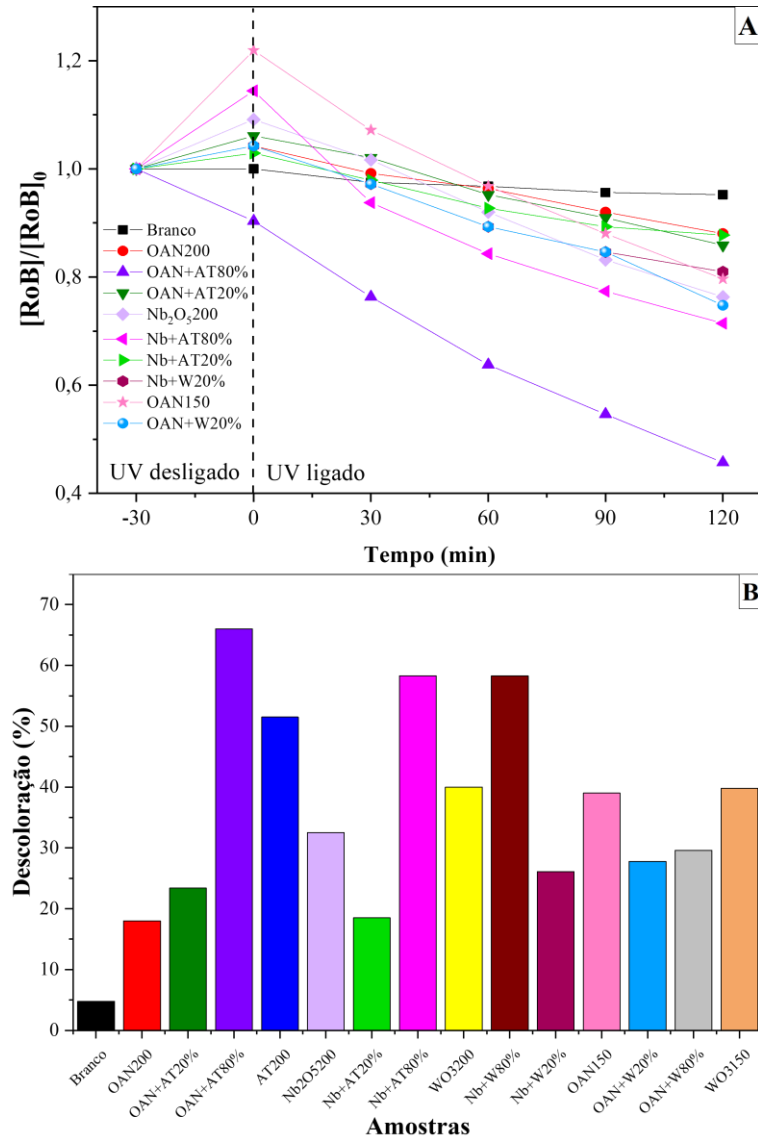


Fonte: elaborada pela autora.

3.2.1. Estudo das propriedades fotocatalíticas para as heterojunções de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$

Na Figura 46 são apresentados os dados obtidos pelos testes fotocatalíticos, utilizando o corante RoB. Nesse estudo o precursor dos óxidos foi variado.

Figura 46 – A) Decaimento da concentração do corante RoB utilizando as amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ em função do tempo. B) Porcentagem descolorida do corante RoB após 120 min.



Fonte: elaborada pela autora.

No gráfico da Figura 46-A é apresentado o decaimento das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ em função do tempo. No entanto, nem todas as amostras são apresentadas, devido à alta dispersão do WO_3 na água.

Dessa forma, as amostras AT200, WO₃150, WO₃200, OAN+W80% e Nb+W80%, precisaram ser centrifugadas para que suas absorvâncias pudessem ser medidas com maior precisão. Ainda assim, considerando que o ensaio cinético revelou informações importantes, especialmente ao demonstrar a capacidade adsorviva da amostra OAN+AT80%, optou-se por apresentar o gráfico, mesmo com essas limitações. Nesse caso, observou-se que, após 30 min na ausência de radiação, a concentração do corante já havia diminuído antes do início da irradiação com radiação UV. Além disso, ao final dos testes, observou-se que o pó adquiriu uma coloração rosa mais intensa em comparação com as demais amostras, evidenciando a adsorção do corante. As demais amostras apresentaram dispersão antes de irradiar com UV, o que explica os valores de absorvância iniciais mais elevados em relação ao branco no tempo zero.

Como a análise dos resultados exige a comparação entre todas as amostras, ao final dos 120 min de experimento, todas foram centrifugadas para garantir a avaliação mais precisa. A partir desses dados, foi calculado a eficiência de descoloração do corante, cujos resultados são apresentados no gráfico da Figura 46-B.

Analisando as amostras que tiveram o OAN como precursor para o Nb₂O₅ e o AT para o WO₃, nota-se que a amostra OAN+AT20% apresentou uma melhoria de 30 % na remoção do corante RoB em relação à amostra OAN200, enquanto o desempenho da amostra OAN+AT80% foi de 28 % superior em relação ao AT200. No entanto, a amostra AT200 (WO₃ puro) apresentou um melhor desempenho em relação à OAN200 (Nb₂O₅ puro). Dessa forma, a amostra OAN+AT80% se mostrou mais promissora, devido à sua maior eficiência na descoloração do corante. No mesmo intervalo de tempo, essa amostra foi quase 3 vezes mais eficaz do que a amostra OAN+AT20%.

As amostras OAN+W20% e OAN+W80% (que utilizaram o precursor formado de WO₃), apresentaram desempenho inferior em relação aos materiais isolados. A formação do Nb₂O₅ pode ter sido comprometida nessas condições, dificultando a formação da heteroestrutura.

Com relação ao Nb₂O₅ pré-formado como precursor, e o AT como precursor para o WO₃, observou-se que a amostra Nb+AT20% diminuiu o desempenho na fotodegradação do corante RoB em relação ao Nb₂O₅200, enquanto a amostra Nb+AT80% apresentou uma melhoria de 13 % em relação a amostra AT200. Ao compará-la com a amostra OAN+AT80%, que utilizou o mesmo precursor para o WO₃, a amostra OAN+AT80% apresenta uma eficiência superior ao AT200, assim como em relação à Nb+AT80%.

Por fim, ao utilizar o WO_3 como precursor por meio do método *bloco de construção*, a amostra Nb+W80% apresentou um despenho 46 % superior na remoção do corante em relação ao WO_3 200. Já a amostra Nb+W20% mostrou uma eficiência 20 % inferior à Nb_2O_5 200.

Esses resultados indicam que a formação de heterojunções onde o WO_3 é o material predominante se mostra mais eficiente para aplicação na fotodegradação do corante RoB. Dentre as tentativas de formação de heterojunções entre Nb_2O_5 e WO_3 , a amostra Nb+W80% sintetizada pelo método *bloco de construção*, foi a que apresentou a maior melhoria no desempenho, quando comparada aos materiais puros tratados sob as mesmas condições, sendo seguida pela amostra OAN+AT80%.

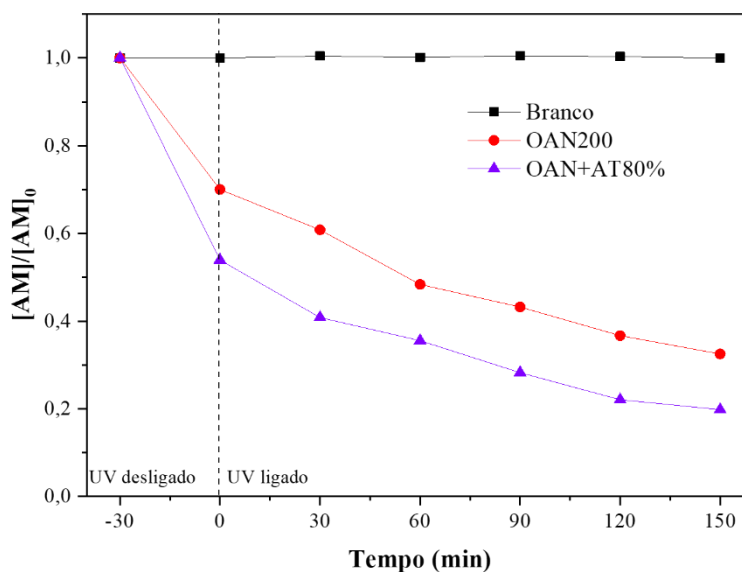
Entretanto, em valores gerais, a amostra OAN+AT80% foi capaz de remover 13 % a mais do corante RoB em comparação à amostra Nb+W80%. Com base nesse resultado, a amostra OAN+AT80% foi selecionada para investigações mais aprofundadas por meio de análises detalhadas de caracterização.

As propriedades fotocatalíticas das amostras OAN200 e OAN+AT80% foram avaliadas em relação ao corante AM, conforme apresentado na Figura 47. Nesse caso foi utilizado apenas a heterojunção OAN+AT80%, visto seu desempenho superior na remoção do corante RoB em relação às demais amostras.

Além disso, a amostra OAN200 foi testada para fins comparativos, enquanto a amostra AT200 não foi incluída no experimento, pois sua capacidade de degradar ou adsorver o corante AM foi praticamente insignificante, como será apresentado posteriormente.

Com esse resultado, observa-se que após 30 min na ausência de radiação, a amostra OAN+AT80% já havia adsorvido quase 50 % do corante, enquanto a amostra OAN200 adsorveu 30%. Após 150 min na presença de radiação UV, a amostra OAN+AT80% descoloriu quase 80 % do corante, enquanto a amostra OAN200 quase 70 %. A partir desse resultado, concluiu-se que a amostra OAN+AT80% apresenta maior capacidade adsortiva em relação a amostra OAN200. No entanto, não é possível comparar as propriedades fotocatalíticas apenas com esse teste.

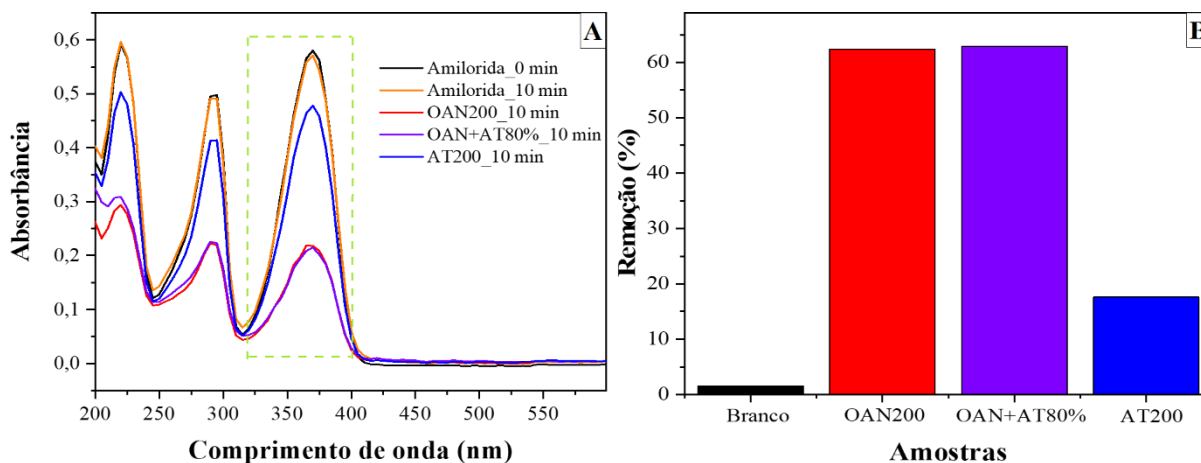
Figura 47 – Decaimento da concentração do corante AM sob radiação UV, usando as amostras OAN+AT80% e OAN200.



Fonte: elaborada pela autora.

Além dos corantes, também foi estudado a remoção do fármaco AML na concentração de 10 mg L^{-1} do meio aquoso, utilizando as amostras sintetizadas nesse trabalho. Esse estudo é apresentado na Figura 48. Embora não haja diferenças significativas comparando a heterojunção com o Nb_2O_5 (OAN200), esse teste foi importante para demonstrar que, no caso da AML, as propriedades do Nb_2O_5 foram preservadas, uma vez que a adição de WO_3 durante a síntese não comprometeu a capacidade do Nb_2O_5 na remoção de AML.

Figura 48 – A) Espectro de absorção e B) remoção do fármaco AML utilizando as amostras OAN200, OAN+AT80% e AT200.



Fonte: elaborada pela autora.

Com base nas energias de *band gap* estimadas pelo DRS foi determinado a posição das bandas de valência (BV) e condução (BC) dos dois óxidos, permitindo a proposição do tipo de heteroestrutura formada. Para isso, a energia da BV (E_{BV}) foi calculada aplicando a energia de *band gap* (E_g) na Equação 22. A partir do valor obtido, a energia da BC (E_{BC}) foi determinada utilizando a Equação 23 (Raba-Páez *et al.*, 2021).

$$E_{BV} = \chi - E_e + \frac{1}{2}E_g \quad \text{Equação 22}$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad \text{Equação 23}$$

Sendo E_e a energia dos elétrons livres na escala de hidrogênio, equivalente a 4,5 eV; e χ é a eletronegatividade absoluta do semicondutor, também conhecida por eletronegatividade de Mulliken. Nesse caso, χ assume os valores de 6,59 eV para WO_3 (Székely *et al.*, 2021) e 5,55 eV para o Nb_2O_5 (Yan *et al.*, 2014). Os valores calculados são apresentados na Tabela 10.

