

MATHEUS BOLSON

**Desenvolvimento de Semicondutores à Base
de Nióbio para Ativação Fotoassistida de
Peroximonossulfato para Fotodegradação do
Ácido Cafeico**

São Carlos

2025

MATHEUS BOLSON

**Desenvolvimento de Semicondutores à Base de Nióbio
para Ativação Fotoassistida de Peroximonossulfato
para Fotodegradação do Ácido Cafeico**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título/grau de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco G. E. Nogueira

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física - DF

São Carlos
2025

Bolson, Matheus

Desenvolvimento de semicondutores à base de nióbio para ativação fotoassistida de peroximonossulfato para fotodegradação do ácido cafeico / Matheus Bolson -- 2025.
47f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Francisco Guilherme Esteves Nogueira

Banca Examinadora: Francisco Guilherme Esteves Nogueira, Waldir Avansi Junior, José Balena Gabriel Filho

Bibliografia

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Tratamento de efluentes.
3. Materiais semicondutores. I. Bolson, Matheus. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180

MATHEUS BOLSON

**DESENVOLVIMENTO DE SEMICONDUTORES À BASE DE NIÓBIO PARA
ATIVÇÃO FOTOASSISTIDA DE PEROXIMONOSSULFATO PARA
FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO CAFEICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Uni-
versidade Federal de São Carlos, para obtenção do
título/grau de Bacharel em Engenharia Física.

Universidade Federal de São Carlos.

São Carlos, 4 de julho de 2025.

Orientador

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves

Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia Química

Examinador

Prof. Dr. Waldir Avansi Junior

Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Física

Examinador

Dr. José Balena Gabriel Filho

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) - Instrumentação - São Carlos

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro por meio do auxílio nº 2022/02980-1 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Iniciação Científica PIBITI.

Além disso, expressa sua gratidão às instituições e laboratórios que contribuíram com as análises de caracterização dos materiais utilizados nesta pesquisa: ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman; à Embrapa Instrumentação, São Carlos, pelas análises de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Termogravimetria e Derivada de Termogravimetria (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE); e ao Centro de Pesquisa de Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da UFSCar pela análise de área superficial por adsorção/dessorção de N₂ (SBET).

Resumo

A presença de compostos fenólicos em efluentes agroindustriais representa um desafio ambiental relevante devido à sua baixa biodegradabilidade, fitotoxicidade e contribuição para a demanda química de oxigênio (DQO). O ácido cafeico, um dos principais representantes dessa classe, foi utilizado neste estudo como composto modelo para a avaliação de processos de remediação. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), com destaque para a fotocatalise heterogênea, surgem como alternativas promissoras. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de semicondutores à base de Nb_2O_5 , obtidos pelo método peroxo-oxidante (OPM) com diferentes temperaturas de calcinação (200 °C e 400 °C), visando a aplicação na fotodegradação do ácido cafeico via ativação fotoassistida do peroximonossulfato (PMS) sob radiação visível. Os materiais foram caracterizados por técnicas como Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Espectroscopia Raman, Análises Termogravimétrica e de Calorimetria Diferencial de Varredura (TG/DSC), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e análise de área superficial específica (SBET), evidenciando o impacto do tratamento térmico nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos materiais. Nos ensaios fotocatalíticos, a amostra calcinada a 200 °C apresentou melhor desempenho, com mais de 90% de degradação do ácido cafeico em 5 minutos, além de boa estabilidade e capacidade de reuso. Ademais, a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), foi confirmada por RPE, destacando o papel do PMS ativado na eficiência do processo. Logo, os resultados reforçam o potencial do Nb_2O_5 como fotocatalisador sustentável, com vantagens como estabilidade química, ausência de metais nobres e viabilidade de reutilização, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas contaminadas, alinhadas aos princípios da química verde e ao uso de recursos abundantes no Brasil.

Palavras-chaves: Nb_2O_5 . Processos oxidativos avançados (POAs). Fotocatálise heterogênea. Peroximonossulfato (PMS). Radiação visível. Ácido cafeico.

Abstract

The presence of phenolic compounds in agro-industrial effluents represents a significant environmental challenge due to their low biodegradability, phytotoxicity, and contribution to the chemical oxygen demand (COD). Caffeic acid, one of the main representatives of this class, was used in this study as a model compound for the evaluation of remediation processes. In this context, Advanced Oxidation Processes (AOPs), especially heterogeneous photocatalysis, emerge as promising alternatives. Therefore, this study aimed to develop and characterize Nb₂O₅-based semiconductors, synthesized via the oxidant peroxy method (OPM) and subjected to different calcination temperatures (200 °C and 400 °C), targeting their application in the photocatalytic degradation of caffeic acid through photo-assisted activation of peroxymonosulfate (PMS) under visible light irradiation. The materials were characterized by techniques such as X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Raman Spectroscopy, Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry analysis (TG/DSC), Electron Paramagnetic Resonance (EPR), and specific surface area analysis (SBET), highlighting the impact of thermal treatment on their structural, morphological, and optical properties. In photocatalytic degradation tests, the sample calcined at 200 °C showed the best performance, achieving over 90% degradation of caffeic acid within 5 minutes, in addition to good stability and reusability. Moreover, the generation of reactive oxygen species (ROS), mainly hydroxyl radicals (•OH), was confirmed by EPR, emphasizing the role of activated PMS in the process efficiency. Overall, the results reinforce the potential of Nb₂O₅ as a sustainable photocatalyst, offering advantages such as chemical stability, absence of noble metals, and reusability, thus contributing to the development of water treatment technologies aligned with green chemistry principles and the utilization of abundant Brazilian mineral resources.

Keywords: Nb₂O₅. Heterogeneous photocatalysis. Advanced oxidation processes (AOPs). Peroxymonosulfate (PMS). Visible radiation. Caffeic acid.

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades do PMS.	8
Tabela 2 – Siglas utilizadas para as amostras de Nb ₂ O ₅ sintetizadas.	20
Tabela 3 – Resultados percentuais de degradação do ácido cafeico após 20 minutos de exposição à radiação VIS dos materiais à base de Nb ₂ O ₅	40
Tabela 4 – Valores dos testes de reuso utilizando Nb ₂ O ₅ puro calcinado a 200 °C, PMS e radiação visível (Nb ₂ O ₅ /200°C + PMS(-) + VIS)	41

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura química do ácido cafeico (ácido 3,4-dihidroxicinâmico).	4
Figura 2 – Espectros de absorção óptica do ácido cafeico em diferentes solventes e concentrações.	5
Figura 3 – Número de artigos publicados sobre PMS relacionado a POAs com base no banco de dados <i>Web of Science</i>	7
Figura 4 – Estrutura química do PMS.	8
Figura 5 – Diferentes tipos de heterojunções entre semicondutores.	11
Figura 6 – Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores.	13
Figura 7 – Cristalografia da fase T (a,b), fase B (c) e fase H (d) do Nb ₂ O ₅	14
Figura 8 – Etapas de síntese para obtenção do Nb ₂ O ₅	19
Figura 9 – Representação esquemática da síntese dos fotocatalisadores à base de nióbio.	19
Figura 10 – Equipamentos utilizados para preparação das soluções de ácido cafeico.	23
Figura 11 – Representação esquemática do processo utilizado para preparação das soluções de ácido cafeico.	24
Figura 12 – Espectro de absorção e curva de calibração do ácido cafeico.	24
Figura 13 – Equipamentos utilizados para degradação das soluções de ácido cafeico.	25
Figura 14 – Representação esquemática do processo utilizado para degradação das soluções de ácido cafeico.	26
Figura 15 – Representação esquemática do processo utilizado para o teste de reuso	27
Figura 16 – Difrátogramas de raios X (DRX) das amostras de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico (Nb ₂ O ₅ /nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.	28
Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico (Nb ₂ O ₅ /nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.	30
Figura 18 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico (Nb ₂ O ₅ /nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.	31
Figura 19 – Espectros de refletância difusa (DRS) das amostras de Nb ₂ O ₅ sem tratamento térmico (Nb ₂ O ₅ /nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.	32

Figura 20 – Gráfico de Tauc para estimativa da energia de <i>gap</i> (E_g) óptico das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico (Nb_2O_5/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.	33
Figura 21 – Espectroscopia Raman das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico (Nb_2O_5/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.	34
Figura 22 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico (Nb_2O_5/nc) e calcinadas a 200 °C com e sem a presença de PMS.	35
Figura 23 – Análises térmicas do Nb_2O_5 sem tratamento térmico (Nb_2O_5/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C.	36
Figura 24 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da amostra de Nb_2O_5 sem tratamento térmico (Nb_2O_5/nc).	37
Figura 25 – Cinéticas de degradação das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico (Nb_2O_5/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C e comparação do melhor desempenho (Nb_2O_5) sob diferentes condições de reação.	39
Figura 26 – Cinéticas de degradação das amostras de Nb_2O_5 calcinado a 200 °C com o teor padrão de PMS inicial e o teor de PMS reduzido.	39
Figura 27 – Testes de reuso utilizando Nb_2O_5 puro calcinado a 200 °C, PMS e radiação visível ($Nb_2O_5/200^\circ C + PMS(-) + VIS$)	41

Lista de Abreviaturas e Siglas

ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Reflectância Total Atenuada)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BC	Banda de Condução
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de Valência
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Refletância Difusa)
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (Derivada da Análise Termogravimétrica)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pós)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OPM	<i>Oxidant Peroxo Method</i> (Método Peroxo-Oxidante)
PMS	Peroximonossulfato
POAs	Processos Oxidativos Avançados
ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i> (Espécies Reativas de Oxigênio)
RPE	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)
SBET	<i>Surface area determined by the BET method</i> (Área Superficial Específica pelo Método de BET)
TG	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
VIS	Visível
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-visível

Sumário

Introdução	1
1 Revisão Bibliográfica	3
1.1 Compostos Fenólicos Provenientes da Agroindústria	3
1.1.1 Ácido Cafeico	4
1.2 Processos Oxidativos Avançados - POAs	5
1.2.1 Peroximonossulfato - PMS	7
1.2.1.1 Mecanismos de Ativação do PMS	9
1.2.2 Fotocatálise Heterogênea	10
1.3 Semicondutores Aplicados a Processos Fotocatalíticos	12
1.3.1 Óxido de Nióbio - Nb_2O_5	13
1.4 Método Peroxo-Oxidante (OPM) sob Tratamento Hidrotérmico	15
2 Objetivos	17
2.1 Objetivos específicos	17
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Reagentes químicos	18
3.2 Síntese dos materiais à base de Nb_2O_5 Método Peroxo-Oxidante (OPM) sob tratamento hidrotérmico	18
3.3 Caracterização dos materiais à base de Nb_2O_5	20
3.3.1 Difração de Raios X (DRX)	20
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	21
3.3.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)	21
3.3.5 Espectroscopia Raman (RAMAN)	21
3.3.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	22
3.3.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	22
3.3.8 Análise de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N_2 (Método SBET)	22
3.4 Testes de Degradação	23

3.4.1	Preparação da solução de ácido cafeico	23
3.4.2	Procedimento para os testes de degradação do ácido cafeico	25
4	Resultados e Discussões	28
4.1	Caracterização dos Materiais Sintetizados	28
4.1.1	Difração de Raios X (DRX)	28
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
4.1.4	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)	31
4.1.5	Espectroscopia Raman (RAMAN)	33
4.1.6	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	34
4.1.7	Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Dife-	
	rencial (DSC)	35
4.1.8	Análise de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N ₂ (Método	
	SBET)	37
4.2	Testes de Degradação	38
5	Conclusão	42
	Referências	44

Introdução

A presença de poluentes orgânicos recalcitrantes em ambientes aquáticos, responsáveis pela poluição, eutrofização e desequilíbrios ecológicos, tem impulsionado a busca por tecnologias de oxidação avançada capazes de degradar eficientemente tais compostos. Dentre essas substâncias, destaca-se o ácido cafeico, um dos principais compostos fenólicos presentes nos efluentes da agroindústria cafeeira (IJANU; KAMARUDDIN; NORASHIDDIN, 2020). Além disso, o ácido cafeico está presente nos efluentes gerados durante o processamento do azeite de oliva e do vinho, processos que resultam em subprodutos com altas concentrações de compostos fenólicos (VENDITTI et al., 2015; MINH et al., 2008; YÁÑEZ et al., 2016). Sua presença nos resíduos do café, azeite e vinho pode contribuir para o aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e da fitotoxicidade, tornando-o um composto modelo representativo em estudos de remediação ambiental (CARVALHO et al., 2022; MINH et al., 2008; RAMOS et al., 2023).

Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como uma abordagem promissora para a remediação ambiental, especialmente devido a sua capacidade de promover a degradação de uma ampla variedade de poluentes orgânicos, incluindo compostos fenólicos. Ademais, a possibilidade de empregar a luz solar como fonte de energia para a fotoativação dos semicondutores, visando à geração de radicais com alto poder oxidante, pode contribuir para a sustentabilidade e a viabilidade econômica o processo (AHMAD et al., 2016; AHMED et al., 2010).

Entre os avanços recentes nesta área, destaca-se a utilização do peroximonossulfato (PMS) como cooxidante em processos oxidativos avançados (POAs), o que contribui para aprimorar ainda mais a eficiência e a versatilidade dos sistemas fotocatalíticos. A integração do PMS com a fotocatalise heterogênea tem demonstrado elevado potencial para a degradação eficiente de uma ampla variedade de contaminantes orgânicos (AHMED et al., 2010). Esta estratégia explora a elevada capacidade oxidante do PMS e a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), como radicais sulfato ($\bullet\text{SO}_4^-$), radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), quando ativado por semicondutores responsivos à luz (HOU et al., 2021; WANG et al., 2025). Diferentemente dos processos convencionais, essa abordagem combinada possibilita a degradação de poluentes em condições brandas (por exemplo, sob luz visível e temperatura ambiente), favorece a transferência eletrônica por meio de defeitos superficiais ou interfaces heterojuncionais, e pode reduzir a formação de subprodutos tóxicos. Logo, a fotoativação do PMS por fotocatalisadores heterogêneos pode proporcionar uma via sustentável e seletiva para a

degradação de poluentes orgânicos persistentes (XIE et al., 2025; KANG et al., 2021; WANG et al., 2025; GONG et al., 2020).

Dessa forma, o desenvolvimento de fotocatalisadores adequados que possam ativar eficientemente o PMS sob luz visível constitui um dos principais desafios. Nesse sentido, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem atraído considerável atenção na fotocatalise heterogênea devido à sua estabilidade química e térmica, facilidade de separação e reutilização, baixa toxicidade (PRADO et al., 2008) e ampla abundância natural, especialmente no Brasil (LOPES et al., 2015). Sua versatilidade decorre da capacidade de formar diferentes fases cristalinas, tais como pseudo-hexagonal, ortorrômbica e monoclinica, dependendo das condições de síntese. Essas características permitem a modulação de propriedades-chave, como área superficial, morfologia e estrutura de bandas, que são fundamentais para a melhoria do desempenho fotocatalítico (AHMAD et al., 2024).

Apesar dessas vantagens, o Nb_2O_5 puro normalmente apresenta banda proibida (*band gap*) de $\sim 3,2\text{-}3,4$ eV, o que restringe sua absorção de luz à região ultravioleta do espectro eletromagnético. Adicionalmente, a rápida recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados permanece como uma limitação significativa, resultando em baixa eficiência quântica. Assim, recentes avanços têm se concentrado em estratégias como engenharia de heterojunções, dopagem com não-metals ou metais de transição, e controle morfológico, com o objetivo de melhorar a resposta à luz visível e a separação eficiente dos portadores de carga (KUMAR et al., 2024; YAN et al., 2014). Essas abordagens são essenciais para viabilizar o potencial fotocatalítico do Nb_2O_5 em aplicações ambientais e energéticas.

Portanto, este trabalho visa desenvolver e avaliar materiais à base de Nb_2O_5 sintetizados por meio do processo peroxo-oxidante (OPM) sob tratamento hidrotérmico e calcinados a 200°C e 400°C , com foco em sua aplicação na ativação fotoassistida do PMS como agente oxidante para a degradação do ácido cafeico sob irradiação de luz visível. Os fotocatalisadores propostos são quimicamente estáveis e isentos de metais nobres ou de transição, representando uma alternativa sustentável sob o ponto de vista ambiental e economicamente viável. Além disso, a ausência de metais elimina os riscos de contaminação secundária, frequentemente associados à lixiviação metálica. Assim, este estudo demonstra que o Nb_2O_5 puro, quando devidamente processado, pode atuar como um fotocatalisador eficiente e reutilizável para processos de oxidação avançada sob luz visível e combinado com o PMS.

