



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciência

Instituto de Química

Bruno Antonio Trajano Menezes

**Aperfeiçoamento e avaliação da estrutura eletrônica de óxidos de nióbio
dopados com cério e titânio para fotocatalise**

Rio de Janeiro

2022

Bruno Antonio Trajano Menezes

**Aperfeiçoamento e avaliação da estrutura eletrônica de óxidos de nióbio
dopados com cério e titânio para fotocatalise**



Tese apresentada como requisito no
Doutorado do Programa de Pós-
Graduação em Química, da
Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Área de concentração:
Química Inorgânica.

Orientadora: Juliana Fonseca de Lima

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

M543 Menezes, Bruno Antonio Trajano.

Aperfeiçoamento e avaliação da estrutura eletrônica de óxidos de nióbio dopados com cério e titânio para fotocatalise. – 2022.
219 f.

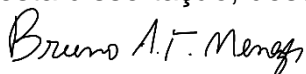
Orientador (a): Juliana Fonseca de Lima

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Dopagem – Teses. 2. Fotocatálise - Teses I. Lima, Juliana Fonseca de
II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III.
Título.

CDU 541.128

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

31/01/2023

Data

Bruno Antonio Trajano Menezes

**Aperfeiçoamento e avaliação da estrutura eletrônica de óxidos de nióbio
dopados com cério e titânio para fotocatalise**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

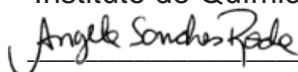
Aprovada em 19 de Dezembro de 2022

Banca Examinadora:



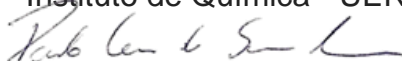
Prof^a. Dra Juliana Fonseca de Lima (Orientadora)

Instituto de Química - UERJ



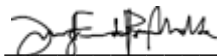
Prof. Dra. Angela Sanches Rocha

Instituto de Química - UERJ




Prof^a. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho

Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr Luiz Fernando Brum Malta

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr Marcos Vinicius Colaço Gonçalves

Instituto de Física - UERJ

Rio de Janeiro

2022

RESUMO

MENEZES, B. A. T. *Aperfeiçoamento e avaliação da estrutura eletrônica de óxidos de nióbio dopados com cério e titânio para fotocatalise*. 2022. 2019 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

A aplicação de semicondutores na degradação de poluentes orgânicos em meios aquosos tem sido avaliada devido a sua capacidade de interação com a radiação UV e com estes compostos através da fotocatalise heterogênea. Essa tese propõe alternativas de aumento da eficiência na fotocatalise, destacando-se processos de inclusão de elementos que sejam capazes de gerar defeitos superficiais, evitar altas taxas de recombinação e alterar a energia de gap da rede cristalina de óxidos de nióbio (Nb_2O_5). Elementos como cério e titânio podem apresentar excelentes propriedades optoeletrônicas. Buscou-se a obtenção de novos materiais nanoestruturados de Nb_2O_5 sintetizados em pH= 1 e 3, carregados com titânio e/ou cério na proporção de 0,5 a 1% com potencial absorvidade na região do UV e/ou UV-Vis e eficientes na fotodegradação de poluentes. Os materiais foram obtidos por rota hidrotermal e avaliados quanto suas propriedades estruturais (FTIR, Raman, BET, DRX, TGA e XPS), morfológicas (SEM) e ópticas (DRS no UV-Vis). Os materiais foram obtidos na fase Ortorrômbica ou mistura entre Ortorrômbica e Monoclínica e a quantidade do dopante afetou a energia de gap, diminuindo de 2,97 eV para 2,01 eV em pH=1 e aumentando de 1,78 eV para 2,77 eV em pH=3. Os Nb_2O_5 contendo Ce e Ti se mostraram aptos a degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila e do fármaco ibuprofeno. Nos testes fotocatalíticos, todos os materiais foram capazes de degradar todos os poluentes, sendo o material dopado com 0,8% em pH=1 o mais promissor para o corante e o 0,5% para o fármaco.

Palavras-chave: Dopagem. Semicondutores. Bandgap. Nanomaterias. Fotocatalise. Poluentes orgânicos.

ABSTRACT

MENEZES, B. A. T. *Improvement and evaluation of the electronic structure of cerium and titanium doped niobium oxides for photocatalysis*. 2022. 219 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The application of semiconductors in the degradation of organic pollutants in aqueous media has been evaluated due to their ability to interact with UV radiation and with these compounds through heterogeneous photocatalysis. This thesis proposes alternatives to increase efficiency in photocatalysis, highlighting processes of inclusion of elements that can generate surface defects, avoiding high recombination rates and altering the gap energy of the crystalline network of niobium oxides (Nb_2O_5). Elements such as cerium and titanium can have excellent optoelectronic properties. We sought to obtain new Nb_2O_5 nanostructured materials synthesized at pH= 1 and 3, loaded with titanium and/or cerium in the proportion of 0.5 to 1% with potential absorptivity in the UV and/or UV-Vis region and efficient in the photodegradation of pollutants. The materials were obtained by hydrothermal route and evaluated for their structural (FTIR, Raman, BET, DRX, TGA and XPS), morphological (SEM) and optical (DRS in UV-Vis) properties. The materials were obtained in the Orthorhombic phase or mixture between Orthorhombic and Monoclinic and the amount of dopant affected the gap energy, decreasing from 2.97 eV to 2.01 eV at pH=1 and increasing from 1.78 eV to 2.77 eV at pH=3. The Nb_2O_5 containing Ce and Ti were able to photocatalytic degradation of the methyl orange dye and the drug ibuprofen. In the photocatalytic tests, all materials were able to degrade all pollutants, with the material doped with 0.8% at pH=1 being the most promising for the dye and 0.5% for the drug.

Keywords: Doping. Semiconductors. Bandgap. Nanomaterials. Photocatalysis. Organic pollutants.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Izabel Cristina *in memorian*, que foi a pessoa que mais acreditou em mim, que comemorava todas as minhas conquistas, renunciando muitas coisas para que seu filho pudesse ter uma educação de qualidade.

Aos meus avós maternos *in memorian*, por terem sido pessoas exemplares para seus netos, agradeço por todo amor e carinho que puderam oferecer.

A minha orientadora Juliana, por me aceitar como aluno, entender minhas demandas, apesar de não ser um aluno perfeito, teve muita paciência para me ensinar.

A minha namorada Lídia Félix, por toda companhia, carinho, incentivo, amor e paciência por entender todo esse processo, te amo.

Aos meus professores da faculdade, Gabriela Salomão, Guilherme Vilela, Lívia Tenório, Maria Celiana e André Von Held, que conseguiram mostrar para um jovem aluno de graduação a importância de sempre continuar buscando aprender mais.

As minhas amigas da faculdade, Cíntia de Cássia, Sheila de Araújo e Taís Cristina por me ajudarem e incentivarem por tanto tempo.

Ao meu ex-aluno, Lúcio Lobato, por todo incentivo e por acreditar em mim, e que hoje segue seu caminho indo para o mestrado em química.

Aos meus colegas professores do Colégio Força Máxima, em especial a Camila Campelo, Maicon Roque, Paula Rocha, Robertson Almeida, Wanderson Peres, Amanda Marinho, Guilherme Barreto, Vicente Filho, Thallys Reis, Lorena Marques e Fabrício Rodrigues, que mesmo indiretamente, buscam sempre me ajudar, e torcem para meu crescimento acadêmico.

Aos meus amigos do laboratório, Daniel Esteves, Renan Couto e Marcelo, por toda ajuda, companhias e dedicação no laboratório.

Aos meus amigos de infância, Diego de Freitas, Lucas Denardi, Edson Costa e Raphael Meneleu, por todas as vezes que entenderam o fato de eu renunciar a vida social algumas vezes para me dedicar aos estudos.

A professora Angela, por disponibilizar seu tempo para as análises de DRS e ASAP.

Ao professor Marcos Colaço, pelos refinamentos de DRX.

Ao professor Koiti Araki e o laboratório de Química Supramolecular da USP pelas análises de Raman.

Ao professor Hugo Oliveira, da UFF, pelas análises de XPS.

A sua Excelência, Luiz Inácio Lula da Silva, Dilma Vana Rousseff e Fernando Haddad, que por meio de políticas públicas em seus governos permitiram a ascensão social de um jovem morador do segundo distrito da cidade de Duque de Caxias.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo apoio ao PPGQ-UERJ - Código de Financiamento 001.

A todos os funcionários da UERJ e do Instituto de Química.