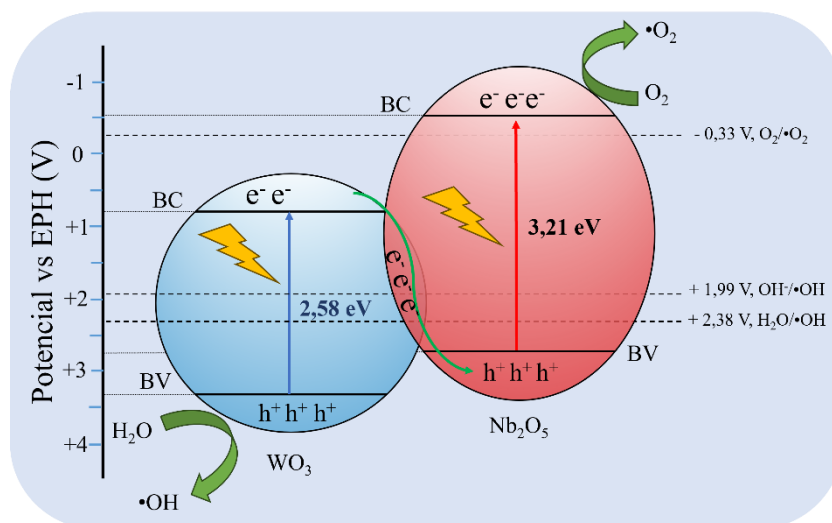
Tabela 10 – Parâmetros da banda de energia da heterojunção OAN+AT80%.

Amostras	E_{BV} (eV)	E_{BC} (eV)	E_g (eV)
Nb_2O_5	+ 2,66	- 0,56	3,21
WO_3	+ 3,38	+ 0,80	2,58

Fonte: elaborada pela autora.

A partir da posição das bandas de BV e BC foi construído um diagrama esquemático, apresentado na Figura 49, para ilustrar a transferência dos portadores de carga das amostras.

Figura 49 – Esquema proposto da estrutura de bandas ilustrando o processo de transferência de carga entre o Nb_2O_5 e o WO_3 na heteroestrutura.



Fonte: elaborada pela autora.

A ilustração sugere que, quando fótons ($h\nu$) com energia maior ou igual ao *band gap* dos semicondutores incidem sobre as amostras, ocorre a promoção de elétrons da BV para a BC, resultando na geração de pares e^-/h^+ .

Em relação ao potencial de redução O_2/O_2^- (-0,33 eV vs. EPH) (Chai *et al.*, 2015), apenas o Nb_2O_5 apresenta potencial adequado para promovê-la. Já no que se refere à oxidação $\text{OH}^-/\bullet\text{OH}$ (+1,99 eV vs. EPH) (Guan *et al.*, 2021), ambos os óxidos possuem BV com potenciais suficientemente positivos para favorecer a formação de radicais $\bullet\text{OH}$, assim como, também apresentam potencial para oxidar H_2O em $\bullet\text{OH}$ (+2,38 eV vs. EPH) (Cheng *et al.*, 2021).

Na heteroestrutura, o WO_3 apresenta potencial mais positivo do que o potencial de redução de O_2/O_2^- , indicando que os elétrons fotogerados (e^-) nesse material possuem baixa capacidade redutora. Dessa forma, sugere-se que os e^- fotogerados em WO_3 recombina-se com os h^+ fotogerados na BV do Nb_2O_5 , uma vez que este último apresenta um menor potencial de oxidação em relação ao WO_3 . Essa recombinação favorece a redução do O_2/O_2^- no Nb_2O_5 , enquanto a oxidação da água adsorvida ocorre na BV do WO_3 devido à sua maior capacidade oxidativa.

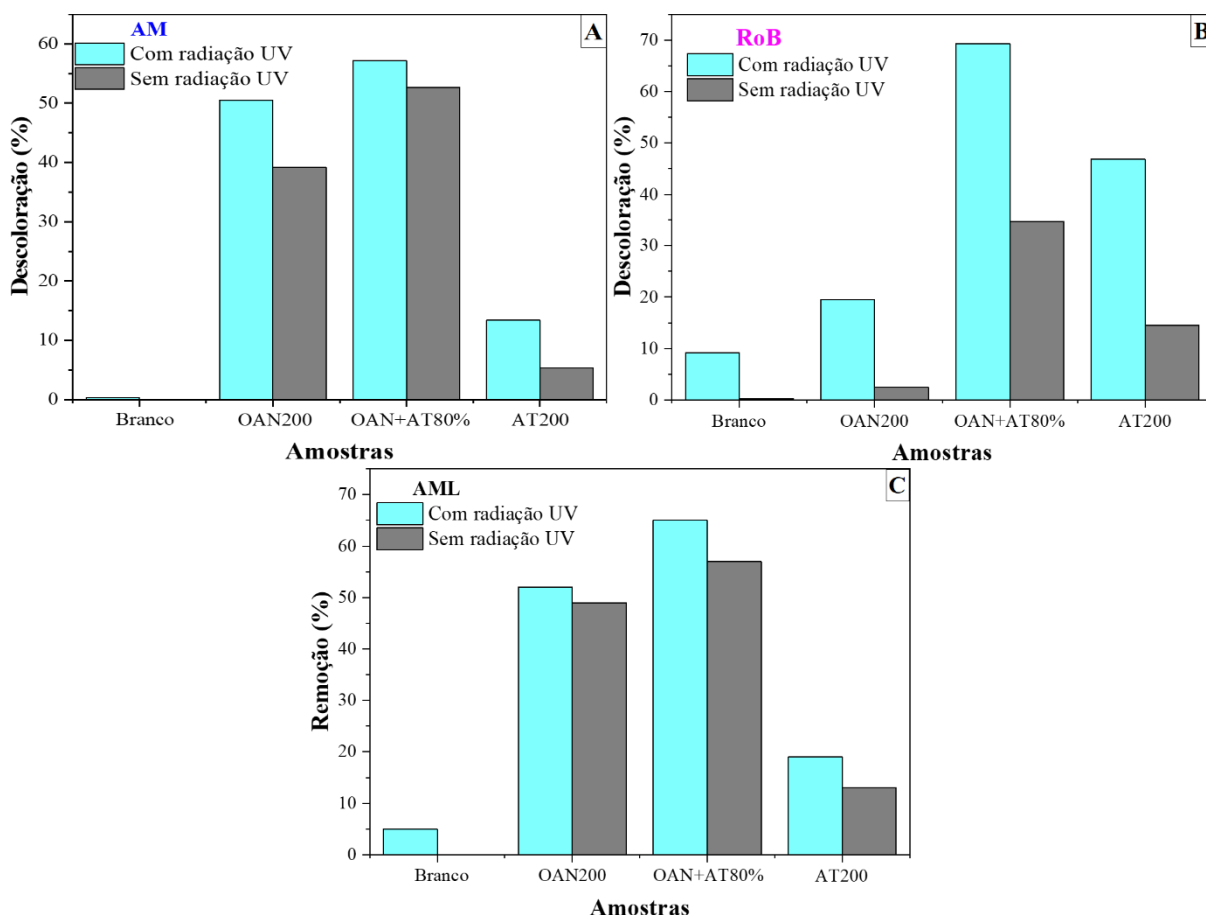
Dessa forma, a formação da heteroestrutura, não apenas contribui para a separação eficiente das cargas fotogeradas, reduzindo a recombinação dos pares e^-/h^+ , mas também possibilita a formação de espécies reativas como $\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{OH}$, acelerando o processo de degradação dos compostos orgânicos estudados.

Além das propriedades fotocatalíticas, as amostras apresentam propriedades adsorptivas. Dessa forma, é importante compreender o quanto do decaimento da concentração do corante está atrelado a adsorção e o quanto está em função das propriedades fotocatalíticas.

Assim, um estudo pontual foi realizado, nas mesmas condições de concentração e tempo. Contudo, em uma condição as amostras foram expostas a radiação UV e, simultaneamente, na outra condição ficaram na ausência completa de radiação. Esse teste foi realizado com os corantes AM e RoB, e o fármaco AML.

Os testes com os corantes duraram 120 min, enquanto com o fármaco foi de 10 min, devido a remoção ser mais rápida em relação aos corantes. Os resultados são apresentados nos gráficos da Figura 50. Importante frisar que para o estudo sob radiação UV, ambos os processos de adsorção e fotodegradação estão ocorrendo.

Figura 50 – Estudo comparativo sob radiação UV e na ausência completa de radiação, utilizando os corantes A) AM e B) RoB e o fármaco C) AML.



Fonte: elaborada pela autora.

Para todos os compostos avaliados, observou-se que as amostras estudadas apresentaram maior eficiência de remoção quando expostas à radiação UV, em comparação ao período em que permaneceram na ausência de radiação.

A partir da Figura 50-A, observou-se que amostras OAN200 e OAN+AT80%, apresentaram uma notável capacidade adsorvente. Dessa forma, a melhoria da eficiência ao serem iluminadas com radiação UV sugere que as amostras não apenas possuem uma capacidade adsorvente marcante, mas também possuem propriedades fotocatalíticas.

No caso da amostra AT200, apenas 5 % do corante foi adsorvido, sob radiação UV esse valor passa para 13 %. Já em relação a amostra OAN200, na ausência de radiação foi adsorvido 39 % e, sob radiação UV foi para 50 %. Dessa forma, para o corante AM notou-se uma seletividade dos óxidos isolados, visto que, o Nb_2O_5 adsorve e fotodegrada de maneira mais eficiente o corante AM, em relação ao WO_3 , que possui baixa eficiência.

Já em relação a heterojunção (OAN+AT80%), 53 % foram adsorvidos, e sob UV esse valor se torna 57 %. Sendo assim, ao formar um novo material com ambos os óxidos, melhorou-se suas propriedades adsorptivas em relação aos óxidos isolados e, manteve-se as propriedades fotocatalíticas.

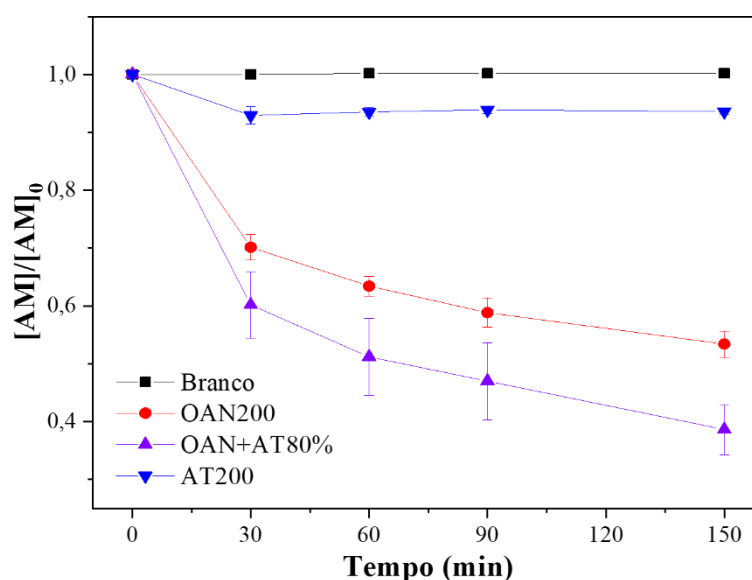
Já o estudo com o corante RoB (Figura 50-B), a amostra OAN200 adsorveu apenas 2 % e sob UV, degradou em torno de 20 %, já a amostra AT200 adsorveu 14 % e sob radiação UV degradou 47 %. Nesse caso, ocorreu o contrário ao corante AM, visto que o WO_3 possui maior seletividade para fotodegradação e adsorção do corante RoB em relação ao Nb_2O_5 . Já a heterojunção (OAN+AT80%) adsorveu 38 %, e sob UV 69 % do corante foi descolorido. Dessa forma, 171 % a mais foi adsorvido em relação a amostra AT200. Assim como no caso do AM, analisar a eficiência fotocatalítica não é viável, sendo necessário novos estudos. Contudo, é possível confirmar que a heterojunção também apresenta propriedades fotocatalíticas para o corante RoB além das adsorptivas.

E por último, na Figura 50-C é apresentado o teste realizado com o fármaco AML. A heterojunção apresentou desempenho superior aos óxidos puros tanto no UV quanto na ausência de radiação. Em relação a amostra AT200, a heterojunção removeu 242 % a mais sob radiação UV, quanto a amostra OAN200 a diferença não foi expressiva. Dessa forma, embora haja mais tungstênio na heterojunção, as propriedades fotocatalíticas e adsorptivas do Nb_2O_5 , ou se mantiveram próximas ou foram melhoradas.

3.2.2. Estudo das propriedades adsortivas para a heterojunção de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$

Como foi observado pelo teste fotocatalítico utilizando o corante azul de metileno, as amostras OAN200 e OAN+AT80% adsorveram o corante, como visto pelo decaimento da concentração do corante em função do tempo, antes da exposição à radiação UV. Dessa forma, é importante estudar as propriedades adsortivas dessas amostras, incluindo a amostra AT200. Para isso, todas as amostras foram centrifugadas antes de medir a absorbância. A cinética de adsorção para essas amostras é apresentada na Figura 51.

Figura 51 – Cinética de adsorção do corante AM utilizando as amostras OAN+AT80%, AT200 e OAN200.

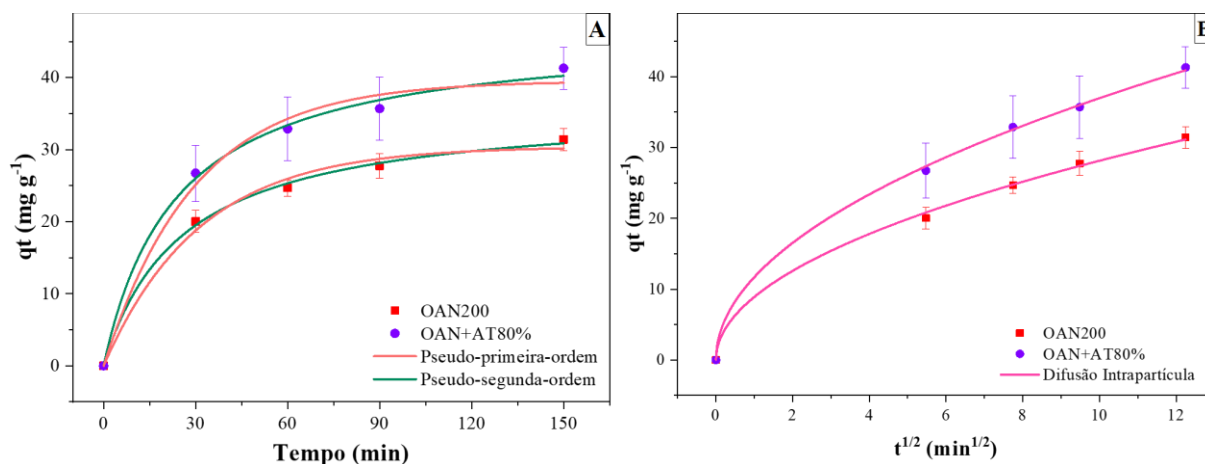


Fonte: elaborada pela autora.