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Compostos Fenólicos Provenientes da Agroindústria

Os Compostos fenólicos constituem uma ampla classe de moléculas caracterizadas pela presença de, pelo menos, um grupo hidroxila (-OH) diretamente ligado a um anel aromático. São encontrados abundantemente em plantas, especialmente em frutas, vegetais e sementes. Esses compostos exercem diversas funções biológicas, como atividade antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana e quelante de metais (VENDITTI et al., 2015). A estrutura química característica dos compostos fenólicos confere a eles a capacidade de neutralizar radicais livres e inibir processos oxidativos, tornando-os relevantes para a promoção e manutenção da saúde humana. (KADAR et al., 2021).

No entanto, os compostos fenólicos destacam-se também como poluentes orgânicos presentes em efluentes da agroindústria, quando descartados de maneira inadequada, sem prévio tratamento, como os provenientes do processamento de café, vinho e azeite de oliva. Essas substâncias são conhecidas por sua baixa biodegradabilidade, o que resulta em resistência à degradação e acúmulo nos solos e corpos hídricos. Consequentemente, o aumento da concentração de compostos fenólicos no ambiente contribui para a elevação da demanda química de oxigênio (DQO), além de apresentar forte atividade antimicrobiana e fitotóxica. Logo, a presença excessiva desses poluentes orgânicos recalcitrantes está associada a problemas de fertilidade do solo, bem como à poluição, eutrofização e desequilíbrios da biota aquática (VENDITTI et al., 2015; YÁÑEZ et al., 2016; MINH et al., 2008).

É importante ressaltar que, os compostos fenólicos provenientes da agroindústria são gerados principalmente durante as etapas de lavagem, fermentação e secagem de produtos vegetais. Especificamente, no contexto brasileiro, destaca-se a indústria cafeeira, responsável por uma parcela expressiva da geração desses resíduos, uma vez que o Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo. De acordo com os dados apresentados pela Embrapa (2025), a safra total do Brasil em 2024-2025 está estimada em 51,81 milhões de sacas de 60 Kg. Ademais, segundo a Embrapa Café (2013), no processamento tradicional do café cereja descascado, o consumo hídrico é significativo, variando entre 3 e 5 litros de água para cada litro de fruto processado. Assim, ressalta-se que o processamento do café, especialmente pelo método úmido, utiliza grandes volumes de água, gerando efluentes com elevada carga orgânica, acidez e concentração de compostos fenólicos, como taninos, melanoidinas e alcaloides. Esses compostos dificultam

a degradação biológica, causam depleção de oxigênio nos corpos hídricos e contribuem para condições anaeróbicas, além de conferirem coloração escura e impacto negativo à fotossíntese em ambientes aquáticos (IJANU; KAMARUDDIN; NORASHIDDIN, 2020).

1.1.1 Ácido Cafeico

O ácido cafeico, quimicamente denominado como ácido 3,4-dihidroxicinâmico, é um composto fenólico amplamente distribuído no reino vegetal. Ele pertence ao grupo dos ácidos fenólicos hidroxicinâmicos e é considerado um dos principais antioxidantes naturais presentes em frutas, vegetais, ervas, grãos e produtos derivados, como café, mel e azeite de oliva. Sua estrutura é formada por um anel aromático com dois grupos hidroxila e uma cadeia lateral com dupla ligação e grupo carboxílico, o que lhe confere capacidade de autoassociação por ligações de hidrogênio e a complexação com íons metálicos. Essas características o tornam um composto adequado para estudos de degradação oxidativa (KADAR et al., 2021).

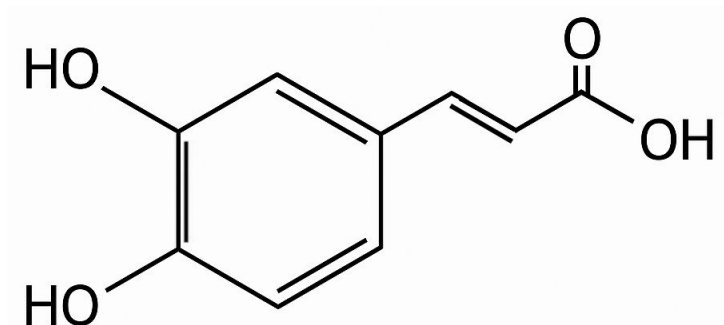


Figura 1 – Estrutura química do ácido cafeico (ácido 3,4-dihidroxicinâmico). Fonte: Adaptado de Kadar et al. (2021).

Ademais, o ácido cafeico é amplamente utilizado como modelo representativo de compostos fenólicos em estudos ambientais, devido à sua elevada concentração em efluentes agroindustriais, especialmente na água residuária do processamento do café. Sua estabilidade sob irradiação de luz visível, na ausência de catalisadores, torna-o particularmente relevante para investigações em processos fotocatalíticos, uma vez que o caracteriza como um marcador confiável em testes de fotodegradação (VENDITTI et al., 2015).

Estudos mostram que o ácido cafeico pode ser eficientemente degradado por fotocatalise heterogênea sob radiação visível, empregando semicondutores como TiO_2 dopado com carbono, com remoção superior a 90% em até 60 minutos de reação. A eficiência do processo está associada à geração de espécies reativas de oxigênio, sobretudo radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), bem como a

atuação sinérgica entre os mecanismos de adsorção e degradação fotocatalítica (VENDITTI et al., 2015).

De forma adicional, o ácido cafeico apresenta características espectrais que o tornam adequado para estudos de processos fotoinduzidos. Em solução aquosa, suas principais bandas de absorção situam-se na região do ultravioleta, com máximos em torno de 294 e 319 nm, conforme ilustrado na Figura 2, na qual são apresentados os espectros de absorção óptica do ácido cafeico diluído em água destilada (2a) e em acetonitrila (2b) para diferentes concentrações. A variação da concentração da solução promove alterações no espectro UV-VIS, como o deslocamento dos picos de absorção, também perceptíveis nas Figuras 2a e 2b (BELAY, 2012). No caso analisado por Venditti et al. (2015), a análise espectrofotométrica UV-VIS mostrou bandas características do ácido cafeico em 285 nm e 312 nm, que desaparecem com o tempo de exposição à luz em presença do catalisador, confirmando a degradação do composto.

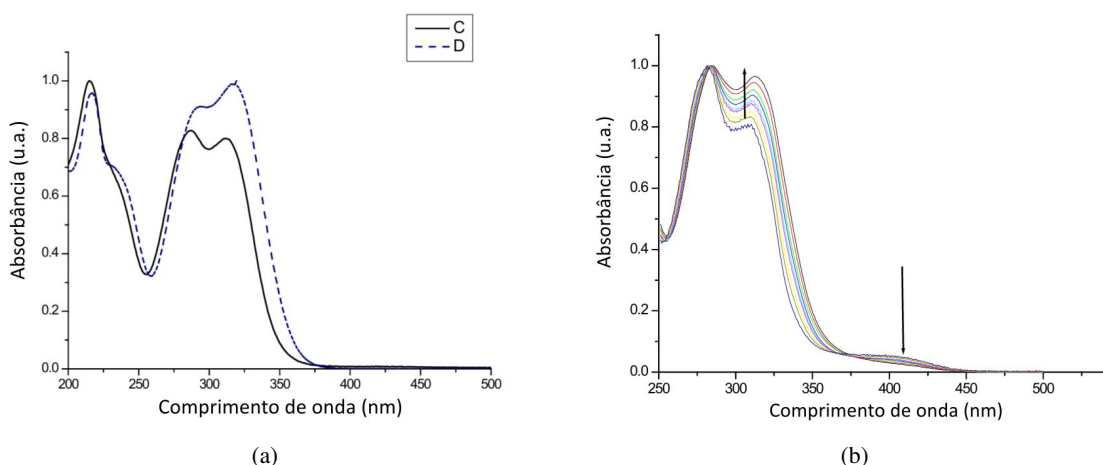


Figura 2 – a) Espectros de absorção óptica do ácido cafeico em água na concentração de $23,9 \cdot 10^{-5}$ M (linha pontilhada - D) e $1,49 \cdot 10^{-5}$ M (linha contínua - C); b) Espectros de absorção óptica do ácido cafeico em acetonitrila na faixa de concentração de $1,67 \cdot 10^{-5}$ M à $10 \cdot 10^{-5}$ M. Fonte: Adaptado de (BELAY, 2012).

1.2 Processos Oxidativos Avançados - POAs

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) constituem um conjunto de tecnologias utilizadas para o tratamento de poluentes orgânicos persistentes em meios aquosos, baseadas na geração de espécies reativas de oxigênio (ROS - *Reactive Oxygen Species*) altamente oxidantes. A definição clássica dos POAs inclui processos que operam em condições ambientais suaves (temperatura e pressão ambiente) e que promovem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como principal agente oxidante, radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) (KUJAWSKA et

al., 2022).

Como mencionado anteriormente, os radicais $\bullet\text{OH}$ são espécies altamente reativas, com potencial redox de até 2,8 V, e atuam de forma não seletiva sobre uma ampla variedade de compostos orgânicos, promovendo sua oxidação parcial ou completa até CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. A principal vantagem dos POAs em relação aos métodos convencionais (como cloração ou oxidação com H_2O_2 isolado) reside na sua capacidade de degradar micropoluentes recalcitrantes, como fármacos, compostos fenólicos e contaminantes emergentes, que são pouco ou não biodegradáveis. Por essa razão, os POAs têm sido amplamente investigados para o tratamento de águas residuais industriais, efluentes agroindustriais e águas subterrâneas contaminadas (WANG; WANG, 2018).

Por conta dessa versatilidade de aplicação, diversas rotas têm sido desenvolvidas para a geração de ROS nos POAs, incluindo fotocatalise, ozonização, reação de Fenton, oxidação por ar úmido, radiação UV, oxidação por peróxidos, entre outras. Dessa maneira, a escolha do método depende da natureza do poluente, da matriz aquosa e dos requisitos operacionais do processo (KUJAWSKA et al., 2022).

Nos últimos anos, observa-se um aumento no interesse por tecnologias que envolvem a utilização de radicais sulfato ($\bullet\text{SO}_4^-$), os quais apresentam elevado potencial redox (2,5–3,1 V), são menos suscetíveis à inibição por espécies competidoras, como bicarbonatos e cloretos, e exibem maior seletividade e tempo de vida médio mais prolongado do que o $\bullet\text{OH}$, o que favorece sua aplicação em matrizes complexas e com maior carga orgânica (WANG; WANG, 2018). Esse elevado interesse, refletiu no crescimento expressivo no número de publicações científicas relacionadas ao peroximonossulfato (PMS) aplicados a POAs, como demonstra o gráfico da Figura 3, o qual apresenta um levantamento do número de artigos publicados sobre o tema com base no banco de dados *Web of Science* no período de 2006 e 2025, utilizando como termo de busca "*peroxymonosulfate and advanced oxidation processes*".

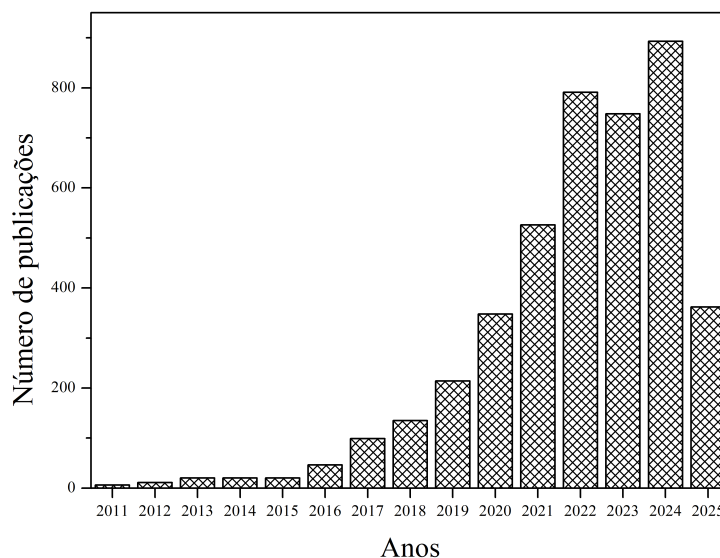


Figura 3 – Número de artigos publicados sobre PMS relacionado a POAs com base no banco de dados *Web of Science*. Fonte: Autoria própria.

Apesar do grande potencial dos POAs, algumas limitações ainda são descritas, como o elevado custo operacional devido à necessidade de reagentes oxidantes em altas doses, principalmente em soluções com alta carga orgânica ($>5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), e a possível formação de subprodutos tóxicos, como o bromato e a N-nitrosodimetilamina, quando a implementação é inadequada (KUJAWSKA et al., 2022). Por isso, o desenvolvimento de estratégias de ativação mais eficientes e seletivas, como a ativação fotoassistida de PMS por semicondutores, tem se mostrado promissor na superação dessas barreiras.

1.2.1 Peroximonossulfato - PMS

O peroximonossulfato (PMS), de fórmula molecular HSO_5^- , como observado na Figura 4, é um oxidante forte e seletivo amplamente utilizado em POAs. Trata-se de um sólido branco, solúvel em água ($>250 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), cuja solução aquosa é ácida. O PMS apresenta uma estrutura assimétrica, com ligação O-O reativa responsável pela geração de radicais sulfato ($\bullet\text{SO}_4^-$) e, sob determinadas condições, radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Seu potencial redox padrão é de aproximadamente 1,82 V, o que permite sua aplicação em sistemas ativados por luz, calor ou catalisadores heterogêneos (WANG; WANG, 2018).



Figura 4 – Estrutura química do PMS. A cor amarela representa o átomo de enxofre e a vermelha, o átomo de oxigênio. A linha tracejada representa a posição de fissão da ligação simples O-O para a formação dos radicais sulfato. Fonte: Adaptado de Wang e Wang (2018).

Na Tabela 1, encontram-se algumas propriedades e informações sobre o PMS (Oxone), o qual é o mesmo utilizado na etapa experimental do presente trabalho.

Tabela 1 – Propriedades do PMS. Fonte: Adaptado de Wang e Wang (2018).

Propriedades	Sal de PMS (Oxone)
Número CAS	10058-23-8
Fórmula	H ₃ K ₅ O ₁₈ S ₄
Peso molecular	614,738
Solubilidade	>250 g·L ⁻¹
Potencial redox	1,82 V

Comparado a outros oxidantes usados em POAs, como o ozônio (O₃) ou o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), o PMS apresenta maior estabilidade em solução, eficácia em meios com alta carga orgânica e versatilidade na ativação por diferentes fontes (KUJAWSKA et al., 2022). Dessa forma, a ativação do PMS tem sido estudada na degradação de contaminantes emergentes, como antibióticos (ciprofloxacina, sulfametoxazol), fármacos (paracetamol, ibuprofeno), e compostos fenólicos em efluentes agroindustriais. Em todos os casos, os sistemas ativados por fotocatalise heterogênea demonstraram alta eficiência de degradação e significativa redução de toxicidade dos subprodutos gerados, demonstrando o potencial de aplicação ambiental dos sistemas baseados em PMS ativado (GONG et al., 2020; XIE et al., 2025).

De forma adicional, a ativação eficiente do PMS é um fator determinante para sua eficiência em POAs e sua capacidade de degradar compostos orgânicos recalcitrantes, uma vez que sua reatividade direta com compostos orgânicos é limitada devido à baixa constante de velocidade de reação com a maioria dos contaminantes (WANG; WANG, 2018). Quando devidamente ativado,

o PMS gera espécies altamente oxidantes, como radicais sulfato ($\bullet\text{SO}_4^-$), radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), que apresentam elevado potencial de oxidação e capacidade de degradação mineralizante (HOU et al., 2021; WANG et al., 2025). Por consequência, diversas estratégias de ativação têm sido propostas e investigadas, cada uma com particularidades nos mecanismos envolvidos e na eficiência do processo.