A UERJ, por toda oportunidade de crescimento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Esquema representativo da partícula de um semicondutor e sua atuação na fotocatalise.....	28
Figura 2-	Posições das bandas de condução e valência e valores de bandgap para alguns semicondutores.....	29
Figura 3-	Espectro de emissão da radiação proveniente do sol na terra.....	31
Figura 4-	Ilustração das emissões de raios ultravioletas provenientes do sol.....	32
Figura 5-	Publicação sobre Nb ₂ O ₅ e sobre sua aplicação em fotocatalise ao longo dos anos.....	33
Figura 6-	Estrutura monoclinica da fase H-Nb ₂ O.....	35
Figura 7-	Estruturas cristalinas dos TiO ₂	38
Figura 8-	Estrutura do óxido de cério(III) e do óxido de cério(IV).....	39
Figura 9-	Espectro de absorção da solução de alaranjado de metila 2x10 ⁻² mol.L ⁻¹ em diferentes pH.....	44
Figura 10-	Estrutura do alaranjado de metila.....	44
Figura 11-	Lançamentos de fármacos no meio ambiente.....	45
Figura 12-	Estrutura do	46

	ibuprofeno.....	
Figura 13-	Reatores de Teflon® com carcaça de aço inox para sínteses solvotermais.....	50
Figura 14-	Sistema para realização dos testes fotocatalíticos.	52
Figura 15-	Espectro de UV-VIS de degradação do Alaranjado de Metila e Ibuprofeno.....	53
Figura 16-	Espectro de infravermelho dos óxidos de nióbios sem calcinação.....	58
Figura 17-	Espectro de infravermelho do precursor do nióbio.....	58
Figura 18 -	Análise termogravimétrica do Nb ₂ O ₅ sintetizado em pH=1....	59
Figura 19-	Espectro de infravermelho dos óxidos de nióbios após calcinação.....	60
Figura 20-	Difratograma de Raios X dos Nb ₂ O ₅ em diferentes temperaturas.	61
Figura 21-	Difratograma de Raios X dos Nb ₂ O ₅ em diferentes pH.....	62
Figura 22-	Difratograma de Raios X dos Nb ₂ O ₅ dopados com Ce em pH=1.....	63
Figura 23-	Difratograma de Raios X dos Nb ₂ O ₅ dopados com Ti em pH=1.....	64
Figura 24-	Difratograma de Raios X dos Nb ₂ O ₅ dopados com Ce em pH=3.....	65
Figura 25-	Difratograma de Raios X dos Nb ₂ O ₅ dopados com Ti em	

	pH=3.....	65
Figura 26-	Refinamento do DRX: a) Nb_2O_5 , b) $Nb_2O_5:Ti(0,5\%)$, c) $Nb_2O_5:Ti(0,8\%)$, d) $Nb_2O_5:Ti(1\%)$, e) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%):Ti(0,5\%)$, f) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%)$, g) $Nb_2O_5:Ce(0,8\%)$, h) $Nb_2O_5:Ce(1\%)$ em	67
	pH=1.....	
Figura 27-	Tamanho de cristalito <i>versus</i> % de Ce e Ti em pH = 1.....	71
Figura 28-	Refinamento do DRX: a) Nb_2O_5 , b) $Nb_2O_5:Ti(0,5\%)$, c) $Nb_2O_5:Ti(0,8\%)$, d) $Nb_2O_5:Ti(1\%)$, e) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%):Ti(0,5\%)$, f) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%)$, g) $Nb_2O_5:Ce(0,8\%)$, h) $Nb_2O_5:Ce(1\%)$ em	72
	pH=3.....	
Figura 29-	Tamanho de cristalito <i>versus</i> % de Ce e Ti em pH = 3.....	76
Figura 30-	Espectro Raman dos óxidos de nióbio sintetizados em diferentes pH.....	77
Figura 31-	Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério sintetizados em	78
	pH=1.....	
Figura 32-	Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério sintetizados em	79
	pH=3.....	
Figura 33-	Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com titânio sintetizados em	80
	pH=1.....	
Figura 34-	Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com titânio sintetizados em	81
	pH=3.....	

Figura 35-	Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio sintetizados em pH=1.....	82
Figura 36-	Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio sintetizados em pH=3.....	83
Figura 37-	Imagens de MEV: a) Nb_2O_5 , b) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%)$, c) $Nb_2O_5:Ce(0,8\%)$, d) $Nb_2O_5:Ce(1\%)$, e) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%):Ti(0,5\%)$, f) $Nb_2O_5:Ti(0,5\%)$, g) $Nb_2O_5:Ti(0,8\%)$, h) $Nb_2O_5:Ti(1\%)$ em pH=1.....	85
Figura 38-	Imagens de MEV : a) Nb_2O_5 , b) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%)$, c) $Nb_2O_5:Ce(0,8\%)$, d) $Nb_2O_5:Ce(1\%)$, e) $Nb_2O_5:Ce(0,5\%):Ti(0,5\%)$, f) $Nb_2O_5:Ti(0,5\%)$, g) $Nb_2O_5:Ti(0,8\%)$, h) $Nb_2O_5:Ti(1\%)$ em pH=3.....	87
Figura 39-	Espectro do EDS dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=1.....	89
Figura 40-	Espectro do EDS dos óxidos de Nióbio dopados com Cério em pH=3.....	90
Figura 41-	Espectro do EDS dos óxidos de Nióbio dopados com Titânio em pH=1.....	92
Figura 42-	Espectro do EDS dos óxidos de Nióbio dopados com Titânio em pH=3.....	93
Figura 43-	Espectro do EDS dos óxidos de Nióbio dopados com Cério e Titânio em pH=1 e	95

	pH=3.....	
Figura 44-	Figura 45: Espectros de XPS dos materiais dopados com: a) Cério b) Titânio.....	97
Figura 45-	Deconvolução das curvas dos espectros de XPS dos materiais dopados com: a) Cério b) Titânio.....	98
Figura 46-	Deconvolução das curvas referente ao Nb dos espectros de XPS dos materiais dopados com: a) Cério b) Titânio.....	100
Figura 47-	Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio puro.....	103
Figura 48-	Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=1.....	104
Figura 49-	Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=1.....	105
Figura 50-	Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=3.....	106
Figura 51-	Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=3.....	107
Figura 52-	Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio em pH=1 e pH=3.....	108
Figura 53-	Gráfico do Nb ₂ O ₅ convertido para o cálculo da energia de gap.....	110
Figura 54-	Perfil cinético da relação C/C ₀ de todos os materiais em	

	pH=1.....	114
Figura 55-	Perfil cinético da relação C/C ₀ de todos os materiais em pH=3.....	116
Figura 56-	Curvas cinéticas dos óxidos em pH 1. a) Nb ₂ O ₅ , b) Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%), c) Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%), d) Nb ₂ O ₅ :Ce(1%), e) Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%), f) Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%), g) Nb ₂ O ₅ :Ti(1%), h) Nb ₂ O ₅ :TiCe(0,5%).....	118
Figura 57-	Curvas cinéticas dos óxidos em pH 3. a) Nb ₂ O ₅ , b) Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%), c) Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%), d) Nb ₂ O ₅ :Ce(1%), e) Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%), f) Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%), g) Nb ₂ O ₅ :Ti(1%), h) Nb ₂ O ₅ :TiCe(0,5%).....	119
Figura 58-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ em pH=1.....	122
Figura 59-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ dopado com 1% de Cério em pH=1.....	123
Figura 60-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ dopado com 0,8% de Cério em pH=1.....	124
Figura 61-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ dopado com 0,5% de Cério em pH=1.....	125
Figura 62-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ dopado com 1% de Titânio em pH=1.....	126
Figura 63-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ dopado com 0,8% de Titânio em pH=1.....	127
Figura 64-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ dopado com 0,5% de Titânio em pH=1.....	128
Figura 65-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb ₂ O ₅ dopado com 0,5% de Titânio e 0,5% de Cério em	129

	pH=1.....	
Figura 66-	Perfil cinético da relação C/C_0 de todos os materiais em pH=1.....	130
Figura 67-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 em pH=3.....	131
Figura 68-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 1% de Cério em pH=3.....	132
Figura 69-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Cério em pH=3.....	133
Figura 70-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5% de Cério em pH=3.....	134
Figura 71-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 1% de Titânio em pH=3.....	135
Figura 72-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Titânio em pH=3.....	136
Figura 73-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5% de Titânio em pH=3.....	137
Figura 74-	Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5% de Titânio e 0,5% de Cério em pH=3.....	138
Figura 75-	Perfil cinético da relação C/C_0 de todos os materiais em pH=3.....	139
Figura 76-	Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb_2O_5 em pH=1.....	140
Figura 77-	Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Cério em pH=1.....	141
Figura 78-	Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb_2O_5	

	dopado com 0,8% de Cério em	142
	pH=3.....	
Figura 79-	Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb ₂ O ₅	
	dopado com 0,8% de Titânio em	143
	pH=1.....	
Figura 80-	Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb ₂ O ₅	
	dopado com 0,8% de Titânio em	144
	pH=3.....	
Figura 81-	Fotocatálise do Alaranjado de Metila com Nb ₂ O ₅ pH=3 na	
	lâmpada Visível.....	145
Figura 82-	Fotocatálise do Alaranjado de Metila em pH=7 com Nb ₂ O ₅	
	pH=3.....	146
Figura 83-	Ciclo 1 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o	
	Nb ₂ O ₅ pH=3.....	147
Figura 84-	Ciclo 2 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o	
	Nb ₂ O ₅ pH=3.....	147
Figura 85-	Ciclo 3 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o	
	Nb ₂ O ₅ pH=3.....	148
Figura 86-	Ciclo 4 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o	
	Nb ₂ O ₅ pH=3.....	148
Figura 87-	Ciclo 5 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o	
	Nb ₂ O ₅ pH=3.....	149
Figura 88-	Perfil cinético da relação C/C ₀ de todos os ciclos do	
	material de Nb ₂ O ₅ em	149
	pH=3.....	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Sistemas típicos de POAs.....	de 26
Tabela 2-	Vantagens e desvantagens dos processos químicos de remoção de corantes.....	41
Tabela 3-	Vantagens e desvantagens dos processos biológicos de remoção de corantes.....	42
Tabela 4-	Vantagens e desvantagens dos processos Físicos de remoção de corantes.....	43
Tabela 5-	Reagentes.....	48
Tabela 6-	Relação entre o Nióbio e os dopantes nos óxidos.....	51
Tabela 7-	Valores de bandas referentes ao FTIR do oxalato de nióbio e amônio.....	57
Tabela 8-	Parâmetros de rede e volume da célula calculados através do refinamento em pH=1.....	69
Tabela 9-	Cálculo do tamanho de cristalito obtidos após o refinamento em pH=1.....	70
Tabela 10-	Quantidade de cada fase em % em pH=1.....	70
Tabela 11-	Parâmetros de rede e volume da célula calculados através do refinamento em pH=3.....	74
Tabela 12-	Cálculo do tamanho de cristalido obtidos após o refinamento em pH=3.....	75