Pela cinética de adsorção, apresentada no gráfico da Figura 51, o WO_3 (AT200) não apresenta propriedades adsortivas significativas, após 150 min de teste, apenas 6,5 % do corante AM foi adsorvido. Enquanto o Nb_2O_5 (OAN200), como já apresentado na literatura (Santos *et al.*, 2023) possui propriedades adsortivas em relação ao corante AM. Nessas condições, após 150 min de teste foi adsorvido 46,6 % do corante, já a heterojunção (OAN+AT80%), adsorveu 61,4 %, um valor 1,3 vezes superior ao do Nb_2O_5 . Sendo assim, a formação da heteroestrutura entre esses dois óxidos melhorou a capacidade de adsorção de ambos os materiais isolados.

Para estudar o mecanismo de adsorção, os dados experimentais da cinética de adsorção foram aplicados em três modelos matemáticos distintos. Os gráficos plotados por esses modelos são apresentados na Figura 52.

Figura 52 – Estudo do mecanismo de adsorção, utilizando modelos matemáticos diferentes: A) pseudo-primeira e segunda ordem, e C) difusão intrapartícula para as amostras OAN200 e OAN+AT80%.



Fonte: elaborada pela autora.

Os três modelos matemáticos aplicados foram pseudo-primeira e segunda ordem, e difusão intrapartícula. Os dados foram plotados em gráficos na Figura 52 e os parâmetros comparativos entre os modelos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos pelos modelos matemáticos aplicados à cinética de adsorção do corante AM nas amostras OAN200 e OAN+AT80%.

	Amostras	
	OAN200	OAN+AT80%
Pseudo-primeira-ordem		
q_e (mg g ⁻¹)	30,43	39,52
k_1 (min ⁻¹)	0,0320	0,0337
R^2_{adj}	0,9876	0,9843
DP (mg g ⁻¹)	1,3741	2,0257
BIC	3,84	7,72
Pseudo-segunda-ordem		
q_e (mg g ⁻¹)	36,13	46,64
k_2 (10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ min ⁻¹)	10,8	9,01
R^2_{adj}	0,9975	0,9958
DP (mg g ⁻¹)	0,6153	1,0470
BIC	-4,19	1,12
Difusão intrapartícula		
k_{id} (min ⁻¹)	8,90	11,69
C_{id}	4,50 10 ⁻²¹	4,50 10 ⁻²¹
R^2_{adj}	0,9982	0,9990
DP (mg g ⁻¹)	0,5213	0,5054
BIC	-5,85	-6,16

Fonte: elaborada pela autora.

Para analisar qual modelo se adequa melhor aos dados, é necessário comparar o R^2_{adj} e o DP. Para ambas as amostras (OAN200 e OAN+AT80%) o modelo de difusão intrapartícula apresentou o maior R^2_{adj} e o menor DP entre os modelos, dessa forma, este é o modelo que melhor se ajusta aos dados.

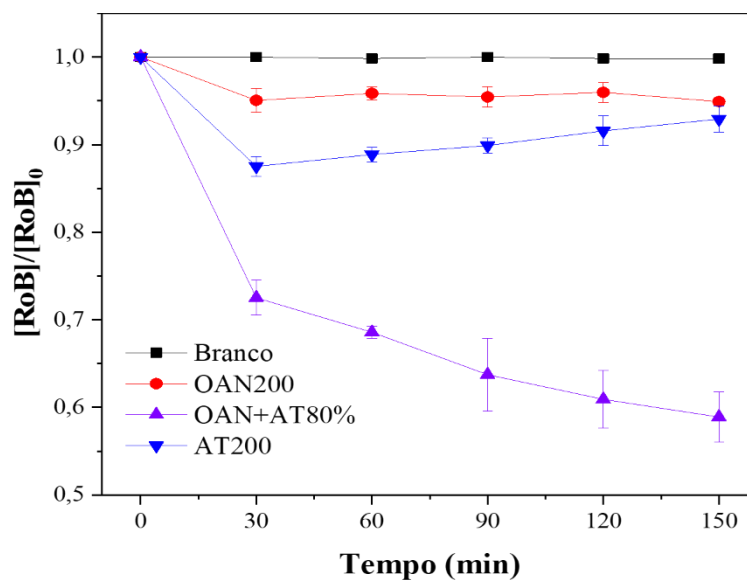
Para analisar a velocidade da adsorção, as constantes cinéticas (k_{id}) foram comparadas. Como observado na tabela, os valores obtidos por regressão não linear para as amostras OAN200 e OAN+AT80% foram $8,90 \text{ min}^{-1}$ e $11,69 \text{ min}^{-1}$ respectivamente. Dessa forma, a amostra OAN+AT80% apresentou uma taxa de adsorção 1,3 vezes maior em comparação à OAN200.

Além de identificar o modelo que melhor se ajusta aos dados, é fundamental analisar se as diferenças entre os ajustes podem ser consideradas significativas ou irrelevantes. Para isso, foi comparado a métrica BIC.

No caso da amostra OAN200, o ΔBIC entre o modelo de difusão intrapartícula e o modelo pseudo-segunda-ordem foi inferior a 2, isso implica que a diferença entre esses dois modelos não é significativa. Por outro lado, para a amostra OAN+AT80%, ao comparar esses dois modelos, o ΔBIC foi de 7,3, evidenciando de forma consistente que o modelo de difusão intrapartícula descreve melhor os dados. Já em relação ao modelo pseudo-primeira-ordem, ambas as amostras se ajustaram melhor ao modelo de difusão intrapartícula, uma vez que o ΔBIC foi próximo a 10, reforçando a superioridade desse modelo.

Além do corante AM, testes de cinética de adsorção foram realizados com o corante RoB, esses resultados são apresentados na Figura 53. As amostras OAN200 e AT200 não adsorveram o corante de forma significativa, ao contrário da amostra OAN+AT80%, adsorvendo quase 50% em 150 min.

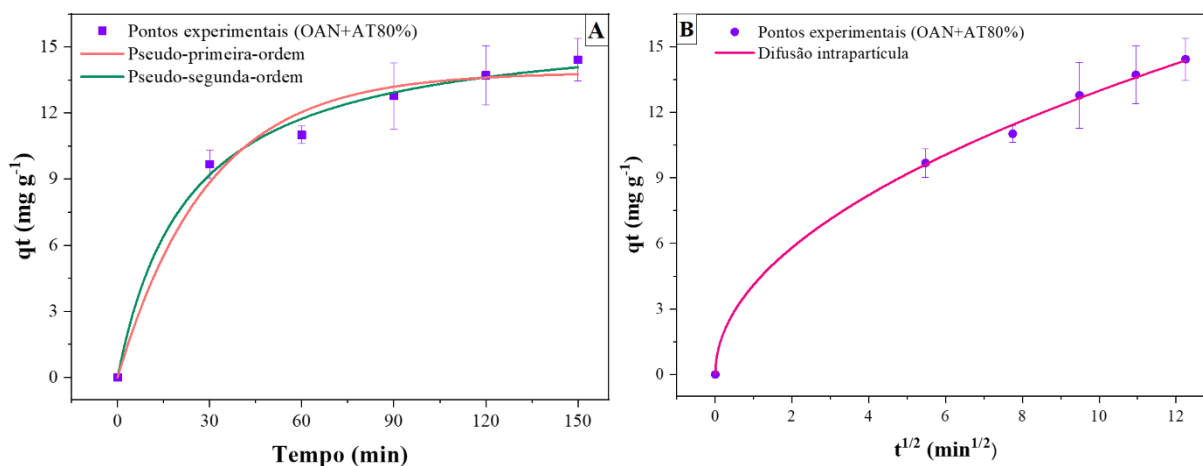
Figura 53 – Cinética de adsorção do corante RoB utilizando os adsorventes OAN200, AT200 e OAN+AT80%.



Fonte: elaborada pela autora.

A partir dos resultados de cinética de adsorção, os dados foram aplicados em três modelos matemáticos visando estimar o mecanismo de adsorção do corante RoB na amostra OAN+AT80%. Esse estudo é apresentado na Figura 54.

Figura 54 – Estudo do mecanismo de adsorção, utilizando os modelos matemáticos de A) pseudo-primeira e segunda ordem, e C) difusão intrapartícula.



Fonte: elaborada pela autora.

Para estudar o mecanismo de adsorção os dados foram aplicados nos modelos pseudo-primeira e segunda-ordem, e de difusão intrapartícula. Os parâmetros utilizados para estimar o mecanismo de forma mais precisa são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros encontrados através dos modelos matemáticos empregados na cinética de adsorção do corante RoB usando a amostra OAN+AT80%.

Amostra	OAN+AT80%
Pseudo-primeira-ordem	
q _e (mg g ⁻¹)	13,84
k ₁ (min ⁻¹)	0,034
R ² _{adj}	0,9790
DP (mg g ⁻¹)	0,7710
BIC	-1,97
Pseudo-segunda-ordem	
q _e (mg g ⁻¹)	16,23
k ₂ (10 ⁻³ g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,68
R ² _{adj}	0,9919
DP (mg g ⁻¹)	0,4789
BIC	-7,69
Difusão intrapartícula	
k _{id} (min ⁻¹)	4,106
C _{di}	1,021 10 ⁻²⁰
R ² _{adj}	0,9981
DP (mg g ⁻¹)	0,2307
BIC	-16,45

Fonte: elaborada pela autora.

Ao analisar o R²_{adj}, o modelo que melhor representa os pontos é a difusão intrapartícula, sendo igual a 0,9981. O outro parâmetro usado para estimar o mecanismo é o DP, e novamente o modelo de difusão intrapartícula apresentou o valor mais baixo.

Para confirmar que este é o modelo que melhor se ajustou aos dados, foi realizada a comparação do BIC. O ΔBIC entre o modelo de difusão intrapartícula e o de pseudo-primeira-ordem foi superior a 10 evidenciando a superioridade do modelo de difusão intrapartícula. Já em relação ao modelo de pseudo-segunda-ordem, o ΔBIC foi de 8,76, o que representa fortes evidências de que o modelo de difusão intrapartícula oferece um melhor ajuste aos dados.

Com base nesse mecanismo de adsorção, foi estimado a constante de velocidade da reação, que foi de 4,106 min⁻¹. Os materiais isolados, por si só, não apresentam propriedades adsorptivas para o corante RoB. Entretanto, ao formar a heteroestrutura entre os dois óxidos

conferiu ao material uma nova propriedade: a adsorção, algo que não era observado nos materiais isolados.

Para compreender melhor o desempenho adsorptivo das amostras estudadas foram conduzidas análises para determinar a área superficial específica (SSA), o volume e o tamanho de poro, e o potencial zeta das amostras, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Potencial zeta (em pH 7), área superficial específica, volume de poro e tamanho médio de poro das amostras OAN+AT80%, OAN200 e AT200.

Amostras	Potencial zeta (mV)	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($10^{-3} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamanho de poro (nm)
OAN200	- 38,3	228,3	12,80	17,54
OAN+AT80%	- 49,1	130,3	8,362	9,711
AT200	- 40,2	3,815	1,093	38,18

Fonte: elaborada pela autora.

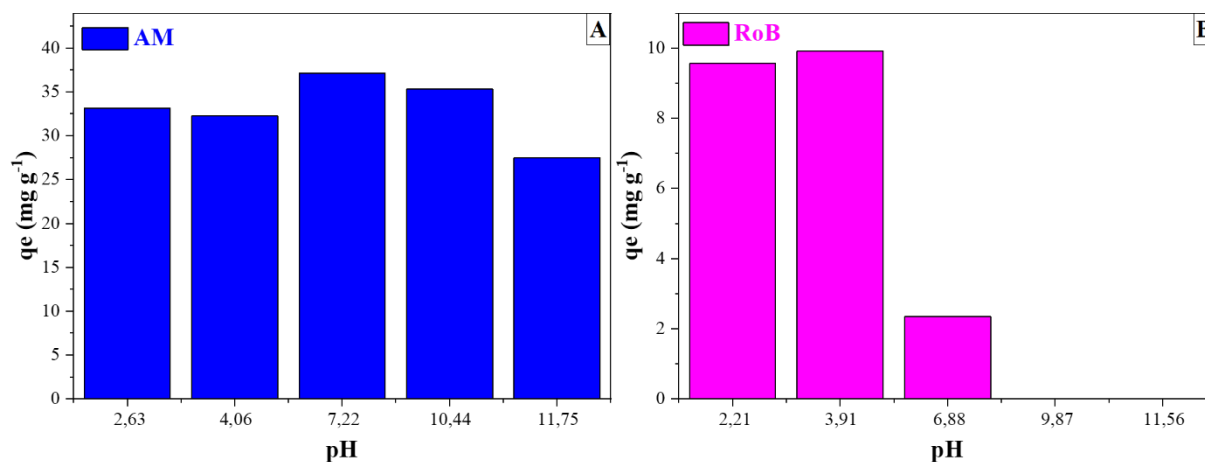
Os resultados indicam que a superfície da heterojunção apresenta mais cargas negativa. Embora o mecanismo principal não seja por fisissorção, é possível que mais de um mecanismo esteja envolvido nesse processo. Assim, a interação inicial com os corantes pode ter sido favorecida por interações eletrostáticas.