1.2.1.1 Mecanismos de Ativação do PMS

- **Ativação térmica:** A aplicação de calor favorece a quebra da ligação O–O na estrutura do PMS, resultando na formação de radicais $\bullet\text{SO}_4^-$ e $\bullet\text{OH}$. No entanto, essa abordagem requer alto consumo energético e pode favorecer reações secundárias que reduzem a eficiência do processo. A ativação térmica é mais eficaz em sistemas homogêneos sob temperaturas elevadas ($>50\text{ }^\circ\text{C}$), sendo limitada em larga escala (WANG; WANG, 2018).
- **Ativação alcalina:** Sob condições alcalinas, o PMS sofre decomposição química promovida pela presença de íons hidroxila (OH^-), gerando radicais $\bullet\text{SO}_4^-$, superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). O processo é sensível ao pH da solução, sendo que valores acima de 9 favorecem a formação de espécies diferentes, como o $\bullet\text{OH}$. Apesar da eficácia, ajustes de pH são necessários após o tratamento, o que pode afetar a viabilidade prática (WANG; WANG, 2018).
- **Radiação UV:** A irradiação com luz UV (geralmente a 254 nm) fornece energia suficiente para romper a ligação O–O do PMS, liberando $\bullet\text{SO}_4^-$ e $\bullet\text{OH}$. A ativação por UV/PMS é eficaz na degradação de diversos compostos, porém possui limitação de penetração óptica, o que pode comprometer seu desempenho em sistemas mais densos ou coloridos (WANG; WANG, 2018).
- **Íons metálicos e óxidos de metais de transição:** Cátions metálicos (como Fe^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e óxidos metálicos (como Fe_3O_4 e Co_3O_4) podem ativar o PMS por meio de reações redox, onde o metal reduz o PMS, promovendo a formação de radicais. O sistema pode ser homogêneo (íons solúveis) ou heterogêneo (superfícies sólidas), sendo os sistemas heterogêneos preferíveis devido à facilidade de recuperação do catalisador (WANG; WANG, 2018).
- **Materiais à base de carbono:** Materiais como carvão ativado, nanotubos de carbono e biochar também podem ativar o PMS por meio de condução eletrônica. A transferência

de elétrons do material carbono para o PMS resulta na formação de $\bullet\text{SO}_4^-$. Modificações químicas, como dopagem com nitrogênio ou oxigênio, podem melhorar significativamente a eficiência catalítica (WANG; WANG, 2018).

- **Ativação híbrida:** A combinação de métodos, como UV + Fe^{2+} ou ultrassom + calor, pode potencializar a geração de radicais e aumentar a eficiência do processo. No entanto, o custo e a complexidade operacional do sistema híbrido precisam ser cuidadosamente avaliados (WANG; WANG, 2018).

1.2.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise é um processo pertencente à classe dos POAs, nos quais espécies reativas de oxigênio (ROS) são geradas para promover a oxidação e a mineralização de compostos orgânicos persistentes em meio aquoso. Em particular, a fotocatálise heterogênea distingue-se pela utilização de semicondutores sólidos fotoativos que, ao serem excitados por radiação de energia superior ou igual à sua energia de *gap*, geram pares elétron-lacuna capazes de iniciar reações redox com os poluentes ou com espécies presentes na solução (KUJAWSKA et al., 2022).

O mecanismo básico envolve a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor sob irradiação luminosa, formando lacunas (h^+) na BV e elétrons livres (e^-) na BC. As lacunas atuam como fortes agentes oxidantes, promovendo a oxidação direta de poluentes ou a formação de $\bullet\text{OH}$ a partir da água adsorvida. Os elétrons, por sua vez, podem reduzir o oxigênio molecular para formar espécies como $\bullet\text{O}_2^-$, como descrito nas Equações 1.1, 1.2 e 1.3 (KOE et al., 2020; AHMED et al., 2010):



É relevante observar que o uso de semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente estudado. Todavia, limitações, como a banda proibida larga e a rápida recombinação dos pares carga-gerados, têm motivado o desenvolvimento de estratégias como dopagem, formação de heteroestruturas e acoplamento com oxidantes auxiliares (como PMS e H_2O_2), visando melhorar a eficiência quântica do processo (KOE et al., 2020; HOUAS et al., 2001).

As heterojunções de semicondutores correspondem a interfaces formadas entre dois materiais semicondutores com diferentes características eletrônicas, tais como a largura de banda proibida (*band gap*) e as posições relativas das bandas de valência e de condução. Essas estruturas têm ganhado destaque em fotocatalise heterogênea pela capacidade de promover a separação espacial dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+) gerados durante a irradiação, minimizando o processo de recombinação de cargas e, conseqüentemente, aumentando a eficiência fotocatalítica dos materiais. Estudos de [Lopes et al. \(2015\)](#) destacam três tipos principais de heterojunções: tipo I (*straddling gap*), tipo II (*staggered gap*) e tipo III (*broken gap*), como apresentado na Figura 5. Dentre estas, a heterojunção tipo II destaca-se para aplicações fotocatalíticas ambientais, pois seu desalinhamento energético favorece a migração dos elétrons para o semicondutor com menor energia de condução e das lacunas para o semicondutor com maior energia de valência, prolongando o tempo de vida dos portadores de carga. Essa configuração promove uma geração mais eficiente de espécies reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), fundamentais nos processos de degradação de poluentes orgânicos ([LOPES et al., 2015](#)).

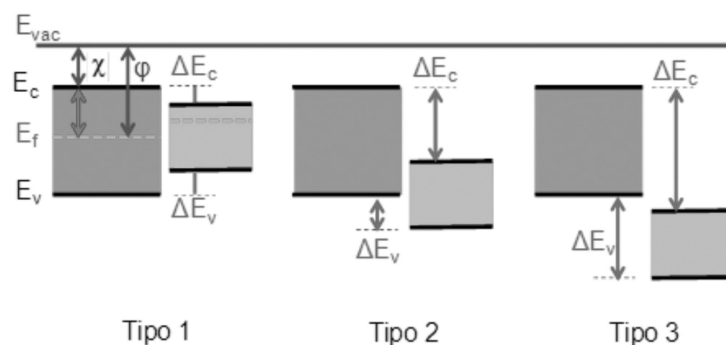


Figura 5 – Diferentes tipos de heterojunções entre semicondutores. Fonte: Adaptado de [Lopes et al. \(2015\)](#).

No contexto ambiental, a fotocatalise heterogênea apresenta várias vantagens em relação a outras técnicas convencionais, incluindo: operação sob condições brandas (temperatura e pressão ambiente); potencial uso da radiação solar como fonte de energia; capacidade de mineralizar compostos orgânicos complexos e recalcitrantes até CO_2 e H_2O ; formação reduzida de subprodutos tóxicos; possibilidade de recuperação e reutilização do fotocatalisador ([KUJAWSKA et al., 2022](#)).

Além disso, diversos parâmetros afetam diretamente o desempenho fotocatalítico, incluindo: intensidade e comprimento de onda da luz incidente; tipo, morfologia e área superficial do semicondutor; concentração inicial do contaminante; pH da solução; presença de cooxidantes, como o PMS; temperatura de calcinação do catalisador ([AHMED et al., 2010](#)).

Portanto, a escolha e a engenharia adequada dos semicondutores são essenciais para

o desenvolvimento de sistemas eficientes para a fotodegradação de contaminantes orgânicos emergentes.

1.3 Semicondutores Aplicados a Processos Fotocatalíticos

A crescente demanda por tecnologias sustentáveis voltadas ao tratamento de poluentes e à produção de energia renovável tem impulsionado o desenvolvimento de processos fotocatalíticos, bem como o aprimoramento de materiais semicondutores para aplicações ambientais e tecnológicas. Na fotocatalise heterogênea, um semicondutor é ativado por radiação, geralmente na faixa UV ou VIS, promovendo a geração de pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Esses portadores de carga, ao migrarem para a superfície do material, podem iniciar reações de oxirredução capazes de mineralizar contaminantes orgânicos ou promover a evolução de hidrogênio a partir da água (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; PRADO et al., 2008).

Segundo Prado et al. (2008) e Souza et al. (2024), os principais requisitos para um semicondutor eficiente em processos fotocatalíticos incluem:

- (i) uma energia de *gap* adequada para permitir a excitação por luz solar ou por fontes de luz artificial;
- (ii) alinhamento favorável das bandas de condução e valência, possibilitando as reações redox desejadas;
- (iii) boa separação e mobilidade dos portadores de carga, para evitar a recombinação prematura dos pares e^-/h^+ ;
- (iv) alta área superficial, que maximiza os sítios ativos de reação;
- (v) estabilidade química e estrutural sob as condições de operação.

O dióxido de titânio (TiO_2) é, historicamente, o semicondutor mais utilizado em fotocatalise ambiental, devido ao seu baixo custo, estabilidade química e boa atividade sob radiação UV. No entanto, o TiO_2 apresenta limitações como a rápida recombinação dos portadores de carga e a dificuldade de recuperação do catalisador após o processo, devido à sua elevada dispersibilidade coloidal em água (PRADO et al., 2008).

1.3.1 Óxido de Nióbio - Nb_2O_5

Nesse contexto, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) surge como uma alternativa promissora. Esse material apresenta faixa de *gap* comparável à do TiO_2 (entre 3,1 e 4,0 eV), conforme ilustrado na Figura 6, mas com características diferenciadas que impactam positivamente na sua aplicação como fotocatalisador. O Nb_2O_5 exibe elevada área superficial específica (em condições de síntese adequadas), alta densidade de sítios ácidos superficiais, diferentes fases cristalinas, como apresentado na Figura 7, e boa estabilidade térmica. Adicionalmente, sua menor estabilidade coloidal em meio aquoso facilita a separação e reutilização do catalisador após o processo de tratamento, característica que está em consonância com os princípios da química verde, que preconizam o uso de catalisadores reutilizáveis e de fácil separação. (LOPES et al., 2015; PRADO et al., 2008; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

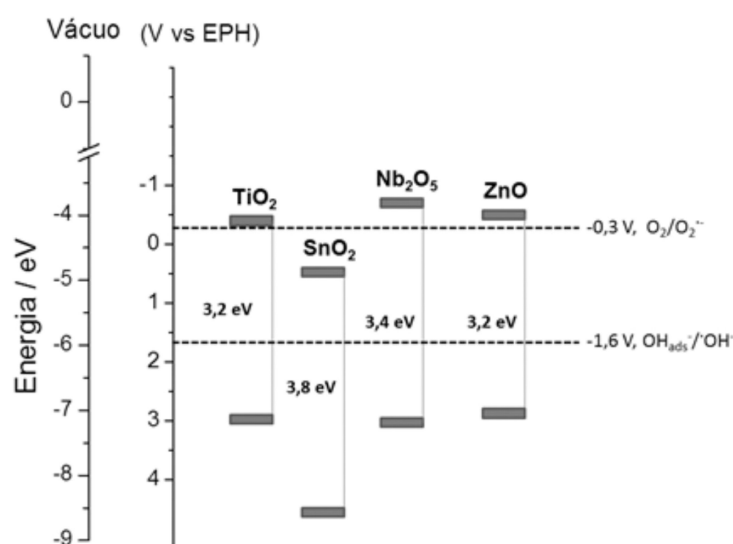


Figura 6 – Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores. Fonte: Adaptado de Lopes et al. (2015).

O Nb_2O_5 apresenta uma elevada complexidade estrutural devido à existência de múltiplos polimorfos metaestáveis em condições ambiente, o que resulta nas diferentes fases cristalinas citadas anteriormente. Sua estrutura é altamente dependente de parâmetros como a temperatura de têmpera, o método de síntese e a composição do precursor. Atualmente, são conhecidas cerca de quinze fases cristalinas diferentes, sendo as mais comuns: a fase ortorrômbica T- Nb_2O_5 (baixa temperatura), a pseudo-hexagonal TT- Nb_2O_5 , a monoclínica H- Nb_2O_5 (alta temperatura) e a tetragonal M- Nb_2O_5 . Existem também outras fases monoclínicas, como M- Nb_2O_5 e P- Nb_2O_5 , e tetragonais, como B- Nb_2O_5 , N- Nb_2O_5 e R- Nb_2O_5 , geralmente formadas em temperaturas entre 650–950 °C. Estruturalmente, todas as fases são formadas por unidades de octaedros NbO_6

com diferentes graus de distorção, cujas ligações entre os blocos estruturais podem ocorrer por compartilhamento de cantos ou arestas, dependendo da fase específica (AHMAD et al., 2024).

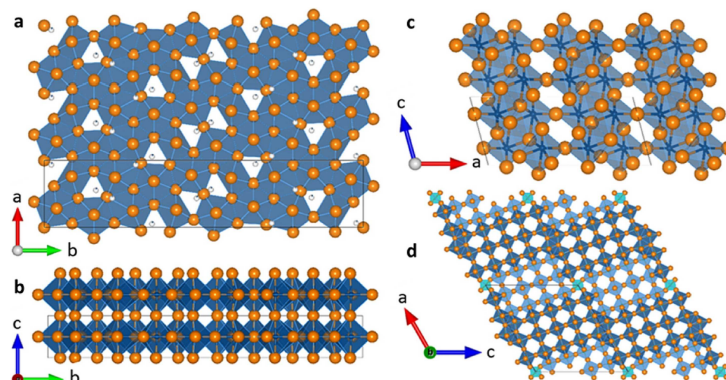


Figura 7 – Cristalografia da fase T (a,b), fase B (c) e fase H (d) do Nb_2O_5 . As esferas laranja na imagem indicam oxigênio parcialmente povoado, enquanto as esferas azuis denotam sítios de Nb parcialmente povoados. Fonte: Adaptado de Ahmad et al. (2024).

Do ponto de vista estratégico, o Nb_2O_5 apresenta uma importância particular para o Brasil. O país detém mais de 90% das reservas mundiais conhecidas de nióbio e é o maior produtor e exportador global desse elemento. Apesar disso, a maior parte do nióbio brasileiro é exportada na forma de ferro-nióbio, com baixo valor agregado. O desenvolvimento de aplicações de maior sofisticação tecnológica, como a fotocatalise, representa uma oportunidade para aumentar o valor econômico desse recurso mineral e estimular o desenvolvimento de novas cadeias produtivas no país (LOPES et al., 2015).

De forma complementar, estudos recentes demonstram que o Nb_2O_5 pode, em determinadas condições, apresentar desempenho superior ao do TiO_2 , apresentando maior estabilidade fotocatalítica após vários ciclos de uso, elevada acidez superficial e, em alguns casos, taxas de degradação de poluentes superiores sob radiação UV e VIS. Em complemento, a flexibilidade na modulação de suas propriedades físico-químicas, por meio de diferentes rotas de síntese (como o método peroxo-oxidante), amplia ainda mais seu potencial para aplicações tecnológicas (PRADO et al., 2008; SOUZA et al., 2024; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

Portanto, o Nb_2O_5 destaca-se não apenas por suas propriedades intrínsecas, mas também por seu valor estratégico e pelo potencial de contribuir para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis no contexto da indústria nacional.

1.4 Método Peroxo-Oxidante (OPM) sob Tratamento Hidrotérmico

O método peroxo-oxidante (OPM – *Oxidant Peroxo Method*) é uma rota sintética promissora para a obtenção de óxidos metálicos com propriedades controladas e elevada pureza. Baseado no uso de H_2O_2 como agente oxidante e complexante, o OPM incorpora princípios da química verde, sendo considerado ambientalmente amigável por gerar apenas água e oxigênio como subprodutos. Ademais, a síntese ocorre por meio da formação de complexos peroxo metálicos, obtidos a partir da reação entre sais metálicos (ou óxidos pré-formados) e H_2O_2 , em condições controladas de pH e temperatura. Esses complexos atuam como precursores altamente reativos que, ao serem submetidos a tratamento térmico ou hidrotérmico, evoluem para óxidos cristalinos com características físico-químicas desejáveis (CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014).

Dentre as principais vantagens do OPM destacam-se sua abordagem sustentável e as condições brandas de síntese, geralmente realizadas em temperaturas entre 100 °C e 200 °C durante o tratamento hidrotérmico. Outrossim, o método favorece a formação de fases metaestáveis ou altamente dispersas, com morfologias nanoestruturadas, como esferas (*nanospheres*), bastonetes (*nanorods*) e aglomerados mesoporosos. Essas características estruturais, aliadas à elevada área superficial, que pode ultrapassar 150 m^2/g , e à acidez superficial elevada, conferem aos materiais obtidos propriedades particularmente adequadas para aplicações catalíticas e fotocatalíticas. Adicionalmente, o OPM possibilita o ajuste do *band gap* dos materiais, resultado da modificação da estrutura eletrônica promovida pela presença de grupos peroxo e pelo controle morfológico durante a síntese (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; PRADO; OLIVEIRA, 2017; CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014).