Tabela 13-	Quantidade de cada fase em % em pH=3.....	75
Tabela 14-	Bandas referente ao modo vibracional do Nb ₂ O ₅ ortorrômbico e monoclinico.....	77
Tabela 15-	Porcentagem em mol dos elementos obtidas por EDS dos óxidos de nióbio dopados com Cério.....	91
Tabela 16-	Porcentagem em mol dos elementos obtidas por EDS dos óxidos de nióbio dopados com Titânio.....	94
Tabela 17-	Porcentagem em mol dos elementos obtidas por EDS dos óxidos de nióbio dopados com Cério e Titânio.....	96
Tabela 18-	Valores de área superficial BET e diâmetro médio de poro BJH dos óxidos em pH=1.....	102
Tabela 19-	Valores de área superficial BET e diâmetro médio de poro BJH dos óxidos em pH=3.....	104
Tabela 20-	Valores de bandgap dos óxidos de nióbio.....	110
Tabela 21-	Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=1.....	111
Tabela 22-	Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=1.....	111
Tabela 23-	Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=3.....	111
Tabela 24-	Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=3.....	112

Tabela 25-	Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio em pH=1 e pH=3.....	112
Tabela 26-	Estudo cinético completo dos materiais em pH=1 e 3.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIM	Alaranjado de Metila
BC	Banda de condução
BET	Análise de área específica por isoterma de Brunauer, Emmett e Teller
BV	Banda de valência
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
E _g	Energia de <i>band gap</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IR ou IV	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	22
1	OBJETIVOS.....	23
1.1	Objetivo Gerais.....	23
1.2	Objetivo Específico.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Processos Oxidativos Avançados.....	25
2.1.1	<u>Fotocatálise</u> <u>Heterogênea</u>	27
2.2	RADIAÇÃO SOLAR E UV.....	30
2.3	Óxidos de Nióbio.....	33
2.4	Inclusão de dopantes na estrutura dos óxidos.....	36
2.5	POLUENTES ORGÂNICOS.....	39
2.5.1	<u>Corantes</u>	39
2.5.2	<u>Fármacos</u>	45
3	METODOLOGIA.....	47
3.1	Reagentes.....	47
3.2	Materiais e Equipamentos.....	49
3.3	Parte Experimental.....	49
3.3.1	<u>Síntese dos óxidos de nióbio</u>	49

3.3.2	<u>Síntese dos óxidos de nióbio dopados.....</u>	50
3.3.3	<u>Estudo Fotocatalítico da degradação do alaranjado de metila e do ibuprofeno.....</u>	51
3.4	Métodos de Caracterização.....	53
3.4.1	<u>Espectroscopia de Absorção no UV-Vis (UV-Vis).....</u>	53
3.4.2	<u>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman.....</u>	53
3.4.3	<u>Difratometria de Raios X (DRX).....</u>	54
3.4.4	<u>Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....</u>	54
3.4.5	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....</u>	55
3.4.6	<u>Análise Termogravimétrica (TGA).....</u>	55
3.4.7	<u>Análise de Área Superficial (BET).....</u>	55
3.4.8	<u>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....</u>	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1	Avaliação dos materiais obtidos por espectroscopia vibracional.....	57
4.2	Difratometria de Raios X.....	60
4.3	Espectroscopia Raman.....	76
4.4	Microscopia eletrônica de varredura e análise por Espectroscopia por dispersão de Raios X.....	84

4.5	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X.....	97
4.6	Análise de área superficial.....	101
4.7	Análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	103
4.8	Testes fotocatalíticos.....	112
4.8.1	<u>Teste fotocatalítico do corante alaranjado de metila.....</u>	113
4.8.2	<u>Cinética de Reação para o descoramento do Alaranjado de Metila</u>	116
4.8.3	<u>Teste fotocatalítico do fármaco ibuprofeno.....</u>	121
4.8.4	<u>Variações de parâmetros para a fotocatalise do Alaranjado de Metila Fotocatálise com alteração da massa do fotocatalisador....</u>	139
4.8.5	<u>Fotocatálise com lâmpada com radiação na região do visível.....</u>	145
4.8.6	<u>Fotocatálise com mudança do pH do Alaranjado de Metila.....</u>	146
4.8.7	<u>Reciclo do material para a fotocatalise do Alaranjado de Metila....</u>	146
	CONCLUSÃO.....	150
	REFERÊNCIAS.....	152
	APÊNDICE A: Refinamento dos difratogramas de raios X.....	162
	APÊNDICE B: Imagens de mev.....	170
	APÊNDICE C: Espectros de xps dos materiais dopados com cério e titânio em ph=1.....	186
	APÊNDICE D: Isotermas de absorção dos materiais.....	191

APÊNDICE E: Gráficos convertidos para o cálculo da energia de gap.....	194
APÊNDICE F: Espectros do UV-VIS de degradação e estudos cinéticos.....	211

INTRODUÇÃO

Os efeitos malignos dos efluentes industriais tóxicos no meio ambiente têm aumentado consideravelmente nas últimas décadas e vêm se tornando alvo de preocupação constante tanto dos órgãos governamentais como da população civil. Maior atenção tem sido empregada à contaminação das águas, devido à sua importância no controle da vida na Terra e por 70% de sua superfície ser constituída por água (AGASTI *et al.*, 2022).

Os efluentes gerados são, geralmente, formados por compostos tóxicos resistentes aos tratamentos convencionais. Observa-se, atualmente, a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes, além de serem economicamente viáveis e altamente eficientes. A fotocatalise heterogênea surge como uma boa alternativa na remediação dos males causados pelos efluentes, estudos recentes mostram a aplicação do processo na descontaminação ambiental por meio da degradação oxidativa de poluentes (YASMINA *et al.*, 2014).

Ressalta-se ainda a possibilidade de empregar a energia solar, uma fonte energética inesgotável, essencial para desenvolvimento e existência da vida na Terra, além de sua importância em diversos e essenciais processos bioquímicos. Atualmente a energia solar destaca-se, também, dentre as chamadas fontes alternativas ou renováveis de energia, destaca-se ainda na área de fotocatalise heterogênea, em especial na descontaminação dos recursos hídricos. Portanto, estudar materiais que absorvam a energia solar é de grande interesse para o desenvolvimento tecnológico e manutenção da vida.

Semicondutores como mediadores eficientes e promissores em fotocatalise são bem conhecidos e documentados nos meios científicos, especialmente quando empregados na descontaminação ambiental, por meio da conversão de espécies poluentes em espécies menos agressivas ao meio ambiente (CO₂, água, sais inorgânicos) (MOREIRA *et al.*, 2020), e também como dispositivos de conversão da energia solar, por exemplo, na quebra fotocatalítica da água para geração de hidrogênio como fonte de energia limpa (FONSECA DE LIMA *et al.*, 2015).

A aplicação de catalisadores à base de nióbio pode ser uma boa alternativa para a fotodegradação de contaminantes. As vantagens do emprego do nióbio vão além de suas excelentes propriedades ópticas e morfológicas que serão discutidas

nos próximos itens. O Brasil destaca-se como detentor de mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, maior produtor e exportador (ÜCKER *et al.*, 2022). O Ministério de Minas e Energia do Brasil recomenda ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país (BRUZIQUESI *et al.*, 2019).

A qualidade da superfície, a presença de defeitos, o uso de dopantes, assim como o processamento utilizado têm forte influência no desempenho dos catalisadores. O controle da microestrutura, bem como o entendimento do efeito de dopantes e o estabelecimento de uma correlação entre esses dois parâmetros é um campo de fundamental importância para a química de materiais (WEBER *et al.*, 2000). Baseado nos fatores citados, torna-se interesse o desenvolvimento e aperfeiçoamento de óxidos de nióbio nanoestruturados e dopados para (foto)catálise.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivos Gerais

Síntese, aperfeiçoamento e caracterização de óxidos de nióbio dopados com titânio e cério, com potencial aplicação ambiental para degradação de poluentes. Buscou-se a obtenção de sistemas com morfologia e composição finamente controladas que apresentem energia de gap adequada para atuação na fotocatalise por aproveitamento de luz solar, com avaliação das relações entre as características estruturais observadas e as propriedades ópticas e eletrônicas dos sólidos.

1.2. Objetivos Específico

- Sintetizar nanopartículas de óxidos de nióbio puros e dopados com cério e/ou titânio através do método solvotermal;
- Avaliar o efeito do pH na obtenção de nanomateriais com morfologia adequada.

- Caracterizar os materiais quanto suas propriedades estruturais (FTIR, Raman, DRX, BET, XPS e TGA), morfológicas (MEV) e ópticas (DRS no UV-Vis);
- Estudar a viabilidade fotocatalítica através da avaliação da degradação do alaranjado de metila (corante) e ibuprofeno (fármaco) quando submetidos à radiação UV e na presença dos materiais preparados.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Processos Oxidativos Avançados

Os danos causados pelos poluentes orgânicos têm aumentado a busca por processos de alta eficiência e baixo custo que possam tratar grandes volumes de efluentes. Tratamentos biológicos e químicos, como os de precipitação e incineração, vêm sendo empregado em sistemas de depuração, no entanto apresentam limitações quanto à eficiência, além da possibilidade de formação de produtos mais tóxicos que o próprio efluente (SARAVANAN *et al.*, 2022).

Dentre as novas tecnologias de descontaminação ambiental, os processos oxidativos avançados (POA) se destacam como excelente alternativa, sendo extremamente úteis no caso de substâncias resistentes a tecnologias convencionais (GHOSH; BHOWMICK, 2022). Os POAs têm como principal característica, à base de processos físico-químicos transformar os contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através da geração, principalmente, de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$). Estas espécies são altamente oxidantes ($E^\circ = +2,8 \text{ V}$), o que permite uma degradação rápida e indiscriminada de uma variedade de compostos orgânicos levando à formação de moléculas menores ou alcançando a mineralização, transformando em CO_2 e H_2O (LI; ZHANG, 2009).