Em relação a área superficial específica, a amostra AT200 apresentou um valor inferior ao OAN200, enquanto a heterojunção possui uma SSA intermediária entre os materiais isolados. Dessa forma, a adição do Nb_2O_5 na síntese do WO_3 , que está em maior quantidade na heterojunção, conforme evidenciado pelo EDS, resultou em um aumento da SSA em relação ao WO_3 puro. Esse fator pode ter contribuído para a melhora na capacidade fotocatalítica da heterojunção.

Em relação ao volume de poro, a heterojunção apresentou um valor intermediário em relação aos materiais isolados. Já em relação ao tamanho de poro, observou-se uma redução. No entanto, essa análise não justifica as propriedades adsorptivas adicionais do material em relação à adsorção do corante RoB.

Para complementar o estudo do mecanismo de adsorção das amostras, foi estudado a influência do pH da solução na capacidade adsorptiva da amostra. Esse estudo foi conduzido com os corantes AM e RoB, e é apresentado na Figura 55.

Figura 55 – Influência do pH na capacidade adsorptiva da amostra OAN+AT80% para os corantes A) AM e B) RoB.



Fonte: elaborada pela autora.

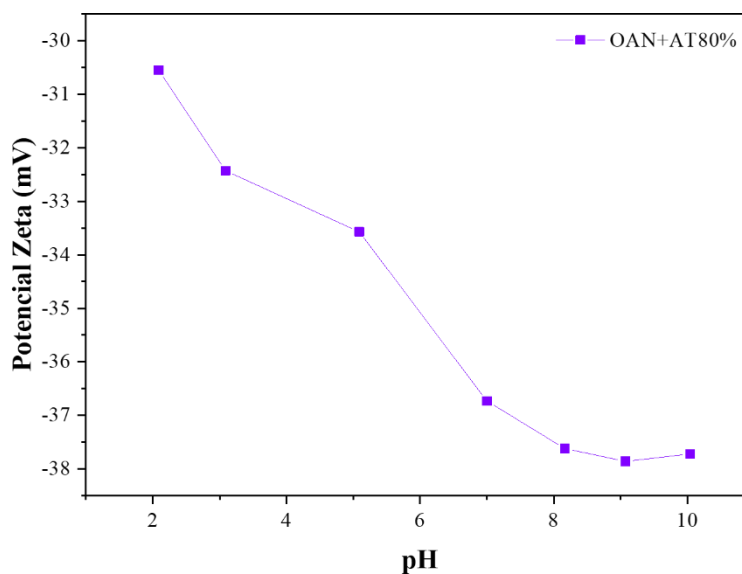
Para o corante AM, não foram observadas variações expressivas na adsorção com a alteração do pH. Isso sugere que as cargas superficiais da amostra não influenciam seu desempenho adsorptivo. Dessa forma, a adsorção física, baseada em interações eletrostáticas, não é o mecanismo predominante na remoção do corante AM, confirmando os resultados encontrados nos testes de cinética.

Para o corante RoB, o comportamento foi distinto, uma vez que a variação do pH teve um impacto significativo na capacidade adsorptiva da amostra. Em pH próximos a 2 e 4, a adsorção permaneceu praticamente inalterada, indicando que não houve influência expressiva do pH nessas condições. No entanto, a partir do pH 7 o desempenho adsorptivo diminuiu drasticamente, tornando-se completamente inibido em valores de pH mais elevados (alcalinos).

Uma possível explicação para esse comportamento está na mudança estrutural do corante RoB em função do pH. Em $\text{pH} < 4$, o RoB encontra-se na forma catiônica, favorecendo sua interação com o adsorvente. No entanto, em $\text{pH} > 4$, o corante assume sua forma zwitteriônica, favorecendo a agregação molecular e a formação de dímeros. Esse processo resulta em moléculas maiores, que se tornam incapazes de penetrar nos poros do material (Gad; El-Sayed, 2009).

Para complementar esse estudo, o potencial zeta da amostra OAN+AT80% foi medido em diferentes pH, conforme apresentado na Figura 56.

Figura 56 – Influência do pH no potencial zeta da amostra OAN+AT80%.



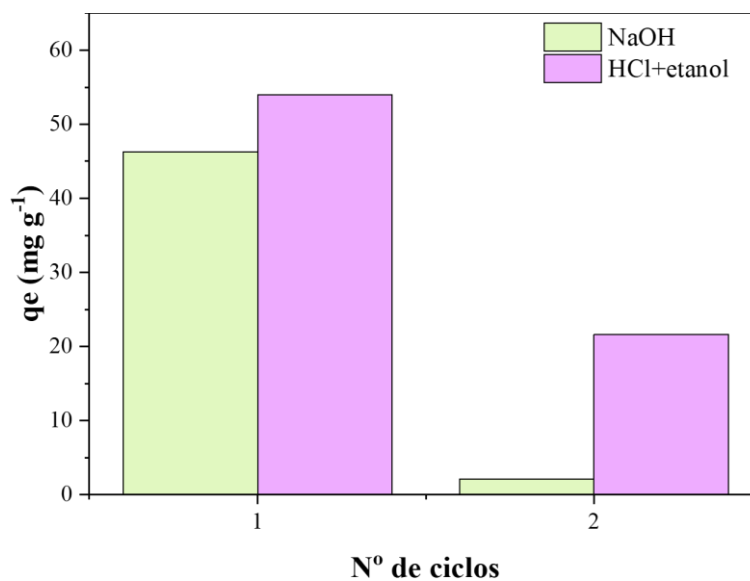
Fonte: elaborada pela autora.

De acordo com esse resultado, o potencial zeta da amostra OAN+AT80% em pH básico (a partir de 8), se torna mais negativo, em torno de -38 mV. Isso sugere que, à medida que a superfície do adsorvente se torna mais negativa, a interação da amostra com o corante RoB é afetada, resultando na redução da capacidade adsortiva.

Esse efeito pode estar relacionado à base utilizada para ajuste do pH, o NaOH. A adsorção de íons Na^+ na superfície do material pode gerar repulsão eletrostática, diminuindo a interação entre o adsorvente e o corante. Esse efeito se torna mais evidente caso a interação inicial entre o adsorvente e o RoB seja predominantemente eletrostática, visto que o aumento da carga positiva na superfície do material pode dificultar a adsorção (Dahri; Kooh; Lim, 2016).

Para investigar a capacidade de reutilização da amostra OAN+AT80%, foi necessário estudar a dessorção. Dessa forma, foram utilizados dois solventes (NaOH e HCl + etanol). Após adsorverem em um primeiro ciclo o corante AM, as amostras passaram por lavagens com os respectivos solventes, e um novo ciclo de adsorção foi realizado. Esse resultado é apresentado na Figura 57.

Figura 57 – Influência dos solventes NaOH e HCl+etanol na reutilização da amostra OAN+AT80% na adsorção de AM.



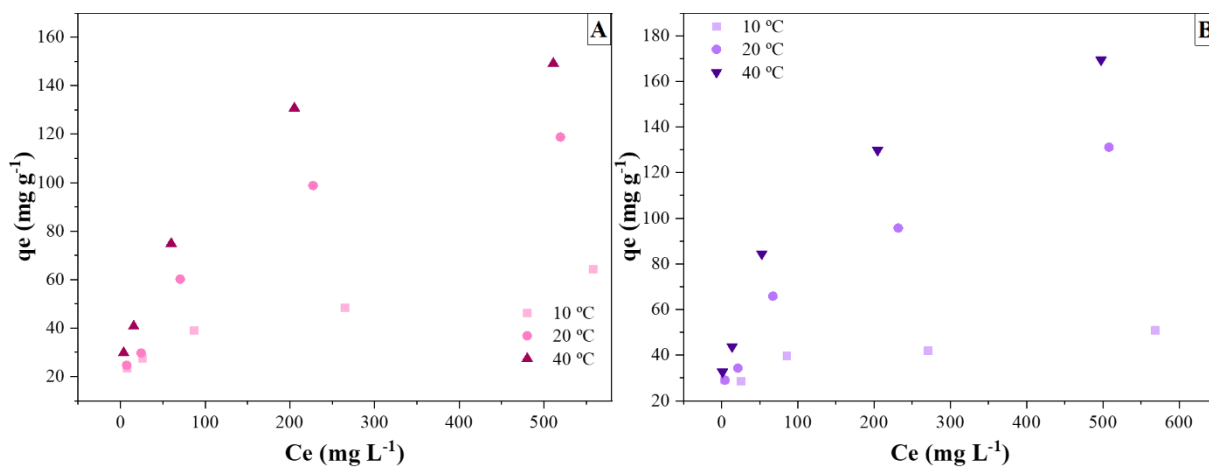
Fonte: elaborada pela autora.

Este estudo revelou que, embora o teste utilizando o solvente HCl + etanol tenha permitido uma melhor reutilização da amostra – mantendo 40 % de desempenho no segundo ciclo em relação primeiro ciclo –, enquanto o uso de NaOH praticamente inibiu sua capacidade adsorptiva, nenhum dos solventes testados foi realmente eficaz para a reutilização da amostra em um segundo ciclo.

Uma possível explicação para esse resultado está no mecanismo de adsorção do corante, que pode ter dificultado a regeneração da amostra. Dependendo do mecanismo envolvido, podem-se formar ligações mais fortes entre o material adsorvente e o corante (Gad; El-Sayed, 2009).

Diante das promissoras propriedades adsorptivas da amostra OAN+AT80%, evidenciadas pelo estudo cinético, foram realizados testes de isotermas de adsorção (Figura 58), com o objetivo de estimar a capacidade máxima de adsorção dessas amostras e, analisar os parâmetros termodinâmicos associados ao processo.

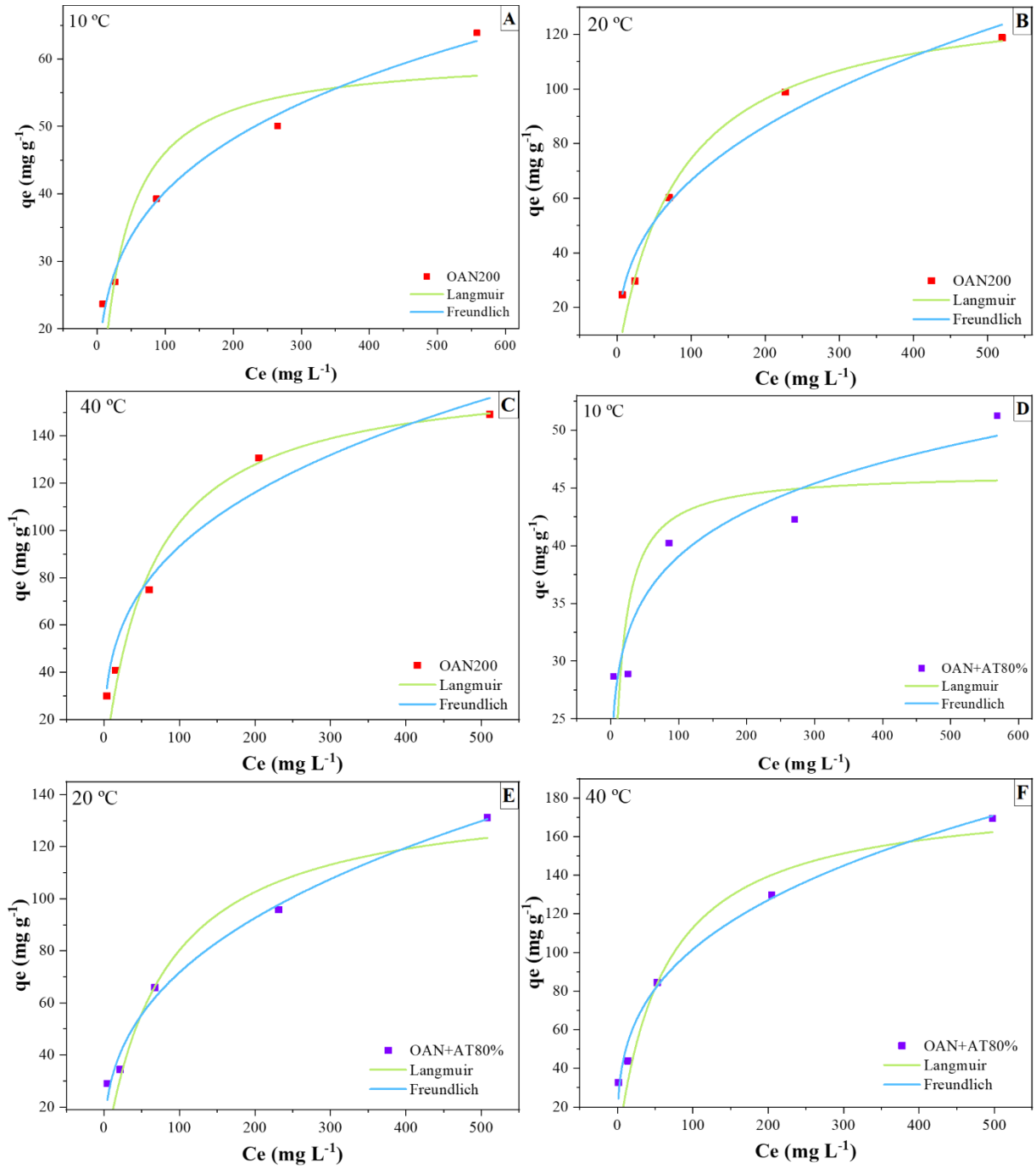
Figura 58 – Isotermas de adsorção para as amostras A) OAN200 e B) OAN+AT80% na remoção do corante AM.



Fonte: elaborada pela autora.

Para analisar qual modelo matemático se ajustava melhor aos dados obtidos nas isotermas de adsorção, foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os gráficos gerados a partir desses ajustes estão apresentados na Figura 59. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 14. O modelo Liu não apresentou convergência satisfatória para as amostras OAN200 e OAN+AT80%.