O OPM tem sido amplamente utilizado na preparação de óxidos de nióbio (Nb_2O_5), titânio (TiO_2), tungstênio (WO_3), além de óxidos complexos como perovskitas baseadas em chumbo e bismuto (PRADO; OLIVEIRA, 2017; CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014).

No caso específico do Nb_2O_5 , diferentes morfologias como *nanorods* e *nanospheres* foram obtidas a partir de tratamentos hidrotérmicos com H_2O_2 e ácidos orgânicos, como o ácido oxálico, evidenciando o papel do agente complexante na definição da estrutura final (PRADO; OLIVEIRA, 2017). Estudos mostraram que a variação da temperatura e do tempo de síntese afeta diretamente a cristalinidade, o tamanho de partícula e a área superficial específica dos

materiais obtidos (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Em adição, a presença de grupos peroxo na superfície do material tem sido associada a melhorias na atividade catalítica e fotocatalítica, especialmente em processos de degradação de poluentes orgânicos, como os corantes azul de metileno e rodamina B, e o pesticida atrazina, entre outros (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; PRADO; OLIVEIRA, 2017).

Diante das vantagens apresentadas, o OPM configura-se como uma alternativa versátil e eficiente para a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados. Sua capacidade de controlar a morfologia, a cristalinidade e as propriedades superficiais dos materiais, aliada à compatibilidade com os princípios da química verde, justifica o crescente interesse por essa metodologia em diversas áreas da ciência dos materiais.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese de semicondutores à base de Nb_2O_5 , visando sua aplicação na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos sob radiação visível. Para isso, foram estudadas diferentes rotas de síntese, utilizando-se o ácido cafeico, composto comumente presente em águas residuárias da agroindústria do café, como substância orgânica de referência.

2.1 Objetivos específicos

Definiu-se os seguintes objetivos específicos para o alcance desse objetivo geral:

- Sintetizar amostras de Nb_2O_5 por meio do método hidrotérmico assistido por peróxidos;
- Submeter as amostras a diferentes tratamentos térmicos (sem calcinação, 200 °C e 400 °C), a fim de investigar os efeitos da temperatura sobre suas propriedades estruturais e ópticas;
- Caracterizar os materiais por meio de técnicas analíticas que possibilitaram a obtenção de informações sobre a organização estrutural, a presença de grupos funcionais e as propriedades ópticas das amostras, fornecendo subsídios fundamentais para a compreensão de suas características físico-químicas;
- Avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras na degradação do ácido cafeico, utilizando espectrofotometria UV-VIS;
- Investigar a influência de variáveis experimentais, como a presença de PMS, a interação com a radiação visível e a possibilidade de reuso do catalisador, sobre a eficiência do processo de degradação.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes químicos

Como precursor dos fotocatalisadores foi utilizado o oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (CBMM) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - 30% v/v) (Synth). Já para o processo de degradação foram utilizados: o ácido cafeico ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ - $\geq 98\%$) (Sigma-Aldrich), o álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - 99,8%) (Neon) e o peroximonossulfato ou PMS (Sigma-Aldrich).

3.2 Síntese dos materiais à base de Nb_2O_5 Método Peroxo-Oxidante (OPM) sob tratamento hidrotérmico

A síntese utilizando o Método Peroxo-Oxidante (OPM) sob tratamento hidrotérmico foi realizada em um reator hidrotérmico com controle interno de temperatura. Como precursores utilizou-se o oxalato amoniacal de nióbio, e o peróxido de hidrogênio com razão molar de 1 mol de Nb para 10 mols de H_2O_2 (SILVA et al., 2020). Para a síntese do Nb_2O_5 , preparou-se inicialmente uma solução contendo 4,72 g de oxalato amoniacal de nióbio em 100 mL de água destilada, a qual foi mantida por 10 minutos em temperatura ambiente sob agitação constante até a completa dissolução do precursor. Em seguida, adicionou-se 7,7 mL de H_2O_2 à solução, que também foi mantida por 10 minutos sob agitação constante. É importante ressaltar que, após a adição do H_2O_2 , observou-se a formação de uma solução amarelada, indicando a formação do complexo de peróxido de nióbio, Figura 8a.

Após essa etapa, a solução resultante foi transferida para um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE) com capacidade de 130 mL e inserida no reator hidrotérmico, Figura 8b. A temperatura foi ajustada para 120 °C (com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min) e mantida por 12 horas, sob agitação constante (SILVA et al., 2020). Ao final desse processo, o precipitado foi separado por centrifugação a 8500 RPM durante 10 minutos, utilizou-se uma centrífuga Hettich, modelo Rotina 380, apresentada na Figura 8c). A seguir, o material foi seco por 24 horas a 70 °C na estufa digital SP Labor (Figura 8d) e triturado em um almofariz de ágata, Figura 8e.

Por fim, o Nb_2O_5 também foi calcinado a 200 °C e 400 °C (com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min) por 2 horas no forno mufla SP Labor, modelo SP-1200 (Figura 8f), visando

a remoção de água e impurezas orgânicas residuais da síntese. Os materiais foram nomeados de Nb_2O_5/nc , $Nb_2O_5/200^\circ C$ e $Nb_2O_5/400^\circ C$, expostos na Tabela 2.

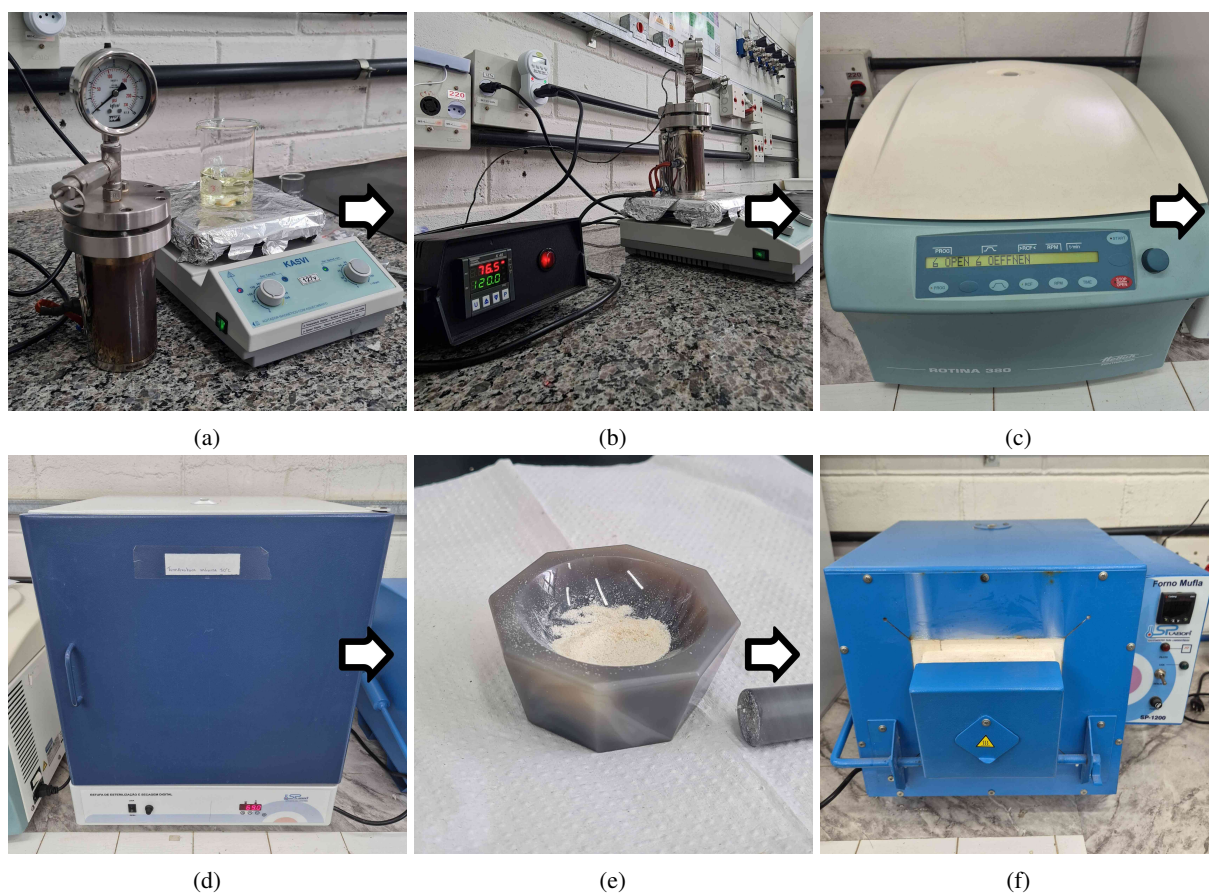


Figura 8 – Etapas de síntese para obtenção do Nb_2O_5 : a) Solução amarelada (formação do complexo de peróxido de nióbio); b) Reator hidrotérmico e controlador de temperatura Coel K49 utilizados para a síntese; c) Centrífuga Hettich, modelo Rotina 380; d) Estufa digital SP Labor; e) Produto da reação apresentada na Figura 8b; f) Forno Mufla SP Labor, modelo SP-1200. Fonte: Autoria própria.

A Figura 9 resume, de forma ilustrativa, o processo experimental previamente descrito, destacando as condições operacionais, os equipamentos utilizados e os tempos aplicados em cada etapa da síntese.

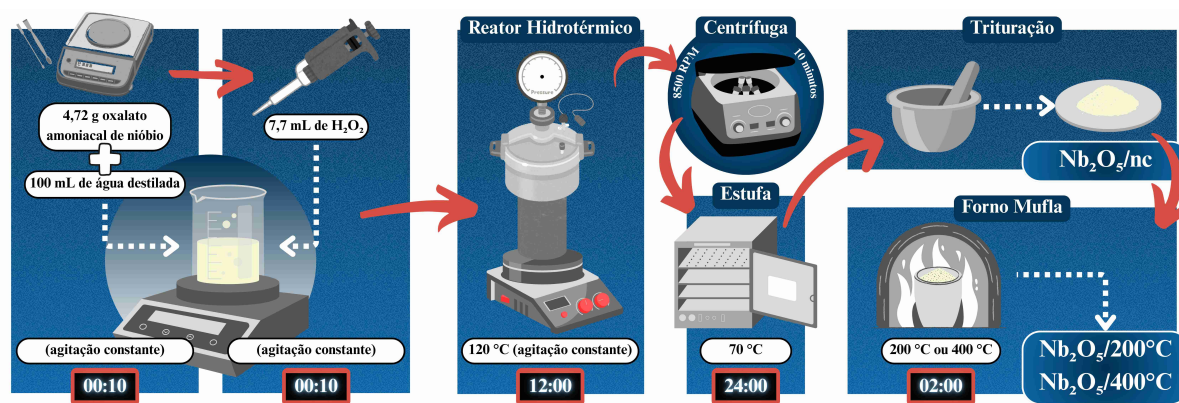


Figura 9 – Representação esquemática da síntese dos fotocatalisadores à base de nióbio. Fonte: Autoria própria.

A Tabela 2 apresenta as siglas adotadas ao longo do trabalho para representar as diferentes amostras de Nb₂O₅ sintetizadas e sob diferentes condições de calcinação.

Tabela 2 – Siglas utilizadas para as amostras de Nb₂O₅ sintetizadas. Fonte: Autoria própria.

Nome do Material	Descrição
Nb ₂ O ₅ /nc	Nb ₂ O ₅ não calcinado
Nb ₂ O ₅ /200°C	Nb ₂ O ₅ calcinado a 200 °C
Nb ₂ O ₅ /400°C	Nb ₂ O ₅ calcinado a 400 °C

3.3 Caracterização dos materiais à base de Nb₂O₅

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi realizada com o objetivo de investigar a estrutura cristalina dos materiais à base de Nb₂O₅. Os dados foram adquiridos utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As análises foram conduzidas em modo θ - 2θ , com velocidade de varredura de 1° min^{-1} , passo de $0,02^\circ$, e tempo de coleta por ponto de 1,2 segundos, em uma faixa de varredura angular contínua de 5° a 80° (2θ). As amostras analisadas incluíram tanto os materiais sem tratamento térmico quanto os calcinados a 200°C e 400°C .

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo FEI Magellan 400L. As imagens foram obtidas no modo de detecção de elétrons secundários (*Secondary Electron* - SE), com tensão de aceleração de 3 kV e corrente de emissão da sonda de 6,3 pA. A distância de trabalho (*Working Distance* - WD) variou entre 3,6 mm e 4,2 mm, de acordo com a ampliação utilizada. As magnificações empregadas foram de 50.000x e 200.000x, conforme a necessidade de detalhamento morfológico das partículas.

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) foi empregada para avaliar grupos funcionais superficiais, desidroxilação e a remoção de resíduos orgânicos oriundos do precursor. Ademais, a preparação das amostras foi realizada por meio de análise direta utilizando acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflectance*), com cristal de diamante. As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de infravermelho médio com transformada de Fourier, modelo Vertex 70, marca Bruker (Germany), equipado com acessório ATR e operando com resolução espectral de 4 cm^{-1} , acumulando 32 varreduras por espectro. Os espectros foram obtidos na região de 3500 a 500 cm^{-1} , com os resultados expressos em modo de transmitância (%).

3.3.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

As propriedades ópticas foram determinadas por Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS - *Diffuse Reflectance Spectroscopy*). As análises por espectroscopia na região do UV-VIS das heteroestruturas foram realizadas no comprimento de onda de 200 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. A região de absorção aparente dos materiais foi analisada utilizando a equação proposta por Kubelka-Munk e os valores de *band gap* óptico (E_g) foram estimados por meio da análise dos gráficos de Tauc, assumindo uma transição indireta com $n = 1/2$.

3.3.5 Espectroscopia Raman (RAMAN)

A Espectroscopia Raman foi empregada para investigar as modificações estruturais dos materiais, induzidas pelos diferentes tratamentos térmicos. Para isso, foi utilizado um sistema Witec Raman CCD1, equipado com laser de excitação de $532,0\text{ nm}$ e objetiva Zeiss EC Epiplan-Neofluar Dic $100\times/0.9$. A potência do laser na amostra variou entre aproximadamente $9,75$ e $10,1\text{ mW}$, com potência na fibra entre $11,05$ e $11,46\text{ mW}$. Outrossim, as medições foram realizadas com grade de difração de 300 g/mm (BLZ 500 nm), centrada em $598,9\text{ nm}$. Cada espectro foi obtido com 20 acumulações e com tempo de integração de 2 segundos por acumulação. O detector operou com o sensor a $-59\text{ }^\circ\text{C}$, no modo Single Track.

3.3.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A geração de espécies reativas, em especial os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), foi investigada por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), utilizando um espectrômetro Bruker EMX Plus (banda X, $\sim 9,8$ GHz) sob irradiação com luz visível ($\lambda = 457$ nm). As amostras foram preparadas com 10,0 mg do fotocatalisador em suspensão, 10 μL de DMPO (5,5-dimetil-1-pirrolina N-óxido) como agente capturador de radicais, e 10 μL de PMS, sendo irradiadas por 1 minuto. Após esse período, 50 μL da amostra foram transferidos para um capilar de vidro, selados e analisados imediatamente.

3.3.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de perda de massa, velocidade de decomposição e fluxo de calor foram registradas simultaneamente, com o objetivo de investigar a estabilidade térmica, identificar processos de decomposição, eliminação de solventes ou grupos voláteis, além de detectar eventos térmicos relacionados a transformações estruturais, cristalização ou transições de fase do material. Adicionalmente, as análises térmicas foram realizadas por Termogravimetria (TG - *Thermogravimetric Analysis*) e sua derivada (DTG - *Derivative Thermogravimetry*), bem como por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*), utilizando o analisador térmico TA Instruments SDT650. Para a análise, aproximadamente 7-10 mg do material em pó foram acondicionados em um cadinho de alumina de 90 μL . Os ensaios foram conduzidos sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, empregando uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$.

3.3.8 Análise de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N_2 (Método SBET)

A análise de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N_2 é baseada no fenômeno de adsorção e dessorção gás-sólido visando a obtenção de dados sobre as propriedades texturais do material. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram determinadas por análises de fisissorção de N_2 a -196 $^{\circ}\text{C}$, utilizando um equipamento da Micromeritics (ASAP-2420). Inicialmente, as amostras foram tratadas sob vácuo a 300 $^{\circ}\text{C}$ por 240 minutos para eliminar água e gases fisicamente adsorvidos. A área de superfície específica (SBET - *Surface area determined*

by the BET method) foi calculada utilizando o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e a distribuição de tamanho de poros, assim como o diâmetro médio de poro (DP), foi calculada utilizando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) com a equação de espessura de Harkins and Jura, aplicado na curva de dessorção. O volume total de poros (V_T) foi determinado para a pressão relativa (P/P_0) igual a 0,88.