Os radicais hidroxilas podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio e peróxido de hidrogênio, semicondutores como TiO_2 e CeO_2 e/ou por radiação ultravioleta. Os processos realizados na presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, enquanto os demais são denominados homogêneos. Portanto os POAs podem ser divididos conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Sistemas típicos de POAs.

POA	Condição	Observação
Fotocatálise	Semicondutor/luz Semicondutor: TiO ₂ , CeO ₂ , ZnO, Nb ₂ O ₅ , etc.	- Natureza heterogênea; - Possibilidade de reutilização do fotocatalisador; - Ampla faixa de pH; - Possibilidade de aplicar energia solar como fonte de luz
Foto-Fenton	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV	- Energia meno intensiva; - Requer condições de pH ácido baixo (3-5) - Lamas residuais - O pH influencia significativamente
Foto-Ozonolise	O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	- Interessante como método de oxidação único ou etapa de pré-oxidação e / ou desinfecção antes de outros tratamentos;(SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018) - pH, ozônio e temperatura de ozônio afetaram a conversão e mineralização
Oxidação foto-fletroquímica	e ⁻ /TiO ₂ /UV e ⁻ /Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV	- Espécies reativas geradas pela eletricidade - Sem resíduos secundários - A eficácia é controlada pela superfície do eletrodo.
Foto-Sonólise	O ₃ /UV/Ultrassom	- Potência e frequência do ultrassom afetam o processo

Fonte: adaptado de MENEZES *et al.*, 2020

Neste trabalho serão abordados processos de oxidação envolvendo semicondutores e radiação UV. Portanto, a fotocatalise heterogênea e o comportamento de diversos semicondutores são de grande interesse.

2.1.1 Fotocatalise Heterogênea

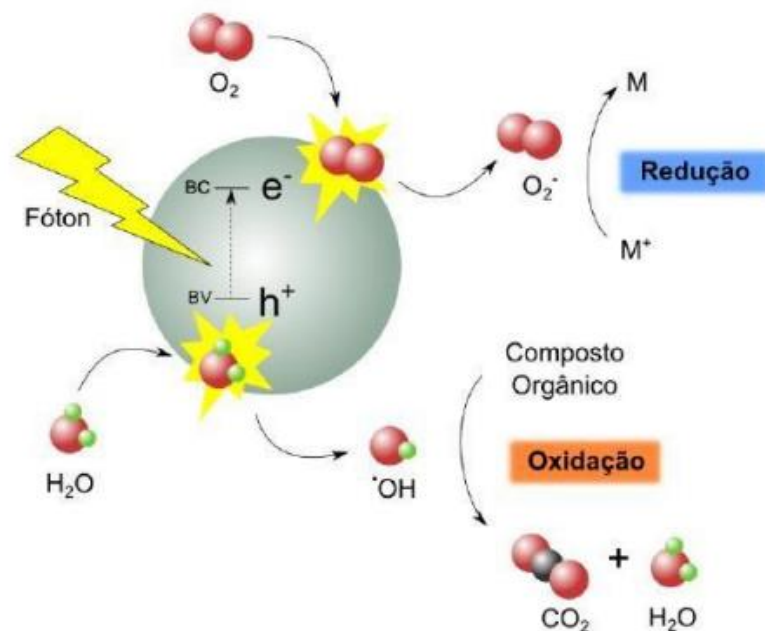
A fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de 70 com pesquisas envolvendo células fotoeletroquímicas para produção de combustíveis através da transformação da energia solar em química. Quanto ao uso da fotocatalise heterogênea para a degradação de poluentes, destacam-se trabalhos sobre a degradação de clorofórmio e tricloroetileno por TiO_2/UV (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; NOGUEIRA, 1998).

A fotocatalise se contextualiza num amplo ambiente de desenvolvimento tecnológico, com aplicações que versam desde a degradação de substâncias orgânicas (KUWAHARA *et al.*, 2012), esterilização de utensílios hospitalares como agente anti-bactericida (MANESS *et al.*, 1999), e na terapia fotodinâmica (SAKAI *et al.*, 1995) até processos de conversão de energia e células solares (STATHATOS; CHEN; DIONYSIOU, 2008) e a combustível (MOHAMMADI; JAHANSHAH; RAHIMPOUR, 2013). Quanto a remediação de poluentes, a fotocatalise tem sido usado com bastante otimismo na degradação de materiais orgânicos, poluentes e a longo prazo deve substituir métodos tradicionais, uma de suas vantagens é evitar transferência de poluentes entre a fase aquosa e sólida, fazendo com que não se torne uma outra fonte de poluição.

A maioria das aplicações dos semicondutores envolve reações assistidas por luz UV-Vis, capaz de promover a criação de par elétron-buraco (e^-/h^+) que são separados e transportados para a superfície, onde participa de reações de transferência de carga, Figura 1. Este processo é limitado pela recombinação dos portadores de carga em dois sítios, na superfície ou no *bulk* da nanopartícula. Diminuindo os centros de recombinação a eficiência do processo aumenta e, conseqüentemente, a degradação de espécies do ambiente (LIAO; HUANG; WU, 2012). Além de apresentar um bandgap (E_g) adequado para que ocorra a criação do

par e^-/h^+ , um bom catalisador precisa ter elevada área específica, partículas na forma esférica sem conter poros, ser insolúvel em água (LI; ZHANG, 2009).

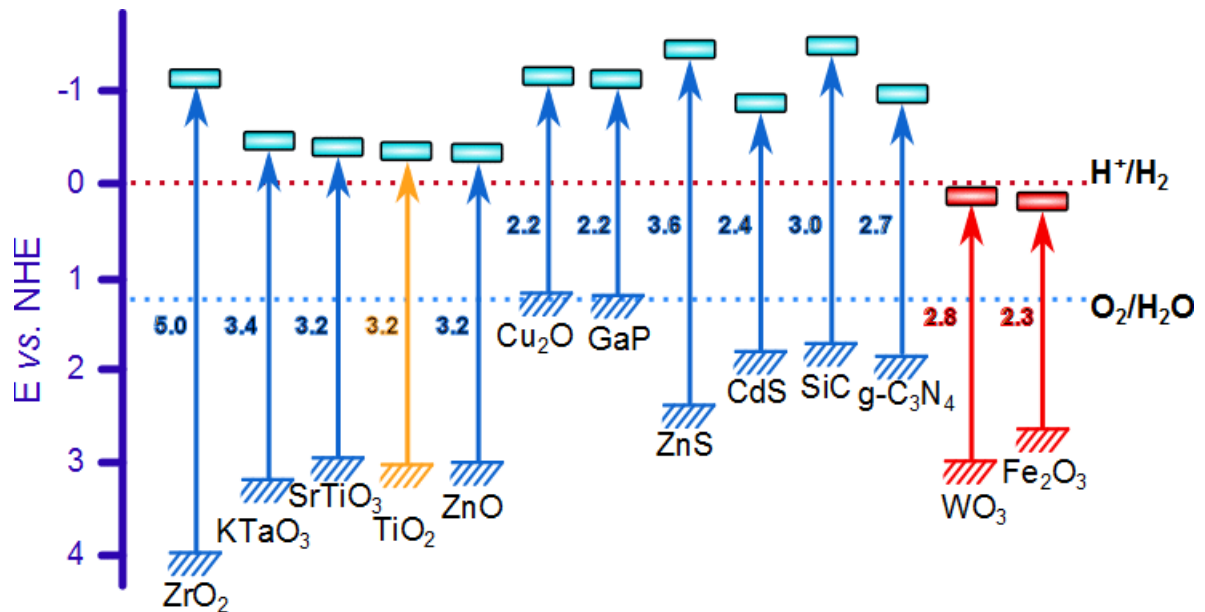
Figura 1: Esquema representativo da partícula de um semiconductor e sua atuação na fotocatalise.



Fonte: CHEBANENKO *et al.*, 2022

Diversos catalisadores são discutidos na literatura, dentre eles nota-se uma grande quantidade de trabalhos envolvendo TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnS , CdS e V_2O_5 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004) (LINCHO *et al.*, 2021) (KONG *et al.*, 2023). Sem dúvidas, o dióxido de titânio tem sido o fotocatalisador mais empregado na degradação de compostos orgânicos (KUWAHARA, Y *et al.*, 2014). Atualmente, pesquisas envolvendo a aplicação de semicondutores em processos de fotocatalise heterogênea têm sido desenvolvidas continuamente, como alternativas ao TiO_2 . Alguns óxidos de nióbio (Nb_xO_y) são semicondutores com valores de bandgap entre 3,1 a 4,0 eV (LOPES *et al.*, 2015), quando aliados a valores adequados de potencial redox para as bandas de valência e condução, tornam estes materiais potenciais candidatos para aplicações em fotocatalise heterogênea, Figura 2.

Figura 2: Posições das bandas de condução e valência e valores de bandgap para alguns semicondutores.



Fonte: CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017.

Fotocatalisadores de Nb e Fe foram sintetizados por RIBEIRO *et al.*, 2018 e a influência da temperatura de calcinação nas propriedades dos materiais foi avaliada. A partir do DRX constataram a presença de fases de óxido de nióbio e ferro, sendo o material calcinado a 500 °C e preparado em pH básico, aquele que apresentou melhor resultado para degradação do azul de metileno, alcançando 50% em 120 min de experimento.

SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2017 utilizou dois catalisadores, MgO e MgAl₂O₄ empregando acetato e citrato como ânions interlamelares, sendo o corante estudado o azul de metileno na radiação de luz visível, e os melhores resultados foram observados para os compostos que possuíam o acetato.