Figura 59 – Isotermas de adsorção do corante AM em diferentes temperaturas para OAN200 a: A) 10 °C, B) 20 °C e C) 40 °C; e para OAN+AT80% a D) 10 °C, E) 20 °C e F) 40 °C.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 14 – Parâmetros obtidos através das isotermas de adsorção do corante AM para as amostras OAN200 e OAN+AT80.

(continua)

Temperatura (°C)	10	20	40
OAN200			
Langmuir			

(conclusão)			
Temperatura (°C)	10	20	40
q_{\max} (mg g ⁻¹)	60,78	136,42	167,79
K_L (L mg ⁻¹)	0,0315	0,0120	0,0160
R^2_{adj}	0,9991	0,9995	0,9991
DP (mg g ⁻¹)	7,02	5,08	6,50
BIC	20,16	16,91	19,39
Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	12,36	11,81	21,79
n_F	3,90	2,66	3,17
R^2_{adj}	0,9999	0,9989	0,9979
DP (mg g ⁻¹)	2,00	6,62	9,96
BIC	7,62	19,56	23,65
OAN+AT80%			
Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	46,35	142,13	182,45
K_L (L mg ⁻¹)	0,1153	0,0130	0,0162
R^2_{adj}	0,9993	0,9977	0,9979
DP (mg g ⁻¹)	6,34	10,42	9,99
BIC	19,14	24,10	23,68
Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	20,87	13,10	22,93
n_F	7,34	2,71	3,09
R^2_{adj}	0,9998	0,9996	0,9997
DP (mg g ⁻¹)	3,31	4,28	3,74
BIC	12,66	15,21	13,84

Fonte: elaborada pela autora.

Ao comparar os parâmetros estáticos (R^2_{adj} e DP) obtidos nas isotermas de adsorção do corante AM, verificou-se que o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para a amostra OAN+AT80% em todas as temperaturas avaliadas. Isso se deve ao fato de que esse modelo resultou em um menor desvio padrão (DP) e um maior R^2_{adj} em comparação ao modelo de Langmuir. Para confirmar essa superioridade, foi analisado o ΔBIC , que apresentou valores em torno de 9 para as temperaturas de 20 e 40 °C, enquanto para 10 °C, a diferença foi de 6,5. Assim, pode-se concluir que o modelo de Freundlich oferece um ajuste superior em todas as temperaturas avaliadas.

Assim como observado para a amostra OAN+AT80%, os valores de R^2_{adj} obtidos para a amostra OAN200 foram próximos a 1, tornando necessária a comparação do DP. Para as temperaturas de 20 e 40 °C, o menor DP foi encontrado no modelo de Langmuir, enquanto para 10 °C, o modelo de Freundlich apresentou o menor valor.

A análise do ΔBIC revelou que, a 10 °C, a diferença entre os modelos foi superior a 10, indicando a superioridade do modelo de Freundlich em relação ao de Langmuir nessa temperatura. Já para 20 e 40 °C, a diferença ficou entre 3 e 4, sugerindo que há evidências que o modelo de Langmuir pode descrever melhor os dados nessas condições.

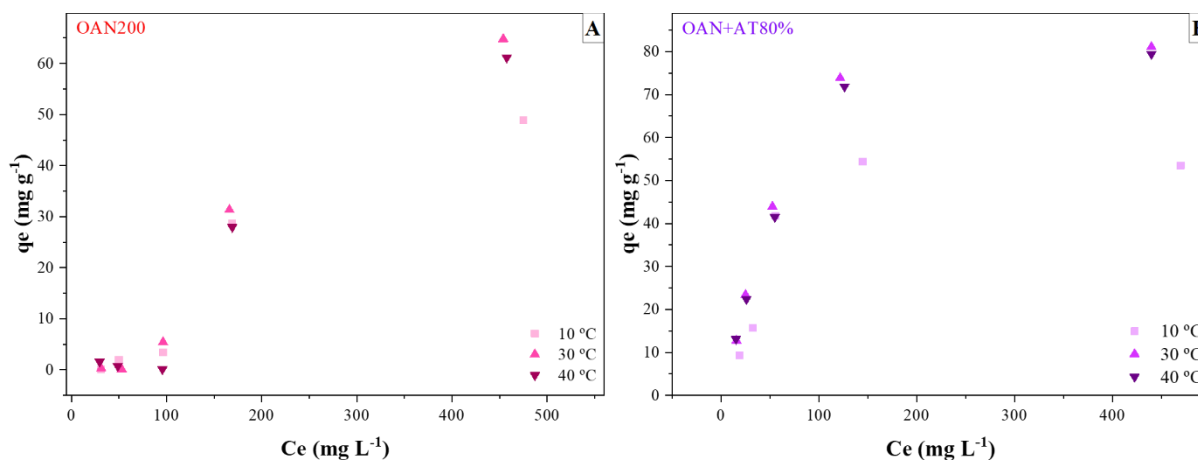
Embora o modelo de Freundlich não forneça diretamente a capacidade máxima de adsorção, esta pode ser estimada a partir dos dados experimentais. Para a amostra OAN+AT80% o valor máximo adsorvido foi de 170 mg g⁻¹ a 40 °C, enquanto para a amostra OAN200, na mesma temperatura, foi de 150 mg g⁻¹. Esse resultado indica um aumento de 13 % na eficiência adsortiva do Nb₂O₅ ao ser modificado com WO₃, por meio da formação de uma heteroestrutura.

Compreender as propriedades termodinâmicas das amostras é importante para elucidação do mecanismo de adsorção. No entanto, como a amostra OAN+AT80% apresentou o melhor ajuste pelo modelo de Freundlich, o K_F obtido não pode ser considerado uma verdadeira constante de equilíbrio de adsorção – um parâmetro essencial para a determinação dos parâmetros termodinâmicos, como apresentado na literatura e discutido anteriormente (Seção 2.3.1.3.3) (Tran *et al.*, 2021).

Estudos sugerem que, para superar essa limitação, o ajuste pode ser realizado por modelos híbridos que combinam as características dos modelos de Langmuir e Freundlich, como os modelos de Liu, Sips, Khan, entre outros (Tran, 2022). No entanto, os dados experimentais das isotermas não apresentaram um bom ajuste a esses modelos, o que pode indicar uma elevada heterogeneidade da amostra.

Como observado que a amostra OAN+AT80% apresenta propriedades adsortivas em relação ao corante RoB, isotermas de adsorção também foram conduzidos com esse composto. Esse estudo é apresentado na Figura 60. Como já visto na cinética de adsorção, as amostras OAN200 e AT200 não adsorvem quantidades expressivas desse corante. No entanto, para fins comparativos, a amostra OAN200 foi incluída nesse estudo.

Figura 60 – Isotermas de adsorção para as amostras A) OAN200 e B) OAN+AT80% na remoção do corante RoB.

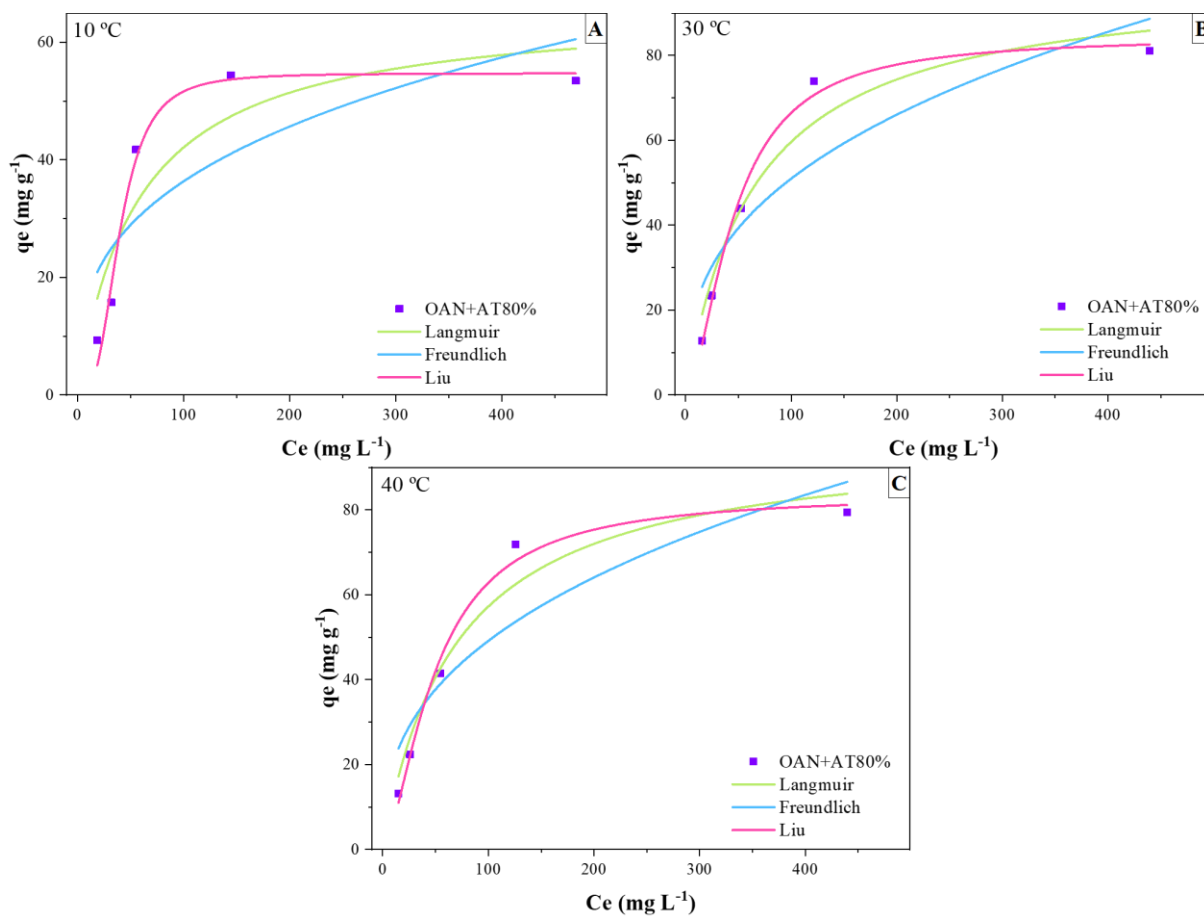


Fonte: elaborada pela autora.

Os dados do gráfico indicam que a amostra OAN200 adsorve quantidades pouco expressivas de RoB, nas concentrações mais baixas, sendo detectada uma adsorção mais evidente apenas em concentrações acima de 200 mg L^{-1} . Esse comportamento pode estar relacionado à maior disponibilidade de moléculas do corante em altas concentrações, facilitando o processo de adsorção. Dessa forma, aplicar modelos matemáticos nos dados obtidos com essa amostra, se tornou inviável visto os resultados apresentados no gráfico.

Sendo assim, apenas a amostra OAN+AT80% foi ajustada aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Liu como apresentado na Figura 61. Esse estudo foi realizado nas temperaturas de 10, 30 e 40 °C, visando determinar qual modelo melhor se ajusta aos dados. Os parâmetros referentes a esses modelos são apresentados na Tabela 15.

Figura 61 – Efeito da temperatura na isoterma de adsorção do corante AM utilizando a amostra OAN+AT80, nas temperaturas A) 10 °C, B) 30 °C e C) 40 °C.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 15 – Parâmetros encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Liu, utilizando o adsorvente OAN+AT80%.

(continua)

Temperatura (°C)	10	30	40
Langmuir			
q_{\max} (mg g ⁻¹)	66,08	98,59	97,06
K_L (L mg ⁻¹)	0,01754	0,01531	0,01437
R^2_{adj}	0,79325	0,93758	0,94627
DP (mg g ⁻¹)	9,6313	7,5172	6,8017
BIC	23,31	20,84	19,84
Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	7,94045	9,12424	8,44232
n_F	3,02861	2,67707	2,61454
R^2_{adj}	0,56253	0,76339	0,78769
DP (mg g ⁻¹)	14,0099	14,6353	13,5201
BIC	27,06	27,50	26,71
Liu			

	(conclusão)		
Temperatura (°C)	10	30	40
q_{\max} (mg g ⁻¹)	54,72	84,40	83,77
K_g (L mg ⁻¹)	0,02514	0,02186	0,02011
n_L	3,05129	1,67518	1,57368
R^2_{adj}	0,96403	0,98696	0,97978
DP (mg g ⁻¹)	4,0170	3,4359	4,1724
BIC	14,15	12,59	14,53

Fonte: elaborada pela autora.

Com base nos parâmetros encontrados, foi determinado qual modelo melhor se ajustou aos dados experimentais. A análise das métricas R^2_{adj} e DP, mostrou que o modelo de Liu apresentou os maiores valores de R^2_{adj} e os menores de DP, em todas as temperaturas avaliadas.

Ao comparar os modelos de Liu e Freundlich, o ΔBIC foi superior a 10 nas três temperaturas, evidenciando que o modelo de Liu se ajusta melhor aos dados. Em relação ao modelo de Langmuir, os valores de ΔBIC foram próximos a 10 para 10 °C e 30 °C, enquanto para 40 °C foi de 5,31. Ainda assim, há evidências suficientes para confirmar que o modelo de Liu é o mais adequado. Esse modelo é uma combinação das características dos modelos de Langmuir e Freundlich (Tran, 2022).

Além dessa análise, observa-se que o aumento da temperatura de 10 °C para 30 ° resulta em um aumento na capacidade máxima adsorvida. De acordo com o modelo de Liu, esse valor aumenta de 54,72 mg g⁻¹ para 84,40 mg g⁻¹. No entanto, em temperaturas acima de 30 °C (como a 40 °C), esse crescimento deixa de ser significativo, indicando que a amostra atinge sua capacidade máxima de adsorção nessa faixa de temperatura.

Na literatura, a maioria dos materiais que apresentam propriedades adsorptivas para o corante RoB são bioadsorventes. No entanto, há poucos estudos que investigam as propriedades de forma detalhada, além das análises cinéticas de adsorção.