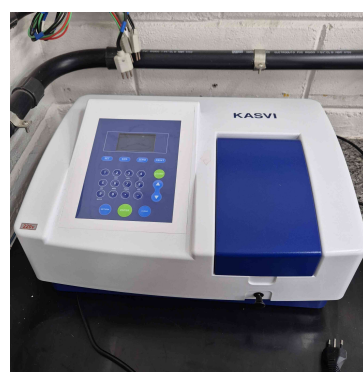
3.4 Testes de Degradação

3.4.1 Preparação da solução de ácido cafeico

A solução de ácido cafeico foi empregada como molécula modelo representativa dos compostos orgânicos presentes em águas residuárias, nos experimentos de fotodegradação. Em todos os ensaios, a concentração inicial da solução foi fixada em 10 ppm. Para o preparo da solução-mãe, 10 mg de ácido cafeico foram pesados e transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, ao qual foram adicionados 0,4 mL de álcool etílico absoluto (com o objetivo de favorecer a solubilização do composto) e 99,6 ml de água destilada, obtendo-se uma solução com concentração de 100 ppm. Em seguida, a solução foi submetida à ação de um banho ultrassônico da Delta Ultrasons (Figura 10a) até a completa homogeneização. Em seguida, a solução foi diluída 10 vezes em um novo balão volumétrico de 100 mL, originando a solução final de 10 ppm utilizada nos testes.



(a)



(b)

Figura 10 – Equipamentos utilizados para preparação das soluções de ácido cafeico: a) Banho ultrassônico Delta Ultrasons; b) Espectrofotômetro UV-VIS, modelo K37-UVVIS. Fonte: Autoria própria.

A Figura 11 resume, de forma ilustrativa, o processo experimental para preparação das soluções, destacando as quantidades de substâncias e os equipamentos utilizado cada etapa.

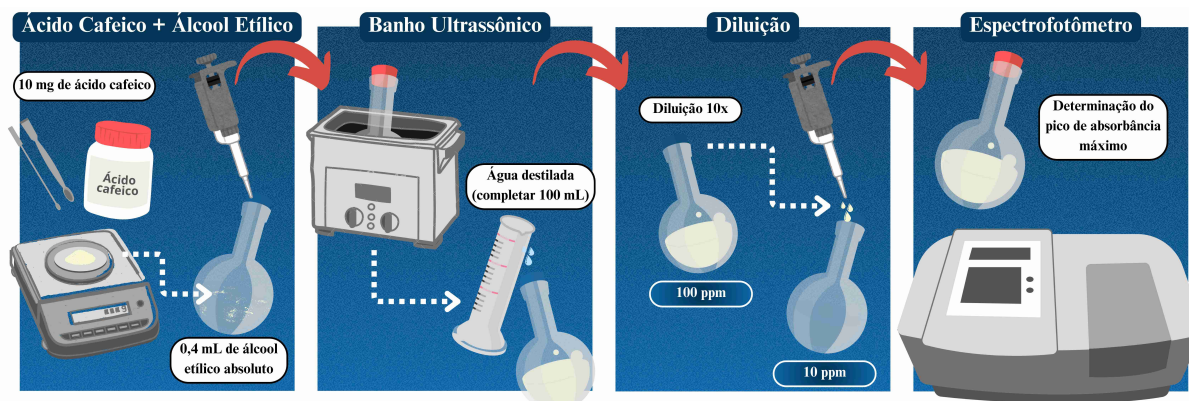


Figura 11 – Representação esquemática do processo utilizado para preparação das soluções de ácido cafeico. Fonte: Autoria própria.

As análises de absorvância foram realizadas por meio de um espectrofotômetro UV-VIS, modelo K37-UVVIS (Figura 10b). Previamente, foram conduzidas medições no modo de varredura do equipamento, as quais indicaram que o ácido cafeico apresenta seu pico máximo de absorvância ao redor de 315 nm, como observado na Figura 12a, faixa compatível com os dados descritos na literatura (BELAY, 2012). Dessa forma, o comprimento de onda de 315 nm foi adotado como referência para as medições espectrofotométricas realizadas neste trabalho. Para a quantificação da concentração de ácido cafeico nas amostras ao longo dos testes, foi construída uma curva de calibração analítica (Figura 12b), utilizando soluções preparadas em triplicata com concentrações de 1 ppm, 2,5 ppm, 5 ppm, 7,5 ppm e 10 ppm.

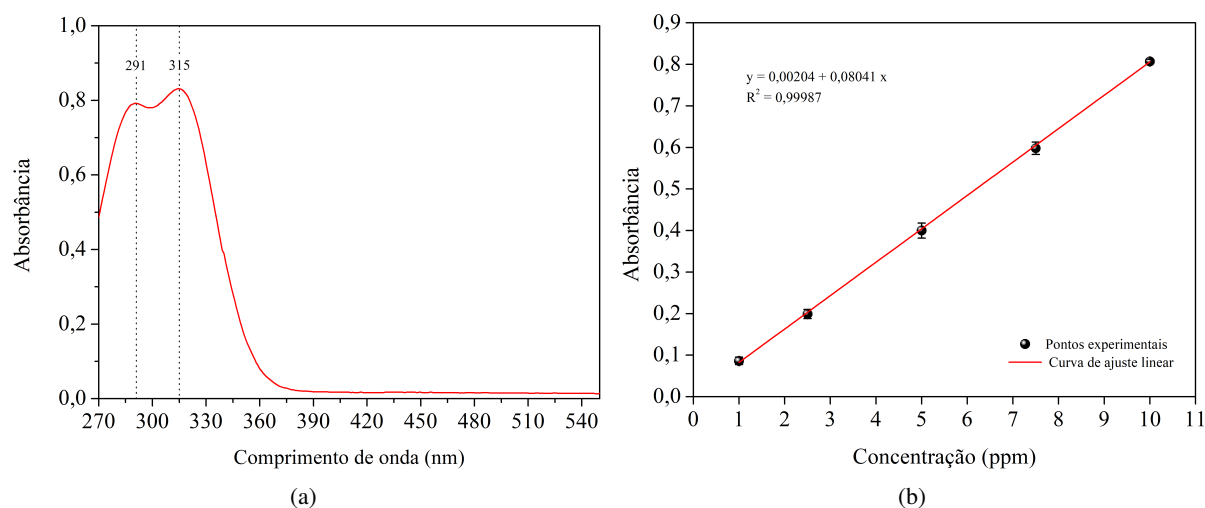


Figura 12 – a) Espectro de absorção do ácido cafeico registrado no modo de varredura (UV-VIS). b) Curva de calibração do ácido cafeico. Fonte: Autoria própria.

3.4.2 Procedimento para os testes de degradação do ácido cafeico

Todos os testes de degradação com fotocatalisadores foram realizados em triplicata, com o objetivo de identificar o material sintetizado mais eficiente para o tratamento do ácido cafeico. Para isso, utilizaram-se béqueres de borossilicato 3.3 (uma vez que testes prévios mostraram que esses recipientes apresentam baixa absorção de radiação visível), contendo 10 mL da solução de ácido cafeico na concentração de 10 ppm. Em seguida, adicionaram-se 10 mg do fotocatalisador correspondente a cada teste, sendo os béqueres selados com papel parafilme. Posteriormente, as amostras permaneceram sob agitação magnética, no escuro, por 1 hora, a fim de favorecer o equilíbrio de adsorção e minimizar a influência desse fenômeno na análise dos resultados. Após esse período, adicionaram-se 6,5 mg (aproximadamente 1 mM) do composto peroximonossulfato (PMS, Sigma-Aldrich) às soluções, dando início imediatamente em seguida, à exposição à radiação visível (VIS), por meio da lâmpada Kessil LED *PhotoReaction Lighting*, modelo PR160L (Figura 13a), com comprimento de onda fixado em 456 nm, conforme ilustrado na Figura 13b. As medidas de absorbância foram realizadas nos intervalos de 0, 5, 10, 15 e 20 minutos. Para cada leitura, as soluções foram previamente centrifugadas por 5 minutos a 8500 rpm, a fim de separar o catalisador e garantir a precisão das análises espectrofotométricas. Após cada medição, o volume utilizado foi devolvido à amostra original.



Figura 13 – Equipamentos utilizados para degradação das soluções de ácido cafeico: a) Lâmpada fonte de radiação visível (VIS): Kessil LED PhotoReaction Lighting modelo PR160L - 456 nm; b) Dispositivo completo utilizado para aplicação de radiação VIS. Fonte: Autoria própria.

A representação gráfica da Figura 14 sintetiza a metodologia aplicada para os testes de degradação do ácido cafeico, enfatizando o rigor experimental e a organização das etapas para avaliação da eficiência fotocatalítica dos materiais.

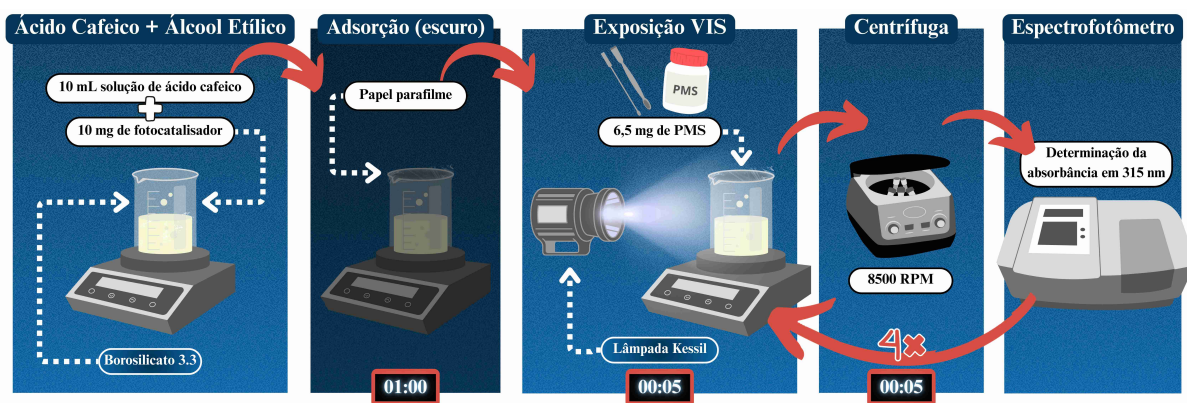


Figura 14 – Representação esquemática do processo utilizado para degradação das soluções de ácido cafeico. Fonte: Autoria própria.

Após a identificação do fotocatalisador mais eficiente para a degradação do ácido cafeico, foram realizados testes adicionais, também em triplicata, nos quais, em cada condição, um dos componentes do sistema (fotocatalisador, PMS ou radiação VIS) foi individualmente excluído. Essa etapa teve como objetivo avaliar a contribuição individual de cada elemento no processo de degradação. De forma adicional, foi realizada uma etapa de otimização, na qual a quantidade de PMS foi reduzida para aproximadamente 3,0 mg com fotocatalisador mais eficiente, visando obter resultados semelhantes com menor consumo de reagente.

As concentrações correspondentes às medidas de absorbância foram obtidas por meio da curva de calibração previamente estabelecida (Figura 12b). Os dados resultantes foram normalizados e utilizados na construção dos gráficos de degradação apresentados nas Figuras 25 e 26, discutidos na Seção 4.2 do capítulo de Resultados e Discussões.

Assim que definidas as melhores condições para o processo de fotodegradação, realizaram-se testes de reuso em triplicata para o material que apresentou melhor atividade fotocatalítica. O procedimento adotado seguiu exatamente as mesmas etapas descritas anteriormente para o processo de degradação, mantendo o sistema sob exposição à radiação VIS por 5 minutos em cada ciclo. A única modificação aplicada foi o aumento do tempo de centrifugação antes de cada leitura no espectrofotômetro, o qual foi ajustado para 10 minutos, com o objetivo de minimizar perdas do fotocatalisador.

Subsequentemente a leitura referente aos 5 minutos de exposição à radiação VIS, o conteúdo líquido, correspondente à solução de ácido cafeico já degradada, foi descartado. Em seguida, uma nova solução, com a mesma concentração inicial do composto orgânico, foi adicionada ao béquer. A quantidade inicial de PMS também foi reposta, repetindo-se a etapa de exposição à radiação VIS por mais 5 minutos. Assim, foram realizados quatro ciclos consecutivos

de degradação sob as mesmas condições experimentais expostos na Figura 27, da Seção 4.2.

A representação gráfica da Figura 15 sintetiza o procedimento experimental adotado nos testes de reuso do material mais eficiente, destacando a sequência das etapas realizadas após a fase de adsorção inicial. O esquema enfatiza o controle das condições de reação, como a reposição de PMS e da solução de ácido cafeico, reforçando a organização metodológica aplicada para a avaliação da estabilidade e eficiência do material ao longo dos ciclos de reutilização.

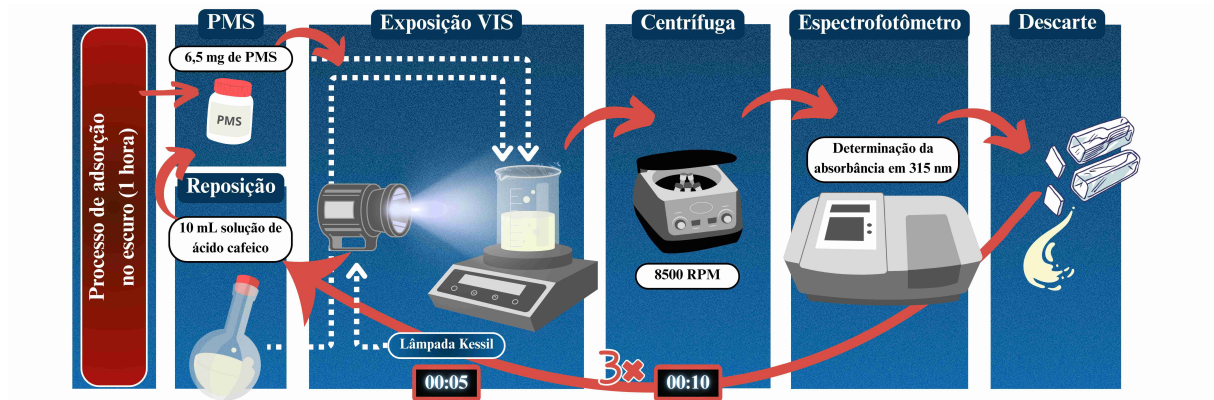


Figura 15 – Representação esquemática do processo utilizado para o teste de reuso. Fonte: Autoria própria.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos Materiais Sintetizados

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram realizados para avaliar as fases cristalinas das amostras. Assim, observa-se na Figura 16 que os materiais sintetizado pelo método dos peróxidos oxidantes e submetido ao tratamento hidrotérmico apresentou picos em $2\theta = 22,7^\circ$, $35,5^\circ$, $46,7^\circ$ e $55,5^\circ$, característicos dos planos cristalográficos (001), (101), (002) e (102), respectivamente, correspondentes à fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 (JCPDS, no. 28-0317). Já os picos em $2\theta = 13,0^\circ$ e $26,8^\circ$ são atribuídos ao pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (MURAYAMA et al., 2014). É importante ressaltar que os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico e calcinados em 200°C e 400°C não apresentaram mudanças significativas na estrutura. No entanto, observou-se uma redução na intensidade dos picos atribuídos ao ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com o aumento da temperatura, indicando a remoção gradual da água estrutural presente no composto.

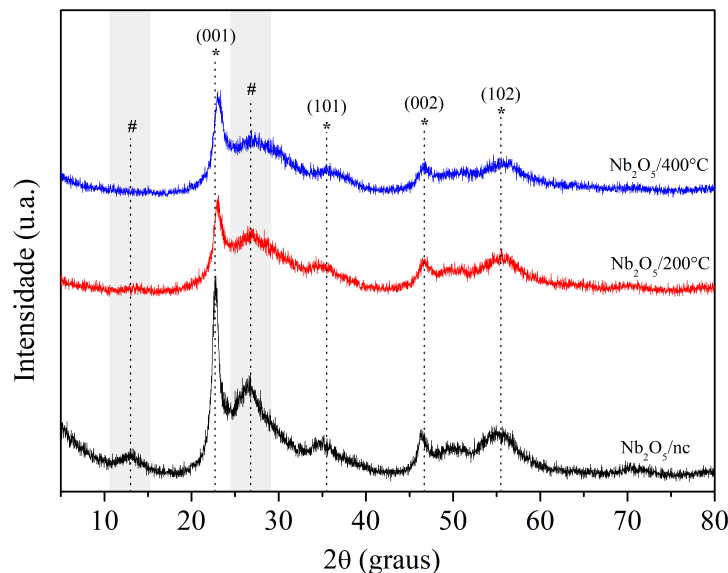


Figura 16 – Difratogramas de raios X (DRX) das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e calcinadas a 200°C e 400°C : (*) picos da fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 (#) picos do pentóxido de nióbio hidratado. Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV das amostras de Nb_2O_5 revelaram algumas alterações em função do tratamento térmico aplicado. Para a amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$, Figuras 17a e 17d, observa-se uma

morfologia composta por partículas altamente agregadas, formando aglomerados com tamanhos heterogêneos e formas irregulares. A presença de partículas com diferentes dimensões sugere que o material ainda não se encontra estruturalmente consolidado, apresentando baixa cristalinidade e um elevado grau de desordem.