WANG *et al.*, 2016 utilizaram o método de coprecipitação na síntese de óxidos metálicos ternários de Ni, Fe e Cr, com razões de Fe/Cr diferentes para fotocatalise do corante azul de metileno. O catalisador de razão 2 apresentou uma taxa de 85% de degradação do corante.

2.2 Radiação Solar e UV

Aproximadamente 99,86% da massa do sistema solar é do Sol, ele exerce grande força de atração nos corpos existentes no sistema. O Sol é formado por gases, e não possui uma superfície bem definida, tendo em sua composição de 74% em massa de hidrogênio e 24% em massa de hélio (GÓMEZ *et al.*, 2018).

Por ser considerada uma das maiores fontes de energias renováveis, a energia eletromagnética proveniente do sol, se tornou uma grande alternativa na geração de energia no Brasil, um dos fatores que contribuem para isso é sua posição geográfica (CAMPOS; ALCANTARA, 2016).

Essa energia está associada à vida na Terra, e diretamente ligado aos processos químicos, físicos e biológicos. O impacto na atmosfera e no clima da Terra são relacionados com as variações de energias ao longo do tempo (GÓMEZ *et al.*, 2018).

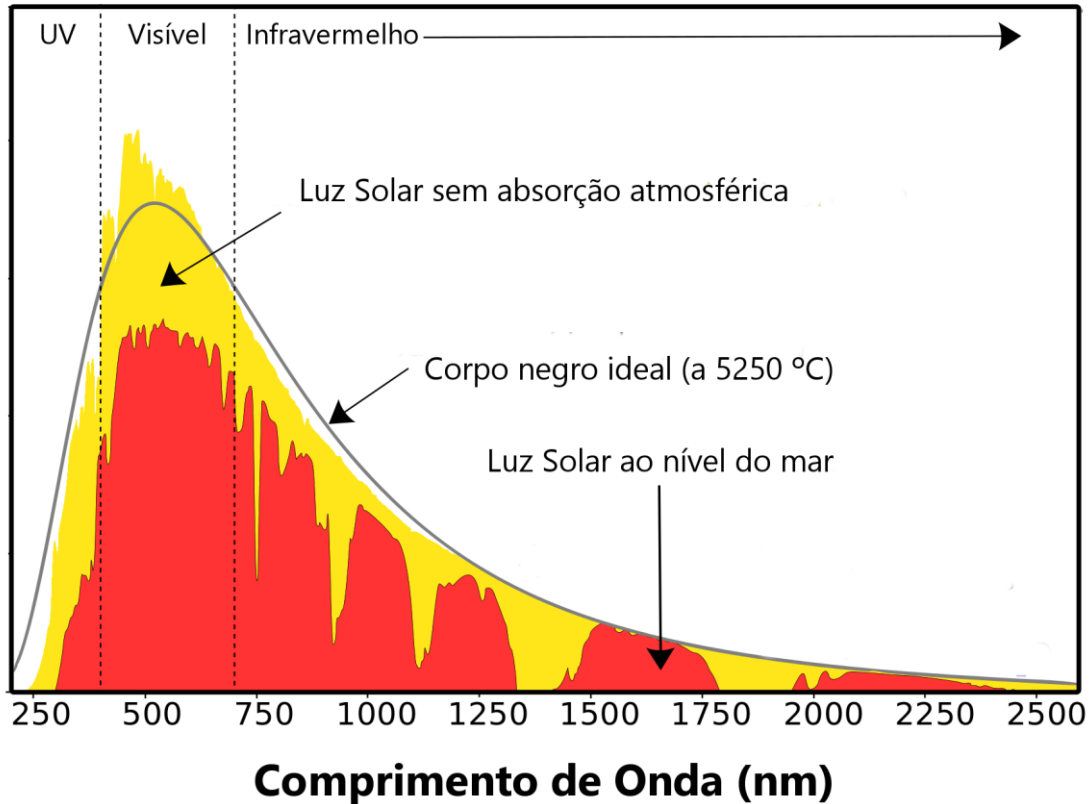
No espectro eletromagnético, a energia solar corresponde a toda região do ultravioleta (100-400 nm), visível (400-700 nm) e infravermelho (>700 nm). Na Figura 4 é representado o espectro da radiação solar, onde mostra que apenas uma parte da radiação chega à superfície da Terra.

Quando se compara a outros países, o Brasil fica localizado em uma zona intertropical, tendo a vantagem de receber altos índices de radiação solar durante todo o ano, no estado de Santa Catarina ocorre a menor incidência de radiação solar, e ainda sim apresenta uma radiação quatro vezes maior ao comparado a Alemanha, país líder em aproveitamento de energia solar (DANIEL *et al.*, 2016).

As regiões Sul e Sudeste apresentam a maior quantidade de energia elétrica, e a energia solar apresenta dez mil vezes a quantidade de energia elétrica consumida no Brasil (DANIEL *et al.*, 2016).

Figura 3: Espectro de emissão da radiação proveniente do sol na terra.

Espectro de radiação Solar (na Terra)



Fonte: Adaptado de DORNELLES *et al.*, 2011

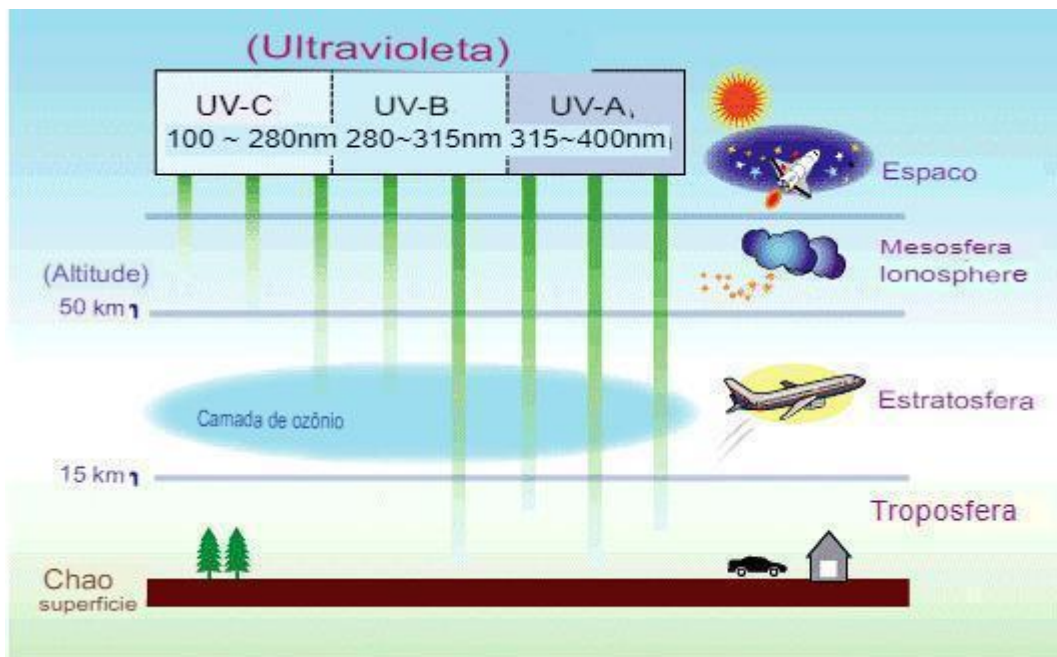
Usualmente os fotocatalisadores são ativados pela radiação UV devido seus bandgaps ($E_g > 3,0$ eV). A radiação ultravioleta é considerada uma radiação não ionizante que no espectro eletromagnético fica entre os raios X e a radiação visível, ela pode ser classificada em UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm) de acordo com o comitê internacional da iluminação conhecido como CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) e como observado na Figura 4.

O UV-C é utilizado como agente bactericida, para tratamento de água e ar; é considerado ultravioleta de vácuo, que se deve a necessidade de retirar todo O_2 e O_3 atmosférico para não absorver tal radiação. Estes filtram a radiação UV-C fazendo com que ela não consiga atingir a superfície terrestre. (Rafaela de Almeida *et al.* (2022)). O UV-B é bastante prejudicial à saúde, e a longo prazo é o principal causador de câncer, enquanto o UV-A é importante na síntese de vitamina D e

representa cerca de 95% de toda radiação ultravioleta que chega na superfície da Terra, é a principal responsável pelas queimaduras de pele por exposição em excesso (ZAYAT; GARCIA-PAREJO; LEVY, 2007).

Na prática para aproveitar o espectro ultravioleta são necessárias fontes disponíveis comercialmente, como lâmpada de deutério, xenônio e vapor de mercúrio (OLIVEIRA, 2014). A geração de radiação UV, emitida por lâmpadas, são classificadas e caracterizadas como baixa pressão que emitem comprimento de onda entre 185 254 nm, e média pressão que emitem comprimento de onda entre 180 e 400 nm.