Dessa forma, a Tabela 16 apresenta a capacidade máxima de adsorção de diferentes adsorventes, comparando-os ao desempenho da amostra OAN+AT80%. Essa análise evidencia que, além de poucos óxidos serem capazes de adsorver o corante RoB, o desempenho da amostra desenvolvida neste estudo se destaca como uma alternativa promissora, especialmente por apresentar propriedades fotocatalíticas, ampliando seu potencial de aplicação na remediação ambiental.

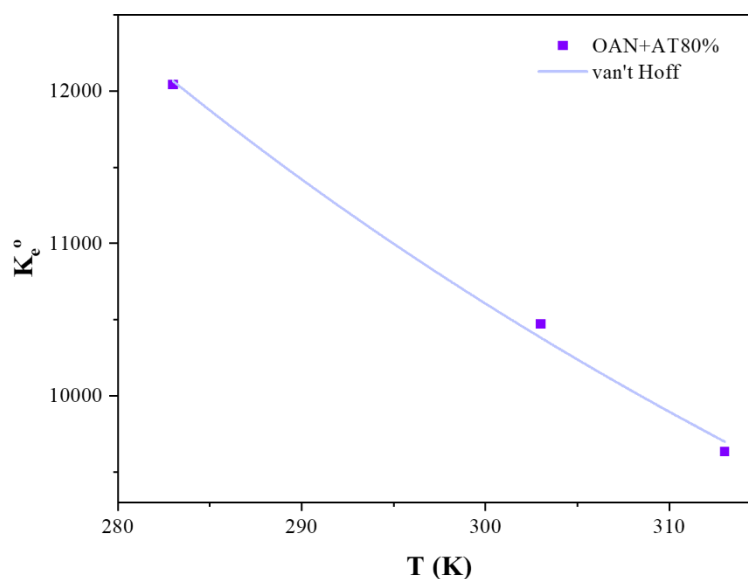
Tabela 16 – Diferentes adsorventes e suas respectivas capacidades máximas de adsorção do corante RoB.

Adsorvente	Capacidade máxima adsorvida (mg g^{-1})	Referência
NiO	111,00	(Motahari; Mozdianfard; Salavati-Niasari, 2015)
Carvão ativado	263,85	(Gad; El-Sayed, 2009)
Cone de <i>Casuarina equisetifolia</i>	49,50	(Dahri; Kooh; Lim, 2016)
Samambaia aquática	72,20	(Kooh <i>et al.</i> , 2016)
Biocarvão	263,71	(Albanio; Muraro; Da Silva, 2021)
Semente de abacate	18,00	(Orozco <i>et al.</i> , 2024)
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$	84,40	Este trabalho

Fonte: elaborada pela autora.

A partir dos dados de isotermas de adsorção, foram determinados os parâmetros termodinâmicos frequentemente reportado na literatura. A abordagem de van't Hoff foi utilizada para essa análise, permitindo a obtenção desses parâmetros. Para isso, foi construído um gráfico de K_e° versus T, sendo importante ressaltar que a temperatura foi convertida em Kelvin. O gráfico é apresentado na Figura 62, enquanto os parâmetros termodinâmicos encontram-se na Tabela 17.

Figura 62 – Gráfico de van't Hoff para a adsorção de RoB utilizando a amostra OAN+AT80%.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 17 – Dados termodinâmicos para a remoção do corante RoB utilizando a amostra OAN+AT80%.

Temperatura (°C)	10	30	40
Liu			
K_e°	12042,56	10471,38	9633,09
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-22,10	-23,31	-23,86
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-	- 5,361	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-	59,19	-
R^2	-	0,9957	-
R^2_{adj}	-	0,9913	-

Fonte: elaborada pela autora.

Os dados termodinâmicos indicam que a reação foi espontânea e favorável em todas as temperaturas estudadas, uma vez que os valores de ΔG° obtidos foram negativos. O ΔS° obtido foi positivo, sugerindo um aumento na aleatoriedade do sistema e um estado mais desorganizado após a adsorção de RoB pela amostra OAN+AT80%.

A partir do ΔH° , determinou-se que a reação foi exotérmica, visto que o valor obtido foi negativo. Além disso, os valores de ΔH° fornecem informações sobre a magnitude da adsorção, indicando que, nesse caso, trata-se de um processo de adsorção física, visto que o valor é inferior a 40 kJ mol⁻¹ (TEIXEIRA, 2023).

Esse resultado reforça as conclusões obtidas no estudo sobre o efeito do pH, pois à medida que a superfície do material se tornou mais negativa, a capacidade adsorvida foi reduzida. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento da concentração de Na⁺ no meio, que pode ter afetado as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o corante. Dessa forma, indicando que a fisissorção é um dos mecanismos envolvidos na adsorção do corante RoB. No entanto, conforme evidenciado nos resultados da cinética de adsorção, o mecanismo de difusão intrapartícula também pode ter um papel significativo nesse processo.

Para fins comparativos, a Tabela 18 apresenta a capacidade máxima de adsorção de Nb₂O₅ e suas heterojunções, tanto dos materiais sintetizados nesse estudo quando daqueles obtidos por outros métodos de síntese e aplicados a diferentes corantes.

Nos trabalhos encontrados, a capacidade máxima de adsorção foi determinada com base no modelo de Langmuir. Dessa forma, para fins comparativos, os valores apresentados para as amostras sintetizadas neste estudo também foram obtidos pelo modelo de Langmuir. Exceto para a amostra OAN+AT80% aplicada na adsorção do corante RoB, visto que o modelo que

melhor se ajustou aos dados foi o de Liu, o qual fornece um parâmetro de capacidade máxima adsorvida.

Além disso, considerando que os estudos encontrados na literatura foram conduzidos em condições ambiente, os valores incluídos na tabela, para as amostras sintetizadas nesse trabalho, correspondem a temperatura de 30 °C. No entanto, para as amostras Nb₂O₅ (200 °C) e Nb₂O₅/WO₃ aplicadas na remoção do corante AM, os valores foram registrados a 20 °C, visto que não houve medições a 30 °C.

A partir dessa comparação, observa-se que há poucos estudos dedicados à investigação das propriedades adsorptivas do Nb₂O₅ e de suas heterojunções, destacando a relevância deste trabalho.

Tabela 18 – Capacidade máxima adsorptiva de materiais à base de Nb₂O₅ para diferentes corantes.

Material	q _{máx} (mg g ⁻¹)	Método	Corante	Referência
Nb ₂ O ₅	36,26	OPM e tratamento hidrotérmico	Azul de metileno	(Santos <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂	113,00	Sol-gel	Violeta de metila	(Umpierrez <i>et al.</i> , 2017)
Nb ₂ O ₅	120,00	Pechini	Violeta de metila	(Gomes <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅	125,00	Térmico (Calcinação)	Violeta de metila	(Gomes <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅ (150 °C)	91,01	OPM e tratamento hidrotérmico	Azul de metileno	Este trabalho
V-Nb ₂ O ₅	108,55	OPM e tratamento hidrotérmico	Azul de metileno	Este trabalho
Nb ₂ O ₅ (200 °C)	136,42	OPM e tratamento hidrotérmico	Azul de metileno	Este trabalho
Nb ₂ O ₅ /WO ₃	142,13	OPM e tratamento hidrotérmico	Azul de metileno	Este trabalho
Nb ₂ O ₅ /WO ₃	84,40	OPM e tratamento hidrotérmico	Rodamina B	Este trabalho

Fonte: elaborada pela autora.

3.3. Considerações parciais

A modificação do Nb₂O₅ com WO₃ foi realizada por meio do método oxidativo por peróxido, seguido de um tratamento hidrotérmico. Para isso, foram utilizados quatro precursores, totalizando oito possibilidades.

Para investigar a morfologia da amostra e confirmar a formação da heterojunção, a amostra OAN+AT80% foi caracterizada, visto que apresentou o melhor desempenho na fotodegradação do corante RoB. As técnicas realizadas indicaram uma modificação estrutural no material. Embora o EDS tenha relevado uma maior quantidade de W na composição, a morfologia predominante corresponde ao Nb₂O₅, conforme identificado por DRX. Além disso, as micrografias obtidas por MEV-FEG demonstraram que a amostra OAN+AT80% apresenta uma morfologia distinta em relação aos materiais isolados, sendo possível identificar similaridades aos óxidos individuais.

A caracterização por meio do DRS revelou a presença de dois *band gaps*, correspondentes aos dois óxidos, enquanto a distribuição de W e Nb em toda a amostra reforça a formação da heteroestrutura. Com base nesses resultados, foi proposto um mecanismo de transferência de cargas, semelhante ao esquema Z direto.

Os testes de fotodegradação do corante RoB mostraram que, quando a proporção de WO₃ era maior, as heteroestruturas apresentaram um desempenho superior ao dos materiais isolados. A amostra OAN+AT80% apresentou a melhor eficiência, removendo 66 % do corante, um aumento de 28 % em relação à amostra AT200 (WO₃ puro).

Além disso, a amostra OAN+AT80% foi aplicada na fotodegradação do corante AM e do fármaco AML. Para o corante AM, a heteroestrutura apresentou um desempenho superior aos materiais isolados. Já para o fármaco AML, seu desempenho foi similar ao Nb₂O₅ e superior ao do WO₃, indicando que, embora não tenha ocorrido uma melhoria significativa, as propriedades fotocatalíticas foram preservadas.

Nos testes de adsorção, o estudo cinético para os corantes AM e RoB revelou que o principal mecanismo de adsorção para a amostra OAN+AT80% é a difusão intrapartícula. No entanto, a análise da influência do pH mostrou que, em meio básico, a adsorção do corante RoB foi inibida, sugerindo que além da difusão intrapartícula, a fisissorção também desempenha um papel significativo nesse processo.

A análise das isotermas de adsorção indicou que o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para o corante AM, sugerindo que a amostra OAN+AT80% possui uma superfície heterogênea. Como esse modelo não fornece uma constante de equilíbrio de adsorção, análises termodinâmicas não foram realizadas. Por outro lado, para o corante RoB, o modelo que melhor se ajustou foi o de Liu, permitindo a realização de análises termodinâmicas, que demonstraram que o processo de adsorção é espontâneo. Além disso, a variação da entalpia confirmou que o

mecanismo de adsorção está relacionado à fisissorção, caracterizada por ligações mais fracas, típicas desse processo.

É importante ressaltar que, os materiais isolados não apresentaram propriedades adsorptivas significativas em relação ao corante RoB, enquanto a heteroestrutura demonstrou capacidade máxima de adsorção de $84,40 \text{ mg g}^{-1}$.

Portanto, as caracterizações realizadas e o desempenho superior na remoção dos corantes RoB e AM indicam que houve uma modificação na morfologia estrutural nos materiais, confirmando a formação da heteroestrutura. Além disso, enquanto os materiais isolados Nb_2O_5 (OAN200) e WO_3 (AT200) apresentaram melhor desempenho na descoloração dos corantes AM e RoB, respectivamente, a heterojunção superou ambos, demonstrando maior eficiência na remoção dos dois corantes em comparação com os óxidos isolados.

4. CONCLUSÕES FINAIS

O presente estudo investigou a modificação do Nb_2O_5 com V_2O_5 e WO_3 , empregando o método oxidativo por peróxido seguido de tratamento hidrotérmico, visando a aplicação dos materiais em processos de remediação ambiental.

Na modificação com compostos de vanádio, foram conduzidos dois estudos utilizando o mesmo precursor de Nb_2O_5 , mas de lotes diferentes (P1 e P2), uma vez que análises termogravimétricas indicaram variações no teor de Nb_2O_5 entre os lotes do precursor oxalato amoniacal de nióbio.

Na primeira condição, as caracterizações por DRX, FTIR e Raman não indicaram a presença de V_2O_5 na estrutura do material. Já as micrografias obtidas por MEV revelaram diferenças morfológicas entre as amostras, e as análises de EDS confirmaram a presença de nióbio e vanádio dispersos ao longo da amostra modificada (NbV01). Além disso, a aplicação do modelo de Kubelka-Munk aos dados de DRS indicou um deslocamento na faixa de absorção da amostra NbV01 para a região do visível, uma característica típica de dopagem.

Nos testes fotocatalíticos, a amostra NbV01 apresentou desempenho superior na degradação do corante RoB em relação ao Nb_2O_5 isolado. Estudos com sequestrantes indicaram que o mecanismo principal foi o indireto, via geração do radical hidroxila. Além disso, a dopagem com vanádio melhorou o desempenho na degradação do fármaco AML, tornando-se mais eficiente do que o Nb_2O_5 puro. Nos estudos de fotorredução de CO_2 , o composto gerou mais CO do que H_2 , sugerindo que a modificação favoreceu a adsorção de CO_2 na superfície, aumentando a seletividade para essa conversão.

Na segunda abordagem, com a modificação do Nb_2O_5 com V_2O_5 utilizando o precursor P2, as análises de caracterizações confirmaram a dopagem do Nb_2O_5 com vanádio, evidenciada pelo deslocamento da faixa de absorção para a região do visível, além da predominância da estrutura do Nb_2O_5 , confirmado pelo DRX, Raman e FTIR. A modificação não resultou em um melhor desempenho fotocatalítico na degradação do corante RoB, porém, as amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ (em todas as proporções) apresentaram propriedades adsorptivas superiores ao Nb_2O_5 puro na adsorção do corante AM.

A amostra OAN+V20% por apresentar capacidade adsorptiva superior em relação às demais proporções, foi investigada com maior profundidade. A cinética de adsorção indicou que o mecanismo principal foi quimissorção. Enquanto os dados de isoterma se ajustaram melhor ao

modelo de adsorção de Freundlich. A capacidade máxima de adsorção foi estimada em 140 mg g^{-1} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, representando um aumento de 40 % em relação ao Nb_2O_5 puro.