Nos materiais calcinados a 200 °C e 400 °C, verifica-se uma clara evolução morfológica em função do aumento da temperatura. A 200 °C, Figuras 17b e 17e, ocorre uma redução parcial dos aglomerados maiores e um leve rearranjo estrutural. Ainda predominam partículas nanométricas fortemente agregadas, mas com início de uniformização morfológica e formação de estruturas de maior coesão. Essa etapa de calcinação permite preservar uma área superficial elevada, ao mesmo tempo que favorece o início da reorganização dos domínios estruturais.

Após a calcinação a 400 °C, Figuras 17c e 17f, a morfologia torna-se mais compacta e homogênea, com redução adicional dos aglomerados e distribuição mais regular das partículas nanométricas. Observam-se indícios de coalescência parcial e crescimento de grãos, indicando maior desenvolvimento da estrutura cristalina, possivelmente com a formação de fases mais definidas do Nb₂O₅, como as estruturas pseudo-hexagonais. Embora esse rearranjo estrutural possa reduzir a área superficial disponível, tende a favorecer propriedades eletrônicas e ópticas desejáveis para aplicações fotocatalíticas, promovendo uma separação das cargas fotoinduzidas de maneira mais eficiente.

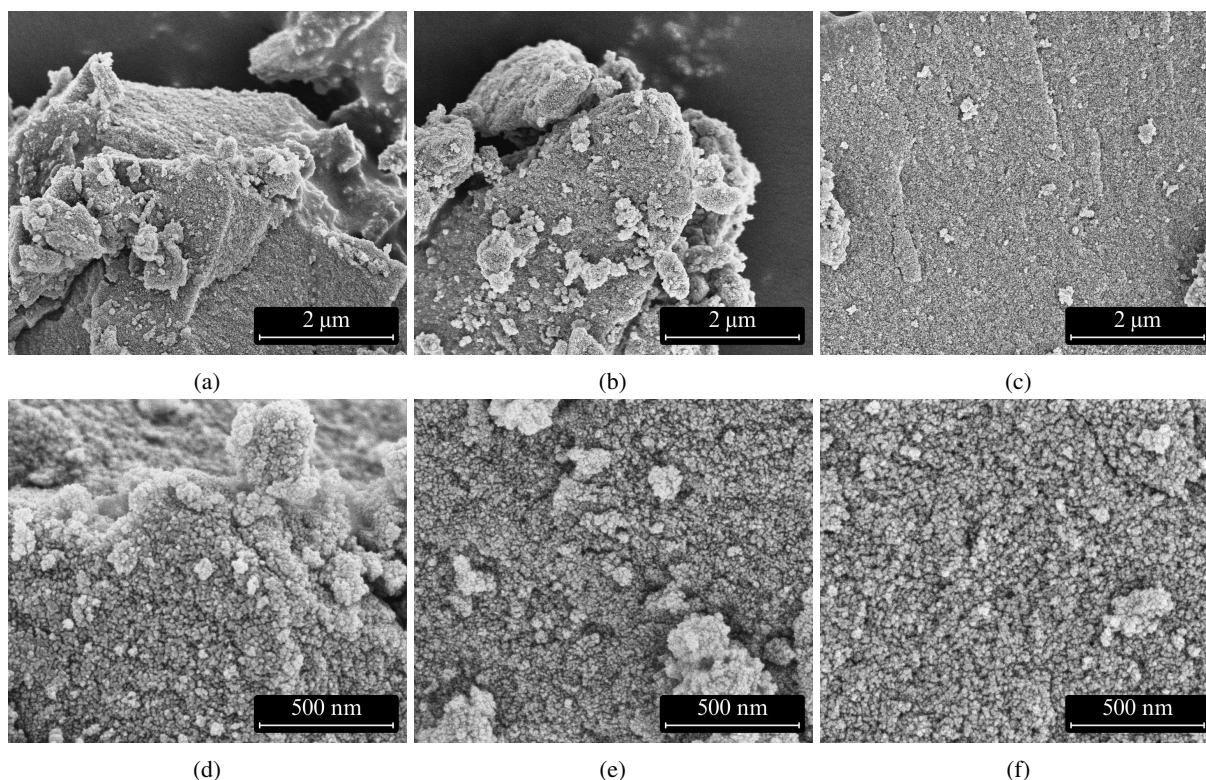


Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de Nb_2O_5 : (a,d) sem tratamento térmico; (b,e) calcinado a 200 °C; (c,f) calcinado a 400 °C. Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 18, é possível observar uma ampla banda localizada entre 3000 e 3500 cm^{-1} , associada às vibrações de estiramento das ligações O-H, indicando a presença de grupos hidroxila superficiais e/ou água de hidratação fisissorvida (JEHNG; WACHS, 1991; SOUZA et al., 2024). No entanto, com o aumento da temperatura de tratamento térmico nas amostras $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/400^\circ\text{C}$, observa-se uma redução significativa da intensidade dessas bandas, sugerindo a desidroxilação progressiva da superfície, devido a condensação dos grupos -OH em ligações Nb-O-Nb, formando estruturas mais ordenadas e densas, conforme discutido por Huang et al. (1999).

Além disso, a banda centrada em 1387 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação angular ($\delta(\text{OH})$) de grupos hidroxila ou de água fisissorvida, cuja intensidade também decresce com o aumento da temperatura de calcinação. Tal comportamento reforça o processo de desidroxilação superficial.

Outrossim, as bandas observadas nas regiões de 1687 cm^{-1} e 1717 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos carbonílicos ($\nu\text{C}=\text{O}$), oriundos do precursor oxalato

amoniaco de nióbio, os quais são eliminados à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Logo, a redução dessas bandas nas amostras tratadas a 200 °C e 400 °C evidencia a decomposição térmica dos resíduos orgânicos remanescentes do precursor.

Por fim, as bandas intensas na região de 500 a 1000 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento dos grupos Nb=O (terminais) e Nb–O–Nb (ponte), característicos de unidades estruturais NbO_6 octaédricas. A presença de múltiplas bandas nesta região sugere uma distribuição estrutural heterogênea, compatível com diferentes comprimentos e ângulos de ligação Nb–O–Nb, como ocorre na fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 (TT- Nb_2O_5), de acordo com os estudos de [Jehng e Wachs \(1991\)](#), [Nico, Monteiro e Graça \(2016\)](#) e [Wang et al. \(2021\)](#).

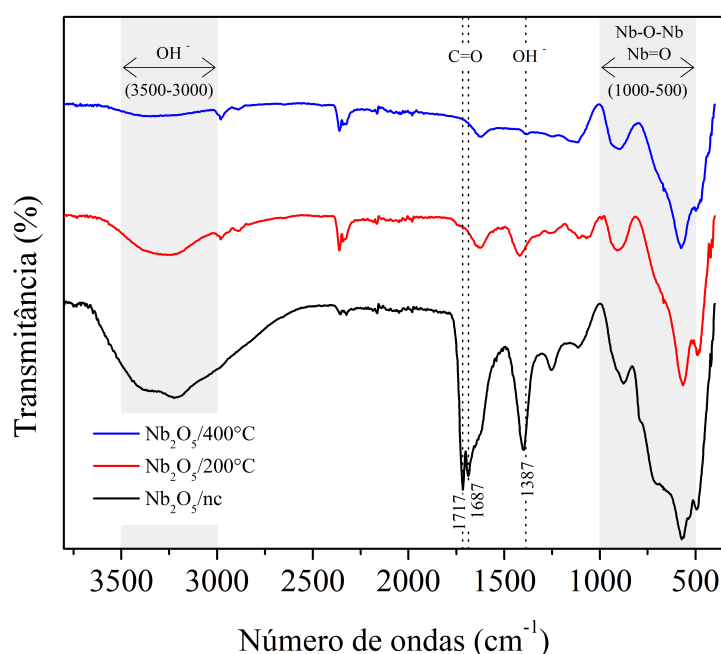


Figura 18 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e calcinadas a 200 °C e 400 °C. Fonte: Autoria própria.

4.1.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

As propriedades ópticas dos materiais sintetizados foram investigadas por Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS). Na Figura 19, observa-se a variação da refletância em função do comprimento de onda. Esses dados foram convertidos para a função de Kubelka–Munk, visando a estimativa da energia de *band gap* óptico (E_g), considerando a proporcionalidade com a absorvância aparente. Conforme mostrado na Equação 4.1, a função de Kubelka–Munk relaciona a refletância difusa (R) ao comportamento de absorção do material ($F(R)$) ([GESESSE et al., 2020](#)).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.1)$$

Além disso, a curva de refletância (Figura 19) evidencia que todos os materiais apresentam absorção significativa na região do ultravioleta, com um aumento abrupto da refletância a partir de aproximadamente 400 nm. Esse comportamento é característico de semicondutores com *band gap* localizado na faixa do UV próximo ao visível, característico de materiais como Nb₂O₅, que descrevem a absorção óptica no intervalo UV-VIS devido à sua estrutura semicondutora de *band gap* indireto, de acordo com [Carvalho et al. \(2022\)](#).

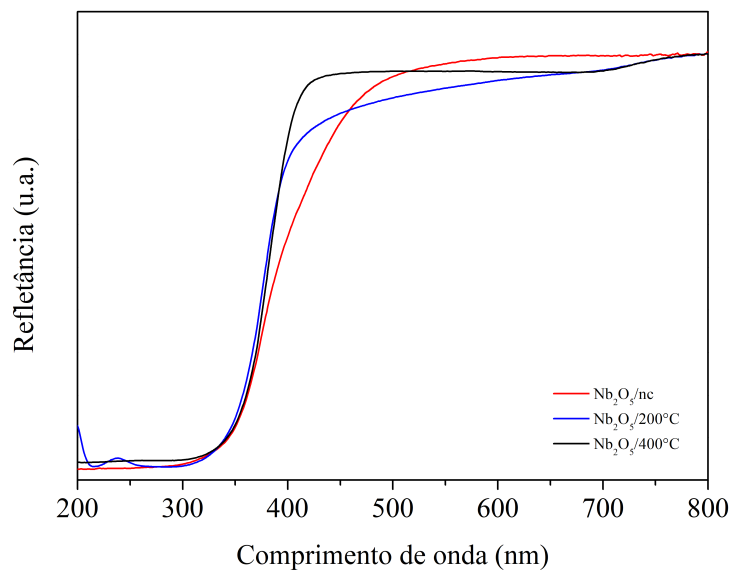


Figura 19 – Espectros de refletância difusa (DRS) das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (Nb₂O₅/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C. Fonte: Autoria própria.

Em seguida, a análise dos gráficos de Tauc (Figura 20) possibilitou a determinação dos valores de E_g a partir da extrapolação dos trechos lineares das curvas e assumindo uma transição eletrônica indireta, em consonância com a literatura para o Nb₂O₅ ([CARVALHO et al., 2022](#)).

Portanto, observa-se que a amostra Nb₂O₅ não calcinada apresentou um E_g de 3,14 eV, valor típico para o material em sua forma hidratada ou parcialmente amorfa. Com o tratamento térmico a 200 °C, há um aumento do *band gap* para 3,20 eV, acompanhado pela presença de uma transição secundária em 4,25 eV, o que pode indicar a coexistência de diferentes domínios estruturais ou estados intermediários gerados pelo processo térmico, possivelmente associados a alterações na cristalinidade ou na densidade de defeitos eletrônicos. Já para a amostra calcinada a 400 °C, o valor de E_g diminuiu levemente para 3,15 eV, o que pode estar relacionado à maior cristalização da fase Nb₂O₅ e à diminuição de imperfeições estruturais. Esse comportamento não

linear do *gap* em função da temperatura de calcinação reforça a sensibilidade das propriedades ópticas do Nb_2O_5 às condições de síntese e tratamento térmico.

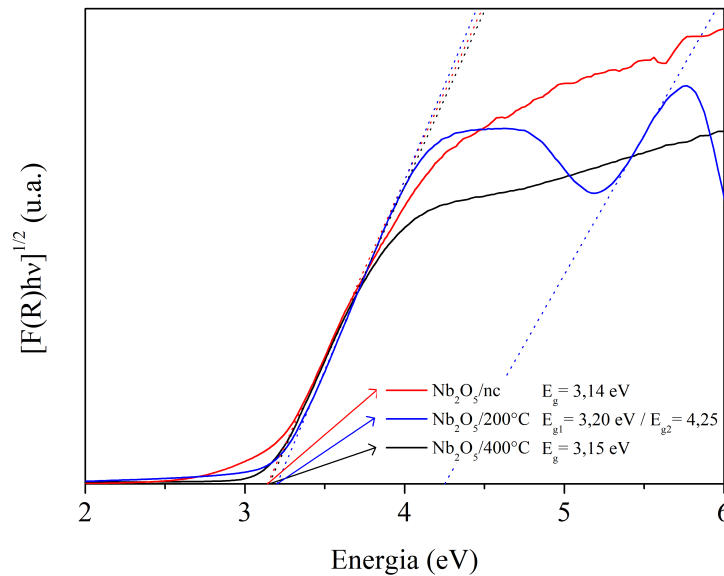


Figura 20 – Gráfico de Tauc para estimativa da energia de *gap* (E_g) óptico das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e calcinadas a 200 °C e 400 °C. Fonte: Autoria própria.

Esses resultados indicam que o tratamento térmico influencia sutilmente as propriedades eletrônicas dos materiais sintetizados, mas todos os semicondutores permaneceram ativos na região próxima ao visível, o que os torna promissores para aplicações fotocatalíticas utilizando radiação de menor energia.

4.1.5 Espectroscopia Raman (RAMAN)

A espectroscopia Raman foi empregada para avaliar o efeito do tratamento térmico na estrutura cristalina das amostras de Nb_2O_5 . A Figura 21 apresenta os espectros obtidos para o material sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e após calcinação a 200 °C e 400 °C.

Pela análise do gráfico observa-se que a amostra não calcinada apresenta espectro com baixa intensidade e picos amplos e pouco definidos, o que indica uma estrutura predominantemente amorfa, caracterizada por baixa cristalinidade e elevado grau de desordem estrutural. Porém, com o tratamento térmico a 200 °C, observa-se o surgimento de bandas mais intensas e parcialmente definidas, evidenciando o início do processo de reorganização estrutural. Esse aumento de cristalinidade sugere que a energia térmica foi suficiente para induzir rearranjos na rede Nb–O, favorecendo a formação de domínios ordenados, embora ainda coexistam regiões com certo grau de desordem.

Já a amostra calcinada a 400 °C exibe espectros com bandas vibracionais significativamente mais intensas e definidas, indicando um maior grau de cristalinidade e a estabilização de fases mais organizadas de Nb₂O₅. Entre os principais modos vibracionais observados, destacam-se as bandas localizadas na região de 200–300 cm⁻¹, atribuídas a modos de deformação do sistema Nb–O–Nb em unidades NbO₆ distorcidas, e as bandas mais intensas em torno de 650–720 cm⁻¹ e 800–1000 cm⁻¹, associadas respectivamente aos modos simétricos de estiramento Nb–O–Nb e aos estiramentos terminais Nb=O, características típicas de estruturas de Nb₂O₅. Portanto, os dados de Raman evidenciam a evolução estrutural progressiva das amostras em função da temperatura de calcinação, com transição de uma estrutura amorfa para fases mais cristalinas de Nb₂O₅, como sugerem as bandas vibracionais associadas aos modos Nb–O–Nb e Nb=O, conforme relatado em estudos de [McConnell, Aderson e Rao \(1976\)](#), [Wang et al. \(2023\)](#), [Huang et al. \(1999\)](#), [Singh et al. \(2016\)](#) e [Cruz et al. \(2021\)](#). Esses resultados destacam o papel fundamental do tratamento térmico na reorganização da rede octaédrica e na promoção da ordem cristalina no Nb₂O₅ sintetizado.