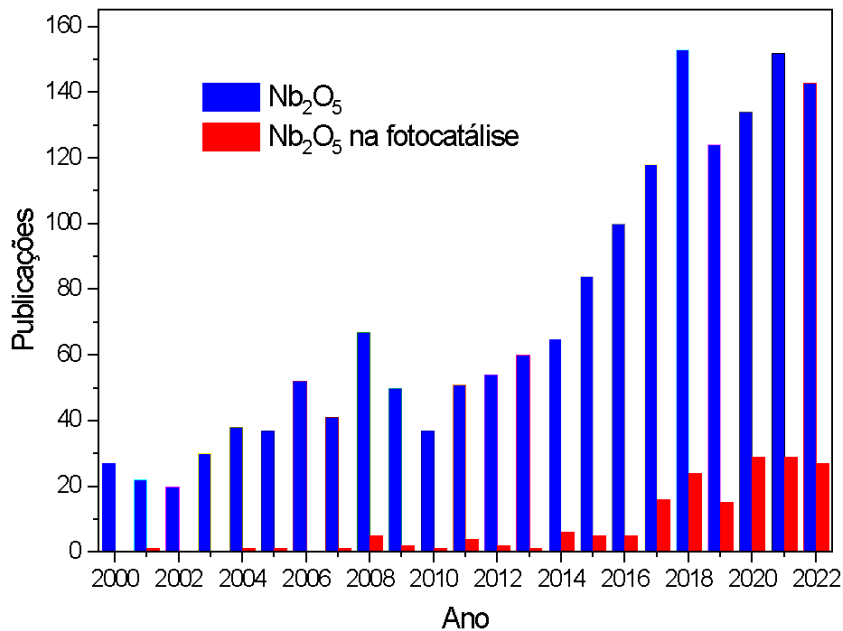
Figura 4: Ilustração das emissões de raios ultravioletas provenientes do sol



Fonte: Center for Global Environmental Research, National Institute for Environmental Studies Japan., 2019

Catalisadores à base de nióbio, com propriedades fotocatalíticas começaram a ser desenvolvidos, tendo poucos estudos sobre sua aplicação em fotocatalise como pode ser visto na Figura 5 (DI PAOLA *et al.*, 2012). Testes foram realizados por (PRADO *et al.*, 2008) na fotocatalise de corante e indicaram um aumento na atividade fotocatalítica com aumento da quantidade de fotocatalisador.

Figura 5: Publicação sobre Nb_2O_5 e sobre sua aplicação em fotocatalise ao longo dos anos.



Legenda: palavras de buscas – Nb_2O_5 e Nb_2O_5 photocatalysis. Science direct no dia 15 de agosto de 2022.

Fonte: SCIENCE DIRECT, 2022

2.3 Óxidos de Nióbio

Materiais contendo nióbio ganharam destaque nas últimas décadas. Óxidos de nióbio constituem um grupo de materiais altamente versáteis, pois podem fornecer propriedades interessantes e diferentes, especialmente em aplicações tecnológicas como capacitores sólidos, dispositivos fotocrômicos, células solares e não obstante, na descontaminação por (foto)catálise (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Em 1801, o químico inglês Charles Hatchett descobriu uma amostra de minério extraído na região americana da Nova Inglaterra e deu-lhe o nome de colúmbio. Em 1844, o alemão Heirich rose distinguiu no colúmbio dois elementos

distintos e chamou-os de tântalo e nióbio (WISNIAK, 2015). O mineral de nióbio é muito abundante no Brasil, especialmente em Minas Gerais, onde se localiza a maior reserva mundial.

Sua ocorrência natural e sua abundância relativamente elevada na crosta terrestre ($\sim 20 \text{ mg.Kg}^{-1}$) propiciam o seu uso como material de baixo custo. O nióbio produzido em Araxá – MG é equivalente a 75% de toda produção mundial. Sua produção anual é de 70 mil toneladas da liga de ferronióbio (LIMA *et al.*, 2022).

A partir da década de 90 os materiais contendo nióbio ganharam espaço nas pesquisas em catálise heterogênea, após a publicação de trabalhos que demonstraram um aumento considerável da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores tradicionais quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a eles (LOPES *et al.*, 2015).

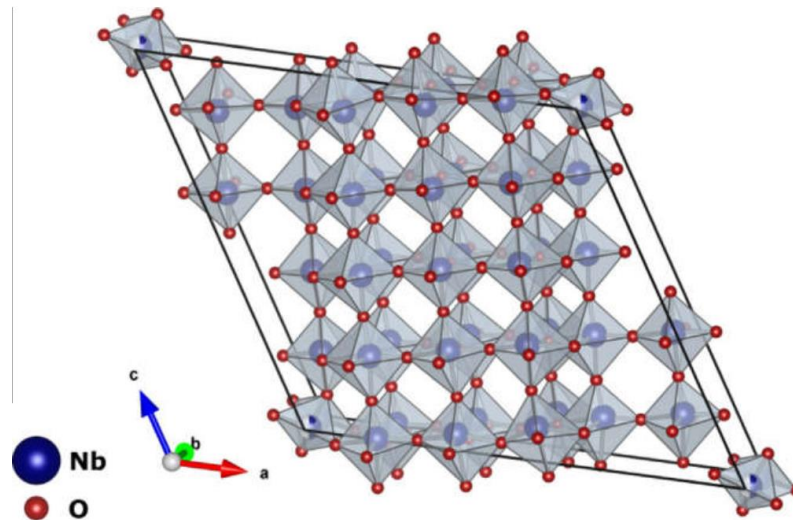
Nos óxidos de nióbio, o Nb pode ser encontrado em estados de oxidação +2 (NbO), +4 (NbO₂) e +5 (Nb₂O₅). Os sistemas de óxidos de nióbio são complexos e geralmente podem apresentar misturas de estados de oxidação, tal complexidade pode ser relacionada à existência de muitas fases estequiométricas e não-estequiométricas, muitas das quais apresentam vários polimorfos, sendo alguns metaestáveis. A síntese de fases puras se torna o principal desafio ao trabalhar com sistemas Nb-O (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Dentre os possíveis óxidos, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é o mais estável termodinamicamente, é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. Sua configuração eletrônica no estado fundamental será [Kr]4d³ indicando que todos os elétrons 4d estão ligados a banda 2p do oxigênio [He]2s² 2p⁴, fator que justifica a baixa condutividade elétrica comparada aos demais óxidos. O Nb₂O₅ é um semicondutor tipo “n” com bandgap variando de 3,1 a 4,0 eV (LOPES *et al.*, 2015). Esta larga absorção na região do ultravioleta, associada à adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea. Além disso, este óxido possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes (CHAN *et al.*, 2017).

O Nb₂O₅ pode ocorrer como fase amorfa ou em seus muitos polimorfos cristalinos: T (ortorrômbico), B (monoclínico), H (monoclínico), N (monoclínico), Z (monoclínico), R (monoclínico), M (tetragonal), P (tetragonal) e TT (pseudo-hexagonal ou monoclínico). Entre todos os polimorfos, a fase H é termodinamicamente mais

estável, Figura 6. O grau do polimorfismo está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Figura 6: Estrutura monoclinica da fase H-Nb₂O₅.



Fonte: NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016

Em vista disto, muitas metodologias de síntese de óxidos de nióbio têm sido descritas na literatura. No entanto, avanços significativos foram feitos na adaptação de nanopartículas de nióbio com estruturas e morfologias controladas devido às propriedades superiores de materiais na escala nanométrica. A obtenção de nanopartículas de Nb₂O₅ utilizando o método sol-gel seguido de método de calcinação ou precipitação em amônia aquosa é amplamente descrita na literatura (LOPES *et al.*, 2015). No entanto, o método hidrotérmico foi apresentado como uma boa estratégia para obtenção do óxido metálico nanocristalino usando temperaturas e condições de reação mais suaves. Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas (PRADO; OLIVEIRA, 2017). Tais variações podem conferir a esses materiais atividades catalíticas surpreendentes.

Suas atividades fotocatalíticas são poucos exploradas, apesar de ser bastante utilizado em reações catalíticas, e por apresentar um bandgap próximo ao TiO₂, é um candidato promissor quando se busca outros fotocatalisadores, onde no

caso de tratamento de água o uso do TiO_2 se tornou não econômico (SOUZA *et al.*, 2017).

As propriedades de um sólido, sejam elas eletrônicas, ópticas, magnéticas ou de superfície, são consequência da distribuição espacial dos seus elétrons. Portanto a adição de dopantes que podem introduzir diferentes níveis eletrônicos nas estruturas de bandas do semicondutor acarretará alterações nas suas propriedades. Desta maneira, nota-se a importância no controle tanto das impurezas e defeitos dos sólidos, como da rota sintética escolhida para a produção dos materiais.

2.4 Inclusão de dopantes na estrutura dos óxidos

Apesar do elevado número de estudos aplicando o Nb_2O_5 como fotocatalisador e da excelente eficiência, a aplicabilidade deste encontra-se limitada devido ao seu amplo bandgap, o qual restringe a resposta à radiação UV, inutilizando cerca de 95% do espectro solar. Além disso, a rápida recombinação das cargas geradas (e^-/h^+) leva à diminuição da capacidade fotocatalítica (GHOSH; BHOWMICK, 2022). O deslocamento da banda de absorção para região de menores energias é uma forma de se contornar este problema e pode ser conseguido através da dopagem do óxido ou pela obtenção de óxidos mistos.

Uma das táticas empregadas para aumentar a atividade fotoquímica de óxidos semicondutores é a inserção de elementos dopantes que melhorem sua propriedade eletrônica, tais dopantes podem ser íons metálicos substituintes na rede do óxido, ou espécies aniônicas substituindo parcialmente oxigênios da rede. A dopagem poderá diminuir a taxa de recombinação das cargas aprimorando a atividade fotocatalítica, além de atuar na diminuição do E_g (HU; LIU, 2015). Dentre os possíveis dopantes, destacam-se o cério e titânio devido suas características e conhecimento prévio na atuação de materiais contendo os mesmos em fotocatalise.