As análises termodinâmicas, aplicando a equação de van't Hoff, indicaram que o processo de adsorção ocorreu por fisissorção, devido à baixa energia das interações. O estudo da influência do pH revelou que, em pH 2, a capacidade adsorptiva foi drasticamente reduzida, o que foi associado à redução da carga negativa da superfície conforme determinado pelo potencial zeta. Assim, concluiu-se que as interações eletrostáticas entre o corante AM e a amostra OAN+V20% influenciaram significativamente a adsorção. Além disso, testes de reutilização demonstraram que a amostra manteve sua eficiência por pelo menos cinco ciclos consecutivos.

Para a modificação do Nb_2O_5 com compostos de tungstênio, diferentes precursores foram avaliados. A amostra que apresentou o melhor desempenho na descoloração do corante RoB em comparação com as demais heterojunções foi a OAN+AT80%, motivo pelo qual suas propriedades foram investigadas por meio de caracterizações estruturais e morfológicas.

As análises de DRX, FTIR e Raman confirmaram a presença de ambos os óxidos na amostra, enquanto as micrografias obtidas por MEV-FEG revelaram que a heteroestrutura apresentou similaridades morfológicas com os materiais puros. Além disso, a formação da heteroestrutura foi confirmada pelas análises de DRS, que identificaram a presença de duas energias de *band gap*, referentes aos materiais isolados, e por EDS, que demonstrou que os elementos nióbio e tungstênio estavam dispersos nas mesmas regiões da amostra.

Nos testes fotocatalíticos, a amostra OAN+AT80% apresentou desempenho superior em relação aos dois óxidos isolados na degradação dos corantes RoB e AM sob radiação UV. Além disso, demonstrou propriedades adsorptivas para ambos os corantes.

A cinética de adsorção indicou que o mecanismo de adsorção predominante foi a difusão intrapartícula para ambos os corantes. As isotermas de adsorção apresentaram melhor ajuste ao modelo de Freundlich para o corante AM e ao modelo de Liu para o corante RoB. Para o corante RoB, a análise termodinâmica revelou que a adsorção ocorre por fisissorção, sendo comum a presença de mais de um mecanismo atuando no processo.

Portanto, este estudo demonstrou que o método oxidativo por peróxido com tratamento hidrotérmico possibilitou a modificação do Nb_2O_5 com vanádio e tungstênio, resultando na obtenção de materiais avançados para aplicações ambientais.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, T. A. *et al.* V₂O₅ Nanoparticles for Dyes Removal from Water. **Chemistry Journal of Moldova**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 102–111, 2021. DOI: 10.19261/cjm.2021.911.
- AHMAD, I. *et al.* Recent progress in ZnO-based heterostructured photocatalysts: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 180, p. 108578, 2024. DOI: 10.1016/j.mssp.2024.108578.
- AKBAŞ, A.; MÍTZEL, H.; HÖNÍCE, D. Investigation of V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalysts by FTIR. **Reaction Kinetics & Catalysis Letters**, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 59–65, 1996. DOI: 10.1007/BF02067993.
- ALBANIO, I. I.; MURARO, P. C. L.; DA SILVA, W. L. Rhodamine B Dye Adsorption onto Biochar from Olive Biomass Waste. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 232, n. 5, p. 214, 2021. DOI: 10.1007/s11270-021-05110-6.
- ALLI, Y. A. *et al.* Step-scheme photocatalysts: Promising hybrid nanomaterials for optimum conversion of CO₂. **Nano Today**, [s. l.], v. 53, p. 102006, 2023. DOI: 10.1016/j.nantod.2023.102006.
- AMADOR, C.; MARTIN DE JUAN, L. Strategies for Structured Particulate Systems Design. *In: COMPUTER AIDED CHEMICAL ENGINEERING*. [S. l.]: Elsevier, 2016. v. 39, p. 509–579. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444636836000198>. Acesso em: 3 mar. 2025.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.
- AVANSI, W. *et al.* Vanadium pentoxide 1-D nanostructures applied to dye removal from aqueous systems by coupling adsorption and visible-light photodegradation. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 16, p. 12000–12006, 2015. DOI: 10.1039/c4ra12788a.
- AVANSI, W. *et al.* Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 16, n. 23, p. 5021, 2014. DOI: 10.1039/c3ce42356e.
- AZMAT, S. *et al.* Solar light triggered photocatalytic performance of WO₃ nanostructures; wastewater treatment. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 5, n. 11, p. 115025, 2018. DOI: 10.1088/2053-1591/aadf0a.
- BIAN, Y. *et al.* Carboxyl functionalized covalent organic framework material for selective adsorption of methylene blue in aqueous solutions. **Tetrahedron Letters**, [s. l.], v. 150, p. 155281, 2024. DOI: 10.1016/j.tetlet.2024.155281.
- BRATOVČIĆ, A.; TOMAŠIĆ, V. Design and Development of Photocatalytic Systems for Reduction of CO₂ into Valuable Chemicals and Fuels. **Processes**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 1433, 2023. DOI: 10.3390/pr11051433.

BRUZIQUESI, C. *et al.* Nióbio: Um elemento químico estratégico para o Brasil. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170442.

BUENO, R. *et al.* Semicondutores heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170372.

CAI, J. *et al.* Review on CeO₂ -Based Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO₂: Progresses and Perspectives. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 37, n. 7, p. 4878–4897, 2023. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c00120.

CARVALHO, C. O. *et al.* Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 4690–4702, 2019. DOI: /10.1007/s11356-018-3954-2.

CARVALHO, K. T. G. *et al.* 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. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.11.063.

CASTRO, I. A. **Síntese de WO₃ e de heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo método de oxidação por peróxido e avaliação do potencial como fotocatalisadores**. 2015. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

CHAI, Yuanyuan *et al.* Enormous enhancement in photocatalytic performance of Ag₃PO₄/HAp composite: A Z-scheme mechanism insight. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 179, p. 29–36, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.006.

CHARLES, H. *et al.* Photocatalyst Engineering for Water-Based CO₂ Reduction Under Visible Light Irradiation to Enhance CO Selectivity: A Review of Recent Advances. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 1061–1091, 2023. DOI: 10.1007/s40684-023-00511-w.

CHEN, W. J. *et al.* Nb₂O₅ Nanorod Bundles for Photocatalytic Ethylene Oxidation. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 2573–2581, 2020. DOI: 10.1021/acsanm.9b02621.

CHENG, T. *et al.* Flexoelectricity-induced enhancement in carrier separation and photocatalytic activity of a photocatalyst. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 566, p. 150669, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150669.

CUNHA, M. R. *et al.* Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 104506, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104506.

DA SILVA, G. T. S. T. *et al.* Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 242, p. 349–357, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.017.

DA SILVA, G. T. S. T. *et al.* g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 216, p. 70–79, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.05.038.

DAHRI, M. K.; KOOH, M. R. R.; LIM, L. B. L. Remediation of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution Using *Casuarina equisetifolia* Cone Powder as a Low-Cost Adsorbent. **Advances in Physical Chemistry**, [s. l.], v. 2016, p. 1–7, 2016. DOI: 10.1155/2016/9497378.

DE ALMEIDA, J. C. *et al.* Unveiling the influence of alkaline modifiers in CuO synthesis on its photocatalytic activity for CO₂ reduction. **Materials Advances**, [s. l.], v. 5, n. 16, p. 6479–6488, 2024. DOI: 10.1039/d4ma00337c.

DE CASTRO, I. A.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C. WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 1514–1524, 2014. DOI: 10.1039/c3ce41668b.

DE MORAES, N. P. *et al.* Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 214, p. 95–106, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.063.

DEARDO, A. J. Niobium in modern steels. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 48, n. 6, p. 371–402, 2003. DOI: 10.1179/095066003225008833.

DING, X. *et al.* Application of WO₃ and Zn-doped WO₃ prepared by microwave irradiation for photocatalytic degradation of Rhodamine B in water and wastewater. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 17, n. 10, p. 221045, 2022. DOI: 10.20964/2022.10.29.

DONALDSON, J. D. *et al.* Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, acid blue 25, reactive blue 2 and reactive blue 15 and the characterisation of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 77, n. 7, p. 756–760, 2002. DOI: 10.1002/jctb.642.

DONG, H. *et al.* Fabrication of high-quality flexible transparent conductive thin films with a Nb₂O₅/AgNWs/Nb₂O₅ sandwich structure. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 11, p. 15348–15354, 2022. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.068.

DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre - RS, v. 30, n. 2, p. 3, 2003.

EVARISTO, W. F. O.; ALMEIDA, V. L.; CAPUZZO, V. M. S. Influência do aditivo modificador de viscosidade nas propriedades do concreto autoadensável. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. e13050, 2021. DOI: 10.1590/S1517-707620210003.13050.

FELTRIN, J. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, [s. l.], v. 59, n. 352, p. 620–632, 2013. DOI: 10.1590/S0366-69132013000400020.

FERRAZ, N. P. *et al.* CeO₂-Nb₂O₅ photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Rare Metals**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 230–240, 2020. DOI: 10.1007/s12598-019-01282-7.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, [s. l.], v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. DOI: 10.1038/238037a0.

FUZIKI, M. E. K. *et al.* Cu/Nb₂O₅, Fe/Nb₂O₅ and Cu-Fe/Nb₂O₅ applied in salicylic acid degradation: Parameters studies and photocatalytic activity. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, [s. l.], v. 57, n. 9, p. 797–812, 2022. DOI: 10.1080/10934529.2022.2117525.

GAD, H. M. H.; EL-SAYED, A. A. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 168, n. 2–3, p. 1070–1081, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.155.

GAO, X. *et al.* WO₃·0.33H₂O nanoplates: Hydrothermal synthesis, photocatalytic and gas-sensing properties. **Materials Letters**, [s. l.], v. 84, p. 151–153, 2012. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.06.078.

GHOURI, M. I. *et al.* The synergistic role of ternary combined semiconductors (Nb₂O₅-MoS₂-MO) heterojunctions in photocatalytic water splitting. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 255, p. 123320, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123320.

GOMES, G. H. M. *et al.* The role of crystalline Nb₂O₅ nanoparticles for enhanced dye adsorption and photodegradation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 6164–6176, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.126.

GONZÁLEZ-SUÁREZ, B. W. *et al.* Effect of [Zn acetate]/[KOH] ratio on ZnO particles synthesis and photocatalytic Rhodamine B degradation. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 30, p. 8092–8107, 2024. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.05.173.

GOVERNO FEDERAL. Governo Federal cria programa para estimular a pesquisa e uso do nióbio. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/educacao-e-pesquisa/2022/06/governo-federal-cria-programa-para-estimular-a-pesquisa-e-uso-do-niobio>. Acesso em: 17 jul. 2023.

GUAN, S. *et al.* Construction of novel ternary Au/LaFeO₃/Cu₂O composite photocatalysts for RhB degradation via photo-Fenton catalysis. **Materials Technology**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 603–615, 2021. DOI:10.1080/10667857.2020.1782062.

GURUSHANTHA, K. *et al.* Synthesis of heterojunction nanocomposites ZnFe₂O₄/ZnO/Nb₂O₅ for photocatalytic, capacitor and antibacterial applications. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 162, p. 112126, 2024. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112126.

HOSNY, N. M.; GOMAA, I.; ELMAHGARY, M. G. Adsorption of polluted dyes from water by transition metal oxides: A review. **Applied Surface Science Advances**, [s. l.], v. 15, p. 100395, 2023. DOI: 10.1016/j.apsadv.2023.100395.

HSIEH, Y. T. *et al.* Growth and optical properties of uniform tungsten oxide nanowire bundles via a two-step heating process by thermal evaporation. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 519, n. 5, p. 1668–1672, 2010. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.08.162.

HU, T. *et al.* Facile construction of plasmonic Ag/Nb₂O₅ films and their photocatalytic activity against organic dye and nanoplastics. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 65, p. 105881, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105881>.

IBIKUNLE, A. *et al.* Adsorptive Sequestration of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Novel Roystonea regia fruit Pericarp: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics. **Gazi University Journal of Science**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 813–838, 2024. DOI: 10.35378/guj.s.1218734.

JONES, F. Revista Pesquisa FAPESP. **Centros de pesquisa e empresas do país ampliam o campo de aplicações do nióbio**, [s. l.], 2025. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/centros-de-pesquisa-e-empresas-do-pais-ampliam-o-campo-de-aplicacoes-do-niobio/>. Acesso em: 28 fev. 2025.

JOSE, S. *et al.* Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 194, p. 7–27, 2019. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.01.037. KHAIRNAR, Subhash Dharmraj; PATIL, Manohar Rajendra; SHRIVASTAVA, Vinod Shankar. Hydrothermally synthesized nanocrystalline Nb₂O₅ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of congo red and methylene blue. **IRANIAN JOURNAL OF CATALYSIS**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 143–150, 2018.

KHAN, A. H. *et al.* Ciprofloxacin adsorption onto CNT loaded Pumice: Adsorption Modelling, kinetics, equilibriums and reusability studies. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 399, p. 124388, 2024. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124388.

KHAN, H. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 98, n. 6, p. 1255–1266, 2020. DOI: 10.1002/cjce.23747.

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. DOI: 10.1088/2053-1583/4/1/014003.

KOOH, M. R. R. *et al.* Separation of toxic rhodamine B from aqueous solution using an efficient low-cost material, Azolla pinnata, by adsorption method. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 188, n. 2, p. 108, 2016. DOI: 10.1007/s10661-016-5108-7.

LAM, S. M. *et al.* Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 471, p. 126–135, 2014. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.12.001.

LE, T. K.; KANG, M.; KIM, S. W. A review on the optical characterization of V_2O_5 micro-nanostructures. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 13, p. 15781–15798, 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.339.

LEITE, E. R. *et al.* Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006. DOI: 10.1021/jp0642544.

LI, T. *et al.* Recent advances in 2D semiconductor nanomaterials for photocatalytic CO_2 reduction. **Nano Research**, [s. l.], v. 16, n. 7, p. 8542–8569, 2023. DOI: 10.1007/s12274-022-5234-1.

LIMA, E. C. *et al.* Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 104813, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104813.

LIMA, V. V. C. *et al.* Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103410, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103410.