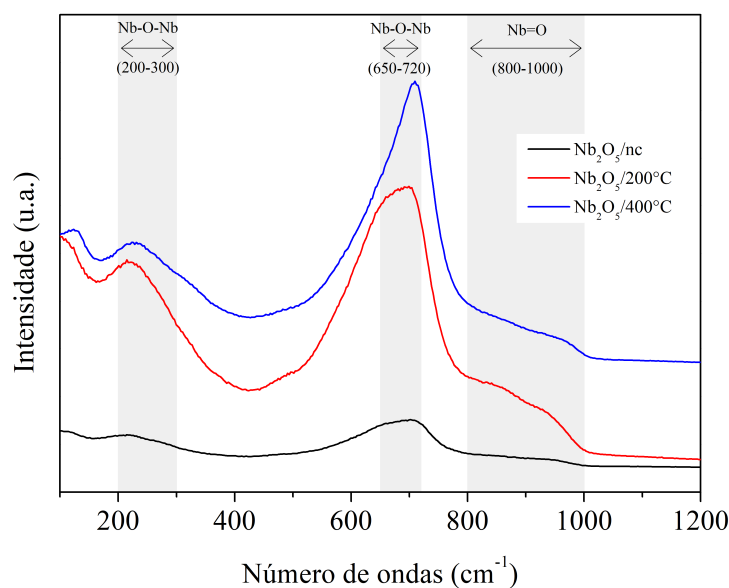


Figura 21 – Espectroscopia Raman das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (Nb₂O₅/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C. Fonte: Autoria própria.

4.1.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As Espectroscopias de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) são mostrados na Figura 22. São evidentes as transições ressonantes para Nb₂O₅/200°C com PMS, as quais possuem um padrão de intensidade de 1:2:2:1 ([ZHENG et al., 2022](#); [HOU et al., 2021](#)), característico do aduto de *spin* formado pela reação entre o DMPO e o •OH. Essa espécie é visível, também, na

ausência de PMS, porém com menor intensidade. Isso indica que a adição do PMS aumenta a quantidade desses radicais no meio reacional, contribuindo para a rápida degradação do ácido cafeico. A geração de $\bullet\text{OH}$ foi consideravelmente menor no material $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$, comparado ao $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$, mesmo na presença de PMS. Isso evidencia a distinta capacidade desses dois fotocatalisadores em promover a ativação do peroximonossulfato. Ademais, como não foram detectados radicais sulfato ($\bullet\text{SO}_4^-$), propõe-se que o mecanismo predominante ocorra por meio de transferência eletrônica direta entre o semicondutor e o peroximonossulfato (PMS), promovendo sua ativação e resultando na geração preferencial de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Dessa maneira, essa transferência eletrônica induz a clivagem da ligação peróxido presente no PMS, sem a formação significativa de $\bullet\text{SO}_4^-$, favorecendo uma via reacional dominada por $\bullet\text{OH}$.

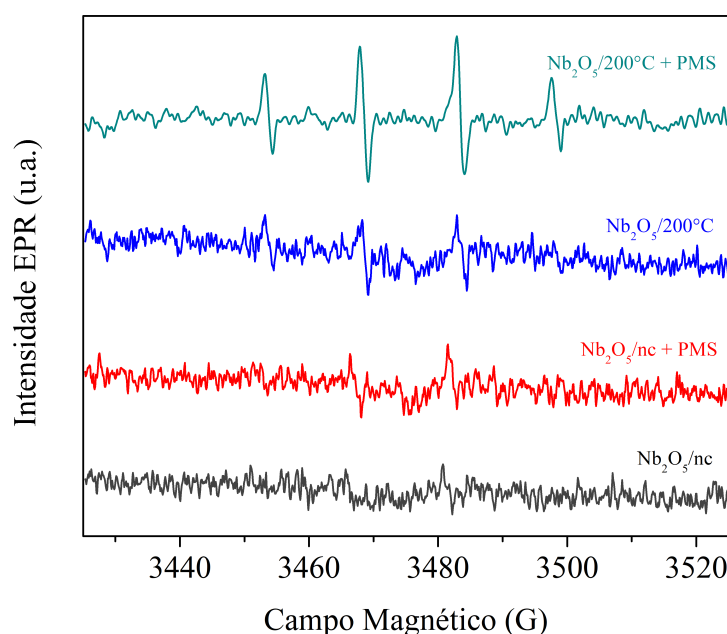


Figura 22 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) das amostras de Nb_2O_5 sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$) e calcinadas a 200°C com e sem a presença de PMS. Fonte: Autoria própria.

4.1.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As caracterizações térmicas do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$ e das amostras calcinadas foram realizadas por meio das técnicas de Análise Termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), como apresentado nas Figura 23. Os dados obtidos por TG/DTG evidenciam que a amostra sem tratamento térmico apresentou uma perda de massa total superior a 20%, distribuída em três etapas principais: eliminação da água fisissorvida (até $\sim 100^\circ\text{C}$), decomposição de grupos orgânicos e peroxo ($\sim 100\text{--}250^\circ\text{C}$) e desidroxilação ($\sim 250\text{--}350^\circ\text{C}$).

Já a amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ apresentou uma perda de massa de aproximadamente 10%, menor que a redução observada no material sem tratamento térmico. Essa diminuição pode ser atribuída à eliminação de água fisissorvida e de pequenas impurezas orgânicas provenientes do precursor. Por outro lado, a amostra calcinada a 400°C apresentou elevada estabilidade térmica, com perdas de massa desprezíveis após $\sim 150^\circ\text{C}$, indicando a remoção eficiente de resíduos voláteis devido à calcinação em temperatura mais elevada.

Por fim, as curvas de DSC confirmam os dados obtidos por TG/DTG. A Figura 23 mostra que o tratamento térmico aplicado aos fotocatalisadores calcinados favorece a remoção eficiente da água adsorvida e de grupos orgânicos residuais, em concordância com os resultados obtidos por DRX e FTIR. Adicionalmente, por volta de 650°C , observa-se uma leve transição exotérmica, atribuída a um processo de reorganização estrutural, indicando o início da cristalização das fases de Nb_2O_5 . Tal comportamento é compatível com a transição da fase pseudo-hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$) para a fase ortorrômbica ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$), conforme descrito na literatura para tratamentos térmicos intermediários entre 600 e 700°C (MURAYAMA et al., 2014).

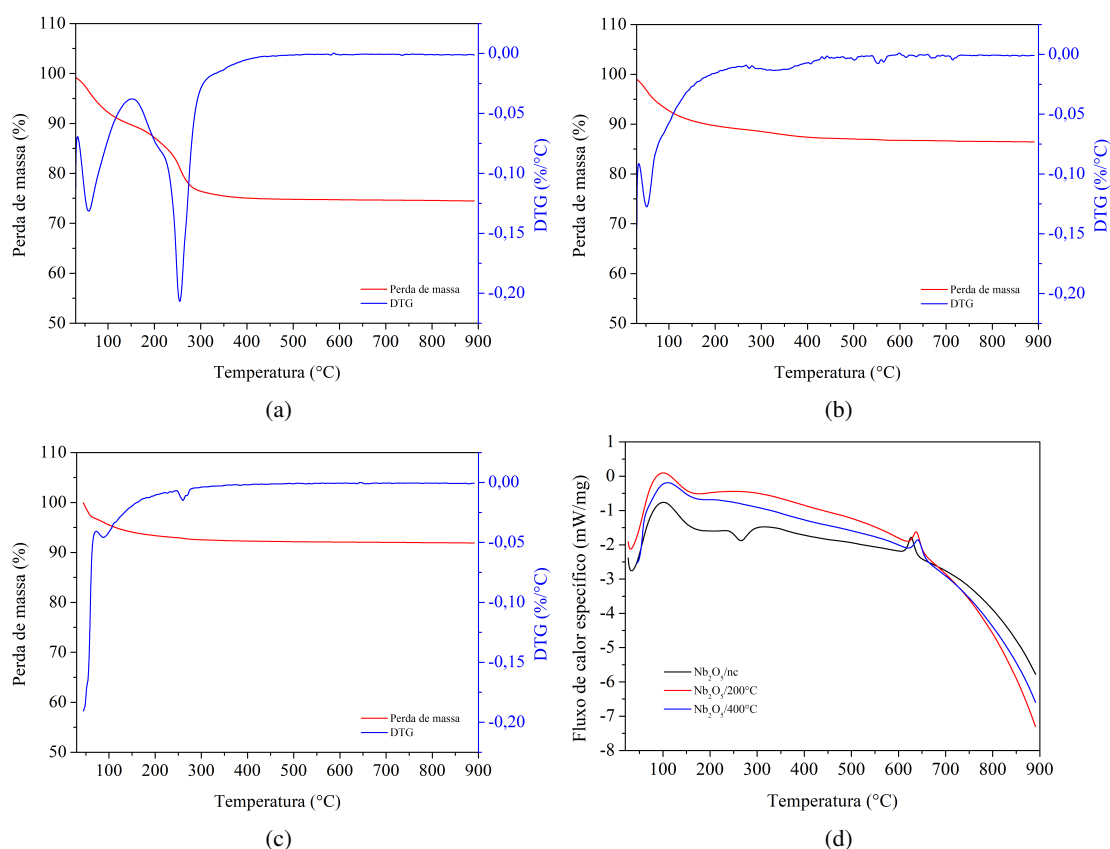


Figura 23 – Análises térmicas do Nb_2O_5 : (a) TG/DTG da amostra sem tratamento térmico; (b) TG/DTG da amostra calcinada a 200°C ; (c) TG/DTG da amostra calcinada a 400°C ; (d) curvas de DSC correspondentes. Fonte: Autoria própria.

4.1.8 Análise de Área Superficial por Adsorção/Dessorção de N₂ (Método SBET)

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ obtida para a amostra Nb₂O₅/nc, apresentada na Figura 24, apresentou perfil característico de materiais mesoporosos, classificada como tipo IV segundo a IUPAC (THOMMES et al., 2015), com presença de ciclo de histerese pronunciado entre os ramos de adsorção e dessorção na faixa de P/P₀ entre 0,4 e 0,8. Esse comportamento está associado a processos de condensação capilar em poros mesoporosos, com geometria predominantemente cilíndrica ou tipo garrafa, conforme descrito pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A região inicial da isoterma (P/P₀ < 0,1) revelou uma adsorção gradual, sugerindo a existência de microporosidade incipiente ou formação de multicamadas em superfícies com mesoporosidade predominante. Nas pressões relativas superiores a 0,8, o aumento no volume de adsorção pode ser atribuído à presença de poros de maior diâmetro e aos efeitos de condensação capilar.

De forma complementar, os parâmetros texturais obtidos por BET e BJH confirmam o caráter mesoporoso do material: a área superficial específica foi de 200 m² · g⁻¹, o volume total de poros alcançou 0,226 m³ · g⁻¹ e o diâmetro médio de poros foi de 5,1 nm. Estes valores são coerentes com os esperados para materiais sintetizados via método peroxo-oxidante (OPM) sem tratamento térmico posterior.

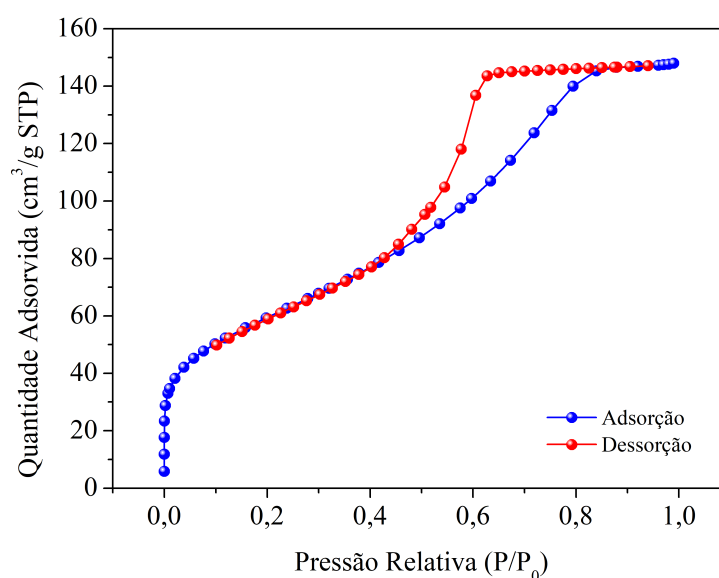


Figura 24 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (Nb₂O₅/nc).
Fonte: Autoria própria.

4.2 Testes de Degradação

Os testes de degradação conduzidos com ácido cafeico permitiram avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas sob diferentes condições térmicas. Conforme apresentado na Figura 25, observa-se que os materiais $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/400^\circ\text{C}$, na presença de PMS e sob radiação visível (VIS), promoveram degradação superior a 90,0% em apenas 5 minutos de exposição à luz. Por, consequência, o $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ destaca-se devido ao menor gasto energético para síntese. O comportamento dessa amostra está diretamente relacionado aos resultados obtidos por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), os quais evidenciaram que o material Nb_2O_5 calcinado a 200°C apresenta maior capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), com destaque para os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os espectros revelaram sinais intensos e bem definidos do aduto $\text{DMPO}-\bullet\text{OH}$, com padrão de intensidade 1:2:2:1, característico da interação entre o radical e o agente capturador de *spin* DMPO, confirmando a formação eficiente dessas espécies oxidantes.

Ainda de acordo com a Figura 25, é possível comparar a eficiência do $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ em diferentes condições: ausência de radiação VIS, ausência de PMS e ausência do catalisador. A degradação observada na ausência do fotocatalisador (70,0%), da radiação VIS (65,5%) e do PMS (56,2%) demonstram ser essencial a presença simultânea do semicondutor, do oxidante (PMS) e da radiação visível (VIS) para maximizar a geração de espécies reativas e, consequentemente, alcançar a degradação mais eficiente do ácido cafeico.

Assim, considerando a elevada eficiência de degradação observada para o Nb_2O_5 calcinado a 200°C , aliada ao menor consumo energético necessário para sua síntese em comparação com a amostra calcinada a 400°C , os esforços de análise e otimização subsequentes foram direcionados ao fotocatalisador tratado termicamente a 200°C .

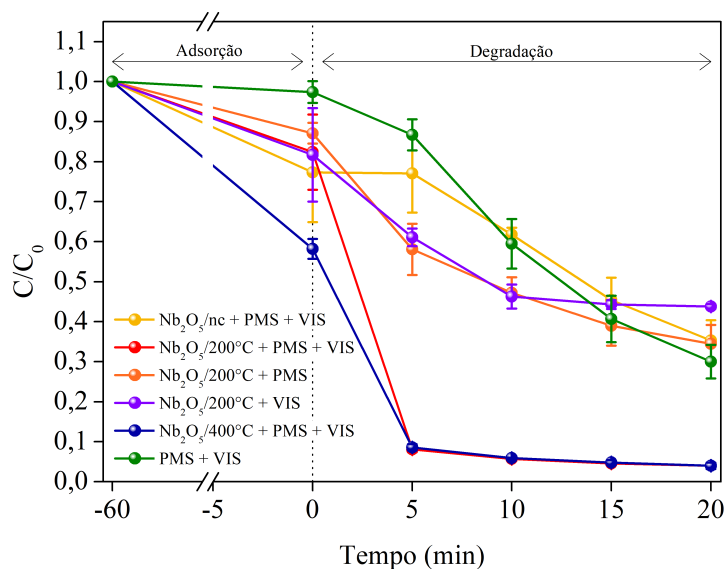


Figura 25 – Cinéticas de degradação das amostras de Nb₂O₅ sem tratamento térmico (Nb₂O₅/nc) e calcinadas a 200 °C e 400 °C e comparação do melhor desempenho (Nb₂O₅) sob diferentes condições de reação. Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados de degradação, expostos no gráfico da Figura 25, avaliou-se também a possibilidade de reduzir a quantidade de PMS utilizada no sistema para aproximadamente 3,0 mg, o que representa uma diminuição de cerca de 53,8% em relação à condição inicial (6,5 mg). Logo, observa-se na Figura 26 que, mesmo com a menor concentração do oxidante, a degradação do ácido cafeico manteve-se elevada. Após 20 minutos de exposição à radiação visível, a eficiência permaneceu superior a 94,0%, sugerindo que o processo pode ser otimizado, mantendo-se elevada a eficiência fotocatalítica com menor consumo de reagentes.