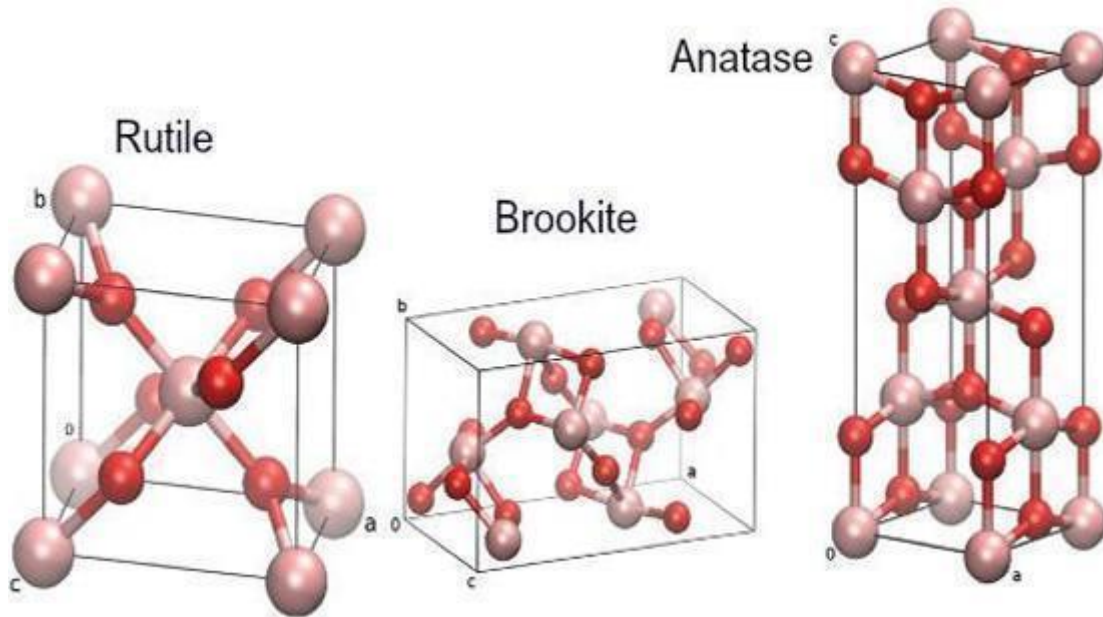
Como a estrutura do semicondutor é modificada pela incorporação dos íons metálicos, níveis de energia relativos à dopagem podem ser formados no bandgap do semicondutor, de acordo com as equações:



O nível de energia de $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ deve ser menos negativo do que o nível da banda de condução do Nb_2O_5 , enquanto que o nível de energia de $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ deve ser menos positivo do que o nível da banda de valência do Nb_2O_5 . As reações fotocatalíticas ocorrem somente se os elétrons e buracos gerados forem transferidos para a superfície. Portanto, os íons metálicos devem ser dopados perto da superfície do óxido principal para uma melhor transferência de carga. Em caso de dopagem profunda, os íons metálicos comportam-se como centros de recombinação, uma vez que transferir elétrons/buracos para a superfície é mais difícil (JIANG *et al.*, 2022). Além disso, existe uma concentração ótima de íons metálicos para dopagem (geralmente menor que 1%), acima do qual a atividade fotocatalítica diminui devido ao aumento da recombinação.

Dentre os metais utilizados, temos o titânio, que na sua forma de óxido é encontrado em três formas cristalinas Figura 7, tendo a fase anatase de fase tetragonal com propriedades fotocatalíticas, formada por temperaturas baixas podendo ser convertido em rutila em temperatura superiores a 600 °C. Sua atividade fotocatalítica ocorre quando o material absorve radiação UV, representando 4% do espectro solar (MENEZES *et al.*, 2020), enquanto a fase broquita possui pouca aplicação, é a mais difícil de ser sintetizada elevando o custo da produção (VITORETI *et al.*, 2017).

O destaque do óxido de titânio vai além das propriedades fotocatalíticas, possui boa estabilidade térmica, é inerte o que faz ter bastante aplicação na corrosão, pigmentos em tintas brancas, células solares e entre outras (CABELLO; DAVOGLIO; PEREIRA, 2017).

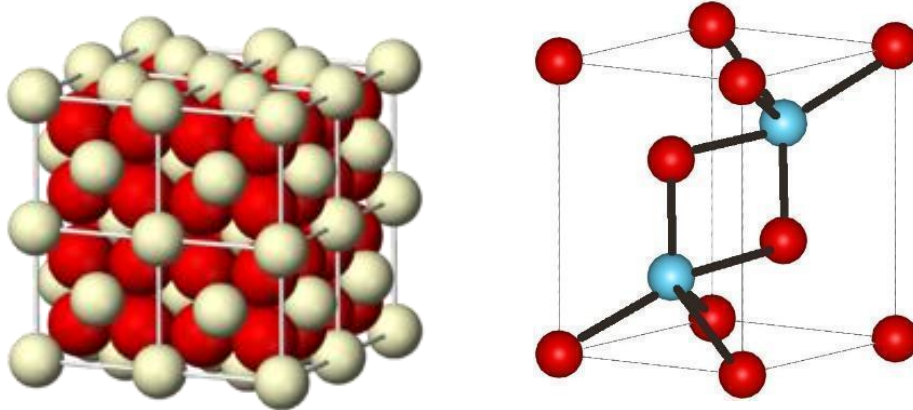
Figura 7- Estruturas cristalinas dos TiO₂

Fonte: VITORETI *et al.*, 2017

O cério é um dos elementos mais abundantes da tabela periódica, do grupo das terras raras, consegue se manter estável nos estados de oxidação +3 e +4, na Figura 8 as estruturas cúbica e hexagonal se referem respectivamente aos óxidos de cério(III) e cério(IV). Este óxido possui uma alta capacidade de redução e oxidação, e tem sido bastante utilizado no processo de fotocatalise, sendo um semiconductor que possui um bom intervalos entre as bandas (FAN *et al.*, 2016).

O CeO₂ possui alta estabilidade térmica, química, alta mobilidade com oxigênio, propriedades ópticas e condutividade elétrica, o que o torna capaz de ser utilizado em eletrólito, catalisadores biomédicos, luminescência, catálise e entre outros (WECK, P. F.; KIM, 2016).

Figura 8-Estrutura do óxido de cério(IV) e do óxido de cério(III).



Fonte: A. FUJISHIM, X. ZHANG, D. TRYK, 2008.

Como estratégia íons Ti^{x+} e Ce^{y+} ($x= 2$ ou 4 , $y = 3$ ou 4) serão incorporados na estrutura dos óxidos de nióbio, a escolha por estes elementos se deve pelo conhecimento prévio do comportamento dos mesmos em estudos anteriores do grupo de pesquisa (LIMA *et al.*, 2022). Além disso os óxidos destes elementos também apresentam bandgap adequado para atuação em fotocatalise, vários trabalhos na literatura descrevem o emprego de TiO_2 e CeO_2 puros ou como óxidos mistos para degradação de poluentes (LIMA *et al.*, 2022; VITORETI *et al.*, 2017).

2.5 POLUENTES ORGÂNICOS

2.5.1 Corantes

A indústria dos corantes sintéticos orgânicos possui alta demanda mundial, desde 1856 quando o primeiro corante sintético foi sintetizado, o Brasil produz 4% de todo corante, enquanto a Ásia possui a maior produção (SANTOS; SILVA; NETA, 2022).

A classificação dos corantes ocorre de acordo com sua estrutura química e aplicação, eles são compostos orgânicos complexos insaturados com certos grupos substituintes. Possuem elétrons deslocados com duplas ligações conjugadas, fazendo com que apresentem coloração (HAO; KIM; CHIANG, 2000).

Podem ser classificados em relação às aplicações como corantes ácidos, básicos, diretos, reativos, dispersos, azóicos, cuba, sulfurosos e complexos metálicos. Na parte estrutural podem ser nitrosos, nitros, azóicos, estilbenzenos, difenilmetanos, triarilmetanos, xantenos, acridinos, quinolinas, metinas, tiazóis, indaminas, indofenois, azinas, ozazinas, tiazinas, enxofre, lacotonas, aminoacetonas, hidroxicetonas, antraquinonas, indigóides, ftalocianinas, bases naturais e de oxidação (IDRIS *et al.*, 2022).

São bastantes resistentes à degradação devido a sua estrutura complexa. Os métodos mais utilizados na literatura para remoção tem sido: adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa, entre outros. As vantagens e desvantagens de diversos métodos são mostradas nas tabelas 2, 3 e 4 (RAJESHWAR *et al.*, 2008).

Tabela 2: Vantagens e desvantagens dos processos químicos de remoção de corantes

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
TRATAMENTO QUÍMICO		
Processo Avançado com H ₂ O ₂	Oxidativo Simplicidade de aplicação	de H ₂ O ₂ precisa ser ativado por algum meio
H ₂ O ₂ + sais Fe(II) (Reagente de Fenton)	Reagentes de Fenton é uma mistura química adequada	Geração de lodo e necessidade de pH muito ácido
Ozonização	Ozônio pode ser aplicado no seu estado gasoso, não aumenta o volume de água e não há formação de lodo	Curto tempo de vida da molécula de ozônio formada (20 min)
Fotoquímico	Nenhum lodo é produzido e odores desagradáveis são altamente reduzidos	Possibilidade de formação de subprodutos ainda mais tóxicos que as moléculas de origem
Hipoclorito de sódio (NaOCl)	Inicia e acelera o rompimento de ligações azo	Liberação de aminas aromáticas
Destruição Eletroquímica	Sem consumo de produtos químicos e sem formação de lama	Alto custo de energia

Fonte: SALLEH *et al.*, 2011

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos processos biológicos de remoção de corantes

MÉTODO	VANTAGENS	DESvantagens
TRATAMENTO BIOLÓGICO		
Descoloração por fungos white-rot	Fungos white-rot são capazes de degradar corantes através de enzimas	Baixa produção de enzima
Outras culturas microbianas (mistura bacteriana)	Descoloração entre 24-30 h	Em condições aeróbicas, corantes azo não são prontamente metabolizados
Adsorção em biomassa microbiana viva/morta	Alguns corantes têm alta afinidade para adsorção em biomassa	Não efetivo para todos os corantes
Sistema de biorremediação anaeróbio de corantes têxteis	Corantes azo e outros corantes solúveis em água são descoloridos	Geração de metano e gás sulfídrico

Fonte: SALLEH *et al.*, 2011

Tabela 4: Vantagens e desvantagens dos processos Físicos de remoção de corantes

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
TRATAMENTO FÍSICO		
Adsorção em carvão ativado	Boa remoção de ampla variedade de corantes	Poluente apenas muda de fase; necessidade de disposição ou tratamento adequado do resíduo final
Filtração por membranas	Remoção de todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regeneração: nenhuma perda de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer muito oxigênio dissolvido
Coagulação Eletrocinética	Viável economicamente	Alta produção de lodo

Fonte: SALLEH *et al.*, 2011

Processos convencionais não possuem um bom resultado na descoloração e degradação de corantes, devido à alta quantidade de compostos aromáticos nas moléculas; a maioria dos corantes são adsorvidos em iodo e não sofrem degradação. Com isso, os estudos sobre processos oxidativos avançados têm crescido bastante ao longo dos anos (BRITO; MARINHO SILVA, 2012; FREIRE *et al.*, 2000; BEHNAJADY; MODIRSHAHLA; HAMZAVI, 2006).