LIMA, E. C.; GOMES, A. A.; TRAN, H. N. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 311, p. 113315, 2020. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113315.

LIMA, J. M. G. Perfil da mineração do nióbio. Relatório 20. Ministério de Minas e Energia, 2010.

LIU, J. *et al.* Enhanced Photoactivity of V–N Codoped TiO_2 Derived from a Two-Step Hydrothermal Procedure for the Degradation of PCP–Na under Visible Light Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, n. 11, p. 4507–4515, 2011. DOI: 10.1021/jp110814b.

LIU, Q. *et al.* One-pot synthesis of g- C_3N_4/V_2O_5 composites for visible light-driven photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 358, p. 188–195, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.010.

LIU, T. *et al.* Recent developments in the utilization of modified graphene oxide to adsorb dyes from water: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 117, p. 21–37, 2023. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.10.008.

LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 106–117, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140280.

LOPES, O. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb_2O_5 e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. 2013. 74 f. Dissertação - Mestre em Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

- 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. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.031.
- LÓPEZ-LUNA, J. *et al.* Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 8, p. 950, 2019. DOI: 10.1007/s42452-019-0977-3.
- MANZOOR, K. *et al.* A comprehensive review on application of plant-based bioadsorbents for Congo red removal. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 4511–4537, 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-02741-5.
- MELO, L. O. *et al.* Kinetic behavior of WO₃-doped Nb₂O₅ electrochromic thin films. **Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XI**, [s. l.], v. 4986, p. 666–672, 2003. DOI: 10.1117/12.500985.
- MILOŠEVIĆ, M. *et al.* Advanced photocatalysis mediated by TiO₂/Ag/TiO₂ nanoparticles modified cotton fabric. **Cellulose**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 4749–4771, 2023. DOI: 10.1007/s10570-023-05165-0.
- MOGHAZY, M. A. Leidenfrost green synthesis method for MoO₃ and WO₃ nanorods preparation: characterization and methylene blue adsorption ability. **BMC Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 5, 2023. DOI: 10.1186/s13065-023-00916-3.
- MOTAHARI, F.; MOZDIANFARD, M. R.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and adsorption studies of NiO nanoparticles in the presence of H₂acacen ligand, for removing Rhodamine B in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 93, p. 282–292, 2015. DOI: 10.1016/j.psep.2014.06.006.
- MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000800032.
- MUKHTAR, S. *et al.* Removal of rhodamine B from aqueous solutions using vanadium pentoxide/titanium butyl oxide hybrid xerogels. **Chinese Physics B**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 058202, 2017. DOI: 10.1088/1674-1056/26/5/058202.
- NAGARAJU, P. *et al.* Rapid synthesis of WO₃/graphene nanocomposite via in-situ microwave method with improved electrochemical properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 120, p. 250–260, 2018. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.04.046.
- NANDI, P.; DAS, D. ZnO-Cu_xO heterostructure photocatalyst for efficient dye degradation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 143, p. 109463, 2020. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109463.
- NETO, J. S. G. *et al.* Investigation of mechanism and kinetics in the TiO₂ photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye using radical scavengers. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 163–172, 2021. DOI: 10.1007/s13762-020-02842-6.

NOGUEIRA, A. E. *et al.* CuO Decoration Controls Nb₂O₅ Photocatalyst Selectivity in CO₂ Reduction. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 7629–7636, 2020. DOI: 10.1021/acsaem.0c01047.

NOROUZZADEH, P. *et al.* Investigation of structural, morphological and optical characteristics of Mn substituted Al-doped ZnO NPs: A Urbach energy and Kramers-Kronig study. **Optik**, [s. l.], v. 204, p. 164227, 2020. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.164227.

OLIVEIRA, J. A. *et al.* Zn-doped Nb₂O₅ photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 228, p. 160–167, 2019. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.062.

OLUSEGUN, S. J.; LIMA, L. F. S.; MOHALLEM, N. D. S. Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface modification process for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 334, p. 1719–1728, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.084.

OROZCO, S. *et al.* Effective RhB Dye Removal Using Sustainable Natural Bioadsorbents Synthesized from Avocado Seed and Skin. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 235, n. 2, p. 155, 2024. DOI: 10.1007/s11270-024-06952-6.

ORSETTI, F. R. *et al.* Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO₂-Nb₂O₅ coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium. **Applied Surface Science Advances**, [s. l.], v. 6, p. 100143, 2021. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100143.

OSMAN, N. S. *et al.* Synthesis of an Ag₃PO₄/Nb₂O₅ Photocatalyst for the Degradation of Dye. **Catalysts**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 458, 2021. DOI: 10.3390/catal11040458.

PARIDA, V. K. *et al.* A review on nanomaterial-based heterogeneous photocatalysts for removal of contaminants from water. **Materials Express**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1–38, 2023. DOI: 10.1166/mex.2023.2319.

PHOON, B. L. *et al.* Co-Doped, Tri-Doped, and Rare-Earth-Doped g-C₃N₄ for Photocatalytic Applications: State-of-the-Art. **Catalysts**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 586, 2022. DOI: 10.3390/catal12060586.

PRADO, A. G. S. *et al.* 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.

PRADO, A. C. F. *et al.* Preparation and Application of Nb₂O₅ Nanofibers in CO₂ Photoconversion. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 11, n. 12, p. 3268, 2021. DOI: 10.3390/nano11123268.

QIU, J. P. *et al.* Facile Synthesis of Uniform Mesoporous Nb₂O₅ Micro-Flowers for Enhancing Photodegradation of Methyl Orange. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 14, p. 3783, 2021. DOI: 10.3390/ma14143783.

RABA-PÁEZ, A. M. *et al.* Structural evolution, optical properties, and photocatalytic performance of copper and tungsten heterostructure materials. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 26, p. 101886, 2021. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101886.

RAFAEL, R. A.; NORONHA, F. B.; GASPAR, A. B. Synthesis and Characterization of Ti-Nb₂O₅ Catalysts for Discoloration Reaction of Bromophenol Blue and Indigo Carmine Dyes. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 63, n. 11–14, p. 1066–1076, 2020. DOI: 10.1007/s11244-020-01313-z.

RAHMAN, U. U. *et al.* Design of Nanoparticles for Future Beverage Industry. In: **NANOENGINEERING IN THE BEVERAGE INDUSTRY**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 105–136. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128166772000041>. Acesso em: 2 mar. 2025.

RHARIB, M. E. *et al.* Adsorption of industrial dye by natural Moroccan zeolite: a promising approach for wastewater treatment. **Euro-Mediterr J Environ Integr** [s.l.], 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41207-024-00513-3>.

RODRIGUES, T. A. *et al.* A Versatile Nb₂O₅/SnO₂ Heterostructure for Different Environmental Purposes: Water Treatment and Artificial Photosynthesis. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 730–738, 2021. DOI: 10.1002/cctc.202001569.

SACCO, O. *et al.* Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 107, p. 104839, 2020. DOI: 10.1016/j.mssp.2019.104839.

SANTOS, A. *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 489–496, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170358.

SANTOS, A. L. *et al.* Niobium pentoxide as an adsorbent for methylene blue removal: Synthesis, characterization and thermal stability. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 301, p. 127659, 2023. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127659.

SILVA, I. F. B. *et al.* Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 388, p. 112168, 2020. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.112168.

SILVA, G. N. *et al.* Visible light-driven CO₂ photoreduction by a Re(I) complex immobilized onto CuO/Nb₂O₅ heterojunctions. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 160, n. 3, p. 034701, 2024. DOI: 10.1063/5.0178945.

SODKOUIEH, S. M.; KALANTARI, M.; SHAMSPUR, T. Methylene blue adsorption by wheat straw-based adsorbents: Study of adsorption kinetics and isotherms. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 873–881, 2023. DOI: 10.1063/5.0178945.

SOUZA, M. *et al.* Effect of the Synthesis Parameters on the Physicochemical Properties and Photocatalytic Performance of Nb₂O₅ to Water Treatment and H₂ Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. e-20230169, 2024. DOI: 10.21577/0103-5053.20230169.

SULTANA, M. *et al.* A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. **Cleaner Engineering and Technology**, [s. l.], v. 6, p. 100382, 2022. DOI: 10.1016/j.clet.2021.100382.

SUZUKI, N. *et al.* Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ with crystalline walls and investigation of their photocatalytic activity. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, [s. l.], v. 119, n. 1390, p. 405–411, 2011. DOI: 10.2109/jcersj2.119.405.

SYREK, K. *et al.* Band gap engineering of tungsten oxide-based nanomaterials. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 62, p. 100681, 2025. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2024.100681.

SZÉKELY, I. *et al.* Synthesis Design of Electronegativity Dependent WO₃ and WO₃·0.33H₂O Materials for a Better Understanding of TiO₂/WO₃ Composites' Photocatalytic Activity. **Catalysts**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 779, 2021. DOI: 10.3390/catal11070779.

TAHER, T. *et al.* Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of cationic dyes on niobium oxide with deformed orthorhombic structure. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 415, p. 125635, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125635.

TEIXEIRA, R. A. *et al.* Adsorption of Omeprazole on Biobased Adsorbents Doped with Si/Mg: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. **Molecules**, [s. l.], v. 28, n. 12, p. 4591, 2023. DOI: 10.3390/molecules28124591.

TONK, S. *et al.* Effectiveness and Characterization of Novel Mineral Clay in Cd²⁺ Adsorption Process: Linear and Non-Linear Isotherm Regression Analysis. **Water**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 279, 2022. DOI: 10.3390/w14030279.

TRAN, H. N. Improper Estimation of Thermodynamic Parameters in Adsorption Studies with Distribution Coefficient K_D (q_e / C_e) or Freundlich Constant (K_F): Considerations from the Derivation of Dimensionless Thermodynamic Equilibrium Constant and Suggestions. **Adsorption Science & Technology**, [s. l.], v. 2022, p. 5553212, 2022. DOI: 10.1155/2022/5553212.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, [s. l.], v. 120, p. 88–116, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.

TRAN, H. N. *et al.* Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 106674, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106674.

ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 502–520, 2016. DOI: 10.1080/10408347.2016.1157013.

ÜCKER, C. L. *et al.* Facile preparation of Nb₂O₅/TiO₂ heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, [s. l.], v. 4, p. 100079, 2022. DOI: 10.1016/j.chphi.2022.100079.

ÜCKER, C. L. *et al.* The superior photocatalytic performance of loofah sponges impregnated with Nb₂O₅. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 441, p. 114694, 2023a. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.114694.

ÜCKER, C. L. *et al.* Using rice husk ash as a SiO₂ source in the preparation of SiO₂/Nb₂O₅ and SiO₂/ZnS heterostructures for photocatalytic application. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 30, n. 26, p. 68477–68488, 2023b. DOI: 10.1007/s11356-023-27240-6.

UMPIERRES, C. S. *et al.* Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol–gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 566–578, 2017. DOI: 10.1080/09593330.2016.1202329.

VAIANO, V.; DE MARCO, I. Removal of Azo Dyes from Wastewater through Heterogeneous Photocatalysis and Supercritical Water Oxidation. **Separations**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 230, 2023. DOI: 10.3390/separations10040230.

WANG, X. *et al.* N-Doped Nb₂O₅ Sensitized by Carbon Nitride Polymer – Synthesis and High Photocatalytic Activity under Visible Light. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 2012, n. 11, p. 1742–1749, 2012. DOI: 10.1002/ejic.201101285.

WANG, Y. *et al.* Visible light photocatalysis of V₂O₅/TiO₂ nanoheterostructures prepared via electrospinning. **Materials Letters**, [s. l.], v. 75, p. 95–98, 2012. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.01.074.

WU, X. *et al.* g-C₃N₄-based S-scheme heterojunction photocatalysts. **Science China Materials**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 444–472, 2024. DOI: 10.1007/s40843-023-2755-2.

XU, Z. *et al.* 3D graphene aerogel composite of 1D-2D Nb₂O₅-g-C₃N₄ heterojunction with excellent adsorption and visible-light photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 563, p. 131–138, 2020. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.12.002.

XU, Q. *et al.* Design principle of S-scheme heterojunction photocatalyst. **Journal of Materials Science & Technology**, [s. l.], v. 124, p. 171–173, 2022. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.02.016.

YAN, J. *et al.* Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 152–153, p. 280–288, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.01.049.

YAVUZ, S. C.; YAVUZ, E.; OZDOKUR, K. V. Superior photocatalytic performance of ZnMoO₄/Ag₂WO₄ for degradation of trimethoprim and methylene blue. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], p. 1–16, 2024. DOI: 10.1080/03067319.2024.2301927.

YU, J. *et al.* Tungsten-Doped Nb₂O₅ Nanorod Sensor for Toxic and Combustible Gas Monitoring Applications. **IEEE Electron Device Letters**, [s. l.], v. 37, n. 9, p. 1223–1226, 2016. DOI: 10.1109/LED.2016.2588494.

YUAN, J. *et al.* Fabrication of Nb₂O₅/Carbon Submicrostructures for Advanced Lithium-Ion Battery Anodes. **Chemistry – A European Journal**, [s. l.], v. 28, n. 67, p. e202202432, 2022. DOI: 10.1002/chem.202202432.

ZHANG, Y. *et al.* Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 646, p. 265–279, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.279.

ZHAO, L. *et al.* Efficient photoreduction of carbon dioxide into carbon-based fuels: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1499–1513, 2023. DOI: 10.1007/s10311-023-01576-4.

ZHOU, W. *et al.* Construction of MoS₂ nanoarrays and MoO₃ nanobelts: Two efficient adsorbents for removal of Pb(II), Au(III) and Methylene Blue. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 111, p. 38–50, 2022. DOI: 10.1016/j.jes.2021.02.031.

ZUO, C.; SU, Q.; JIANG, Z. Advances in the Application of Bi-Based Compounds in Photocatalytic Reduction of CO₂. **Molecules**, [s. l.], v. 28, n. 10, p. 3982, 2023. DOI: 10.3390/molecules28103982.