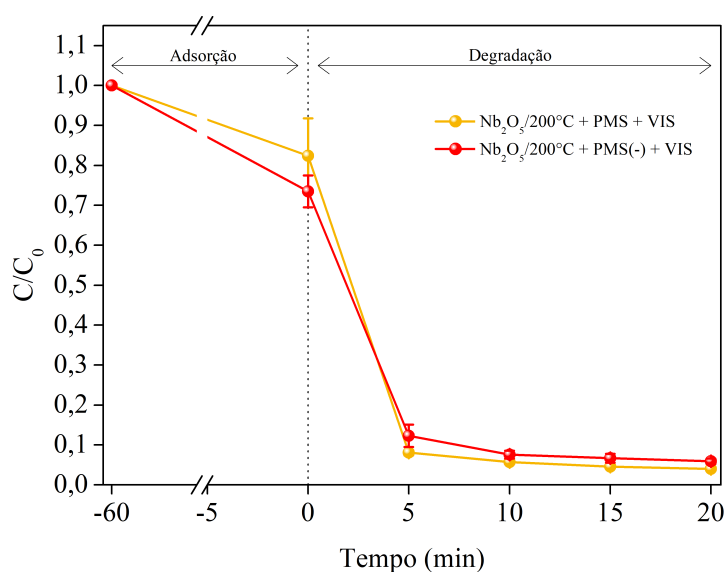


Figura 26 – Cinéticas de degradação das amostras de Nb₂O₅ calcinado a 200 °C com o teor padrão de PMS inicial e o teor de PMS reduzido. Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3 sintetiza as informações discutidas a partir das curvas cinéticas representadas

nas Figuras 25 e 26. A fim de avaliar a eficiência dos diferentes fotocatalisadores empregados neste estudo, foi realizada a quantificação da porcentagem de degradação do ácido cafeico após 20 minutos de exposição à radiação VIS, permitindo uma comparação direta da atividade fotocatalítica dos sistemas estudados.

Tabela 3 – Resultados percentuais de degradação do ácido cafeico após 20 minutos de exposição à radiação VIS dos materiais à base de Nb₂O₅. Os resultados são referentes aos gráficos das Figuras 25 e 26. Fonte: Autoria própria.

Fotocatalisadores	Massa (mg)	PMS (mg)	VIS	Degradação (%)
Nb ₂ O ₅ /nc	10,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	Presente	64,7 ± 5,1
Nb ₂ O ₅ /200°C	10,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	Presente	96,0 ± 0,5
Nb ₂ O ₅ /400°C	10,1 ± 0,1	6,5 ± 0,2	Presente	96,0 ± 0,8
Nb ₂ O ₅ /200°C	10,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	Não presente	65,5 ± 4,7
Nb ₂ O ₅ /200°C	10,0 ± 0,1	Não presente	Presente	56,2 ± 0,6
Não presente	Não presente	6,5 ± 0,1	Presente	70,0 ± 4,2
Nb ₂ O ₅ /200°C	10,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	Presente	94,1 ± 0,7

Finalmente, os testes de reuso apresentados na Figura 27 demonstraram a estabilidade do material Nb₂O₅/200°C ao longo de quatro ciclos consecutivos, sem perdas significativas na eficiência. A leve redução observada pode estar associada à perda de parte do material durante as etapas de separação, especialmente no líquido descartado após a centrifugação. Dessa forma, esses resultados reforçam a viabilidade do uso do material como fotocatalisador reutilizável em processos de degradação de contaminantes orgânicos.

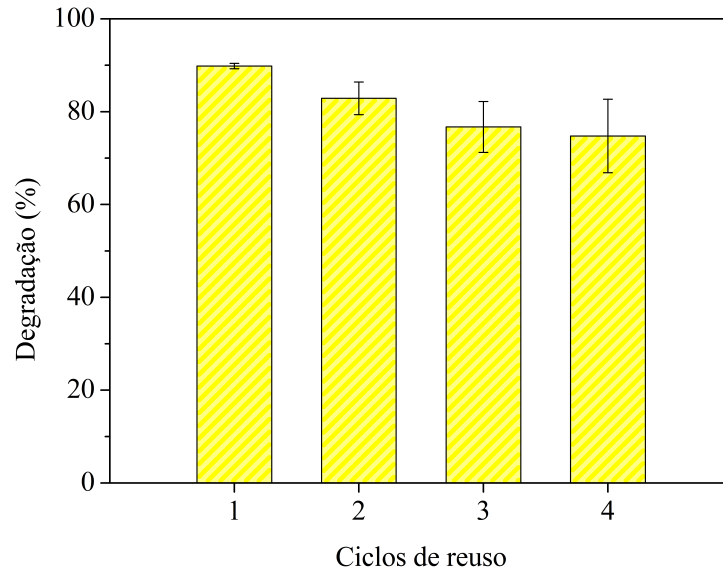


Figura 27 – Testes de reuso utilizando Nb_2O_5 puro calcinado a 200°C , PMS e radiação visível ($\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C} + \text{PMS}(-) + \text{VIS}$). Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nos testes de reuso do material $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ com PMS reduzido. Os valores correspondem aos mesmos apresentados no gráfico da Figura 27.

Tabela 4 – Valores dos testes de reuso utilizando Nb_2O_5 puro calcinado a 200°C , PMS e radiação visível ($\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C} + \text{PMS}(-) + \text{VIS}$). Fonte: Autoria própria.

Ciclo de Reuso	Degradação (%)
1	$89,8 \pm 0,6$
2	$82,9 \pm 3,5$
3	$76,7 \pm 5,5$
4	$74,8 \pm 7,9$

5 Conclusão

Neste trabalho, os semicondutores à base de Nb_2O_5 foram desenvolvidos com sucesso por meio do método peroxo-oxidante sob tratamento hidrotérmico e calcinados em diferentes temperaturas. As caracterizações físico-químicas demonstraram que o tratamento térmico influenciou significativamente as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas das amostras. Os difratogramas de DRX confirmaram a presença de fases cristalinas metaestáveis nas amostras calcinadas. Já os resultados de FTIR evidenciaram a redução das bandas associadas a grupos hidroxilas e grupos carbonílicos com o aumento da temperatura de calcinação, indicando a desidroxilação superficial e a decomposição dos resíduos orgânicos oriundos do precursor oxalato. Além disso, a análise das bandas na região de 500 a 1000 cm^{-1} indicou a presença de unidades NbO_6 octaédricas e uma estrutura heterogênea compatível com a fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 . Adicionalmente, os espectros de Raman mostraram a evolução estrutural progressiva com o aumento da temperatura de calcinação, com o aumento na intensidade e na definição dos modos vibracionais característicos das ligações Nb–O, indicando o aumento da cristalinidade e a reorganização da rede octaédrica nas amostras calcinadas. As imagens de MEV mostraram que o aumento da temperatura de calcinação promoveu maior compactação e homogeneidade das partículas. A análise de adsorção/dessorção de N_2 indicou que a amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{nc}$ apresentou área superficial elevada. Por sua vez, as análises de DRS demonstraram que o tratamento térmico não promoveu alterações significativas, sendo que todas as amostras mantiveram capacidade de absorção de luz na região próxima ao visível.

O desempenho fotocatalítico foi avaliado por meio da degradação do ácido cafeico sob radiação visível, utilizando peroximonossulfato (PMS) como cooxidante. As amostras calcinadas a 200 °C e 400 °C alcançaram remoção superior a 90% do poluente em apenas 5 minutos, com destaque para a $\text{Nb}_2\text{O}_5/200^\circ\text{C}$ devido ao menor gasto energético na síntese. A análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) confirmou que a ativação do PMS ocorreu predominantemente via geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com evidências adicionais da contribuição do mecanismo de transferência de carga do ligante para o semicondutor (LMCT), favorecido pela interação entre o ácido cafeico e a superfície rica em grupos oxídicos do Nb_2O_5 . A estabilidade ao longo de múltiplos ciclos de reutilização e a facilidade de recuperação do catalisador, atribuída à sua menor estabilidade coloidal, reforçam o potencial de aplicação ambiental do material.

Além das vantagens técnicas, ressalta-se a importância estratégica do nióbio para o Brasil,

principal detentor das reservas mundiais desse elemento. O desenvolvimento de aplicações de maior valor agregado, como a utilização de Nb_2O_5 em POAs, representa uma oportunidade para fortalecer a cadeia produtiva nacional e fomentar soluções tecnológicas sustentáveis.

Portanto, os resultados obtidos consolidam o Nb_2O_5 sintetizado via OPM como uma alternativa eficiente, estável, reutilizável e ambientalmente favorável para a degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes, como o ácido cafeico, com potencial para aplicações em larga escala no tratamento de águas residuais.

Referências

- AHMAD, I. et al. A systematic review on nb₂o₅-based photocatalysts: Crystallography, synthetic methods, design strategies, and photocatalytic mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 324, p. 103093, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103093>>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 14.
- AHMAD, R. et al. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 4, n. 4, p. 4143–4164, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.009>>. Citado na página 1.
- AHMED, S. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, Elsevier, v. 261, n. 1-2, p. 3–18, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>>. Citado 3 vezes nas páginas 1, 10 e 11.
- BELAY, A. Spectrophotometric method for the determination of caffeic acid complexation and thermodynamic properties. *International Journal of Biophysics*, Scientific & Academic Publishing, v. 2, n. 2, p. 12–17, 2012. Disponível em: <<http://doi.org/10.5923/j.biophysics.20120202.01>>. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 24.
- CAMARGO, E. R.; DANCINI, M. G.; KAKIHANA, M. The oxidant peroxo method (opm) as a new alternative for the synthesis of lead-based and bismuth-based oxides. *Journal of Materials Research*, Springer, v. 29, n. 1, p. 131–138, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.288>>. Citado na página 15.
- CARVALHO, R. et al. Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared and raman spectra of nbo₂ and nb₂o₅ from dft formalism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 163, p. 110549, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110549>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 32.
- CRUZ, J. D. et al. Structural characterization of brazilian niobium pentoxide and treatment to obtain the single phase (h-nb₂o₅). *Thermal Science and Engineering Progress*, Elsevier, v. 25, p. 101015, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.101015>>. Citado na página 34.
- Embrapa. *Artigo - Produção total de café em nível mundial foi estimada em 174,9 milhões de sacas de 60kg para doze meses*. 2025. Disponível em: <<https://bit.ly/EmbrapaNoticias>>. Citado na página 3.
- Embrapa Café. *Produção de Café Cereja Descascado – Equipamentos e Custo de Processamento*. Brasília, DF, 2013. Acesso em: 6 jun. 2025. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/971467/1/producaodecafecereja.pdf>>. Citado na página 3.
- GESESSE, G. D. et al. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 398, p. 112622, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112622>>. Citado na página 31.

GONG, H. et al. Efficient degradation, mineralization and toxicity reduction of sulfamethoxazole under photo-activation of peroxymonosulfate by ferrate (vi). *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 389, p. 124084, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124084>>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 8.

HOU, K. et al. A critical review on the mechanisms of persulfate activation by iron-based materials: Clarifying some ambiguity and controversies. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 407, p. 127078, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127078>>. Citado 3 vezes nas páginas 1, 9 e 34.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)>. Citado na página 10.

HUANG, B. X. et al. Characterization of oxides on niobium by raman and infrared spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 2571–2577, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00385-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00385-5)>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 34.

IJANU, E.; KAMARUDDIN, M.; NORASHIDDIN, F. Coffee processing wastewater treatment: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Applied Water Science*, Springer, v. 10, n. 1, p. 11, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13201-019-1091-9>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 4.

JEHNG, J.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials*, v. 3, p. 100–107, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm00013a023>>. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.

KADAR, N. N. M. A. et al. Caffeic acid on metabolic syndrome: A review. *Molecules*, MDPI, v. 26, n. 18, p. 5490, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/molecules26185490>>. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 4.

KANG, H. et al. Nonradical activation of peroxymonosulfate by hematite for oxidation of organic compounds: a novel mechanism involving high-valent iron species. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 426, p. 130743, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130743>>. Citado na página 2.

KOE, W. S. et al. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, Springer, v. 27, n. 3, p. 2522–2565, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>>. Citado na página 10.

KUJAWSKA, A. et al. Comparative analysis of separation methods used for the elimination of pharmaceuticals and personal care products (ppcps) from water—a critical review. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 290, p. 120797, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120797>>. Citado 5 vezes nas páginas 6, 7, 8, 10 e 11.

KUMAR, A. et al. Current progress in heterojunctions based on nb2o5 for photocatalytic water treatment and energy applications. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, p. 124360, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124360>>. Citado na página 2.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do nb2o5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>>. Citado 4 vezes nas páginas 2, 11, 13 e 14.

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*, Elsevier, v. 144, p. 800–808, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>>. Citado 5 vezes nas páginas 12, 13, 14, 15 e 16.

MCCONNELL, A. A.; ADERSON, J.; RAO, C. Raman spectra of niobium oxides. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 32, n. 5, p. 1067–1076, 1976. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(76\)80291-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80291-7)>. Citado na página 34.

MINH, D. P. et al. Catalytic wet air oxidation of olive oil mill effluents: 4. treatment and detoxification of real effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 84, n. 3-4, p. 749–757, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.013>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 3.

MURAYAMA, T. et al. Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid. *Catalysis Science & Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 4250–4257, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4CY00713A>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 36.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1–37, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>>. Citado na página 31.

PRADO, A. G. et al. Nb₂o₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied catalysis B: environmental*, Elsevier, v. 82, n. 3-4, p. 219–224, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>>. Citado 4 vezes nas páginas 2, 12, 13 e 14.

PRADO, N. T. do; OLIVEIRA, L. C. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: high efficiency in oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 205, p. 481–488, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.067>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

RAMOS, L. F. et al. Polyphenols in food processing wastewaters: A review on their identification and recovery. *Cleaner and Circular Bioeconomy*, Elsevier, v. 5, p. 100048, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clcb.2023.100048>>. Citado na página 1.

SILVA, R. R. et al. Unveiling the role of peroxo groups in nb₂o₅ photocatalytic efficiency under visible light. *Materials Letters*, Elsevier, v. 273, p. 127915, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127915>>. Citado na página 18.

SINGH, N. et al. Raman and photoelectron spectroscopic investigation of high-purity niobium materials: Oxides, hydrides, and hydrocarbons. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 120, n. 11, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4962650>>. Citado na página 34.

SOUZA, M. A. 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*, Sociedade Brasileira de Química, v. 35, n. 5, p. e20230169, 2024. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20230169>>. Citado 3 vezes nas páginas 12, 14 e 30.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and applied chemistry*, De Gruyter, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>>. Citado na página 37.

VENDITTI, F. et al. Visible light caffeic acid degradation by carbon-doped titanium dioxide. *Langmuir*, v. 31, n. 12, p. 3627–3634, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00560>>. Citado 4 vezes nas páginas 1, 3, 4 e 5.

WANG, G.-M. et al. Theoretical study on structural, excitonic and electronic properties of nb2o5 with five crystal structures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 130, p. 105831, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105831>>. Citado na página 31.

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (ps) and peroxymonosulfate (pms) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 334, p. 1502–1517, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>>. Citado 5 vezes nas páginas 6, 7, 8, 9 e 10.

WANG, X. et al. In-situ raman unveiled nb-o-bond-dependency selectivity for methanol electro-oxidation at high current density. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 664, p. 119341, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119341>>. Citado na página 34.

WANG, Z. et al. Co/g-c3n4 photocatalysts as an efficient mediator to activate peroxymonosulfate under visible light for degrading ciprofloxacin: Characterization, intermediates and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 13, n. 3, p. 116595, 2025. Disponível em: <[10.1016/j.jece.2025.116595](https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116595)>. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 9.

XIE, H. et al. Constructing zinc defects in zinc oxide and interface-anchoring of tricobalt tetraoxide: Modulating d-band center for efficient peroxymonosulfate activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 691, p. 137451, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137451>>. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 8.

YAN, J. et al. Nb2o5/tio2 heterojunctions: synthesis strategy and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 152, p. 280–288, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.049>>. Citado na página 2.

YÁÑEZ, E. et al. Homogeneous and heterogeneous degradation of caffeic acid using photocatalysis driven by uva and solar light. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Taylor & Francis, v. 51, n. 1, p. 78–85, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1086211>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 3.

ZHENG, X. et al. Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 429, p. 132323, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132323>>. Citado na página 34.