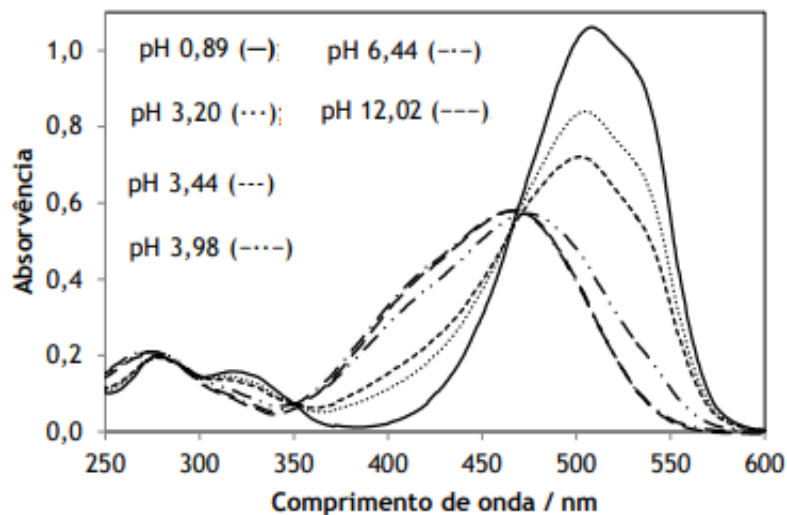
Um dos grandes desafios é que devido a solubilização dos corantes em água, em sistemas aquáticos eles dificultam a fotossíntese levando a uma diminuição da disponibilidade de oxigênio, além disso, são resistentes a radiação ultravioleta (NILSSON, I *et al.*, 2006). No Brasil não existe uma fiscalização eficiente no setor de efluentes das indústrias têxteis (CHEN *et al.*, 2022).

Um dos corantes mais produzidos nas indústrias é o alaranjado de metila (AIM), seu espectro de UV-VIS pode variar de acordo com seu pH (Figura 9), e sua estrutura é mostrada na Figura 10, o qual é utilizado em impressão, fabricação de

papel e indústrias de alimento. É um corante bastante solúvel em água e faz parte do grupo azo (ZHANG *et al.*, 2022)

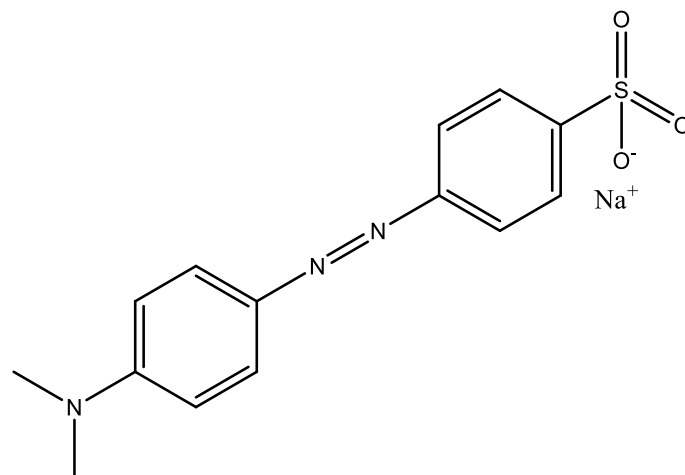
O alaranjado de metila possui várias estruturas de acordo com o pH da solução, mudando a forma que os elétrons se distribuem na molécula, que conseqüentemente gera mudança de cor, que é mais favorecido em meio ácido (EL AMRI *et al.*, 2023). Na Figura 9 é mostrado o espectro de absorção do alaranjado de metila em diferentes faixas de pH.

Figura 9: Espectro de absorção da solução de alaranjado de metila $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em diferentes pH.



Fonte: Adaptado de PIRES, 2013

Figura 10: Estrutura do alaranjado de metila



Fonte: O autor, 2022

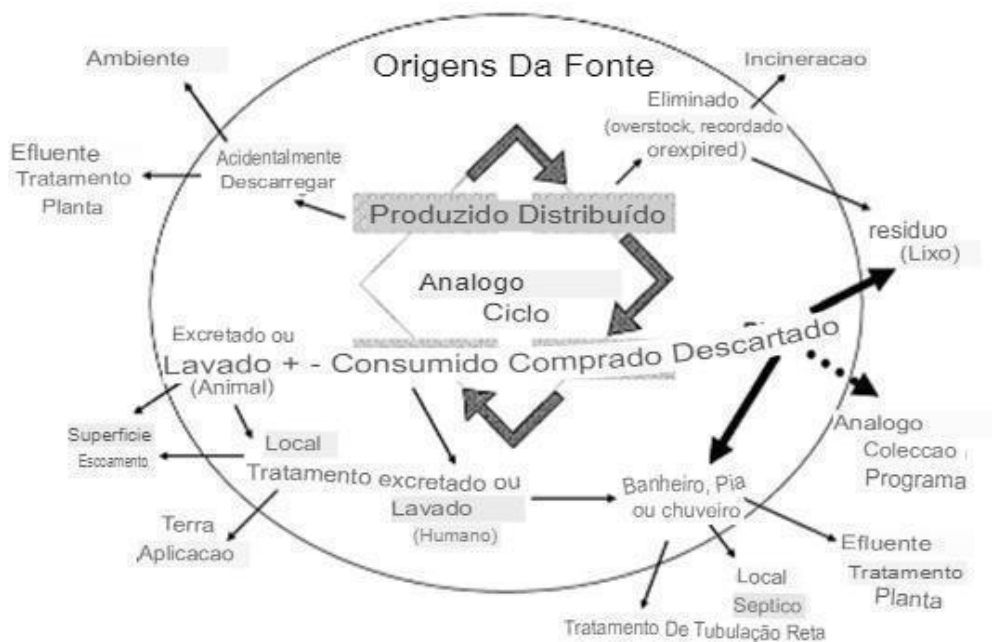
2.5.2 Fármacos

Os fármacos, de certa forma, possuem um tipo de contaminação ambiental complexa não era regulamentada até a década de 90 e passaram a ser conhecidas (DAUGHTON, 2008). Cada fármaco atua de forma diferente no organismo, isso faz com que processos no qual ocorre a ativação dele seja diferente em cada um dos seres vivos.

Existem diversas rotas pelas quais os fármacos podem entrar no meio ambiente, GLASSMEYER *et al.*, 2009 diz que essas rotas vão desde a produção até o consumo delas como mostrado na Figura 11.

São estimadas mais de 3000 substâncias utilizadas como ingredientes na produção de fármacos, e são poucas dessas substâncias que são estudadas o impacto no meio ambiente, ao longo dos anos a produção e suas consequências à presença deles no meio ambiente (SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2017)

Figura 11: Lançamentos de fármacos no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de GLASSMEYER *et al.*, 2009

Podem ser encontrados na sua forma original, na qual acaba de sair da indústria ou na forma metabolizada, que é após o consumo, onde sua presença no meio ambiente apresenta em sistemas aquáticos e terrestres efeitos adversos (MALDI; MOREIRA; FRESCHI, 2019).

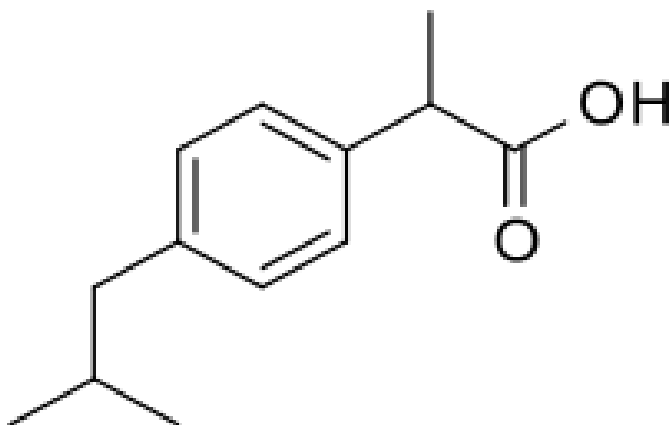
Os seres humanos são expostos a essa contaminação através de ingestão de água de abastecimento, na ingestão de plantas e animais que foram expostos, sendo que a maior quantidade de lançamento de fármacos ocorre nos esgotos domésticos (ZHANG *et al.*, 2022)

O Ibuprofeno (2-(4-(2-metilpropil) fenil) ácido propanóico), cuja estrutura é mostrada na Figura 12, apresenta baixa solubilidade em água, e é utilizado em diversas finalidades, a sua principal função é como anti-inflamatório (SU *et al.*, 2022)

É um dos fármacos mais utilizados no mundo, foi produzido inicialmente na Inglaterra. No Brasil ele é vendido sem prescrição médica, o que intensifica o seu uso e conseqüentemente devido ao descarte inapropriado é bastante encontrado no meio ambiente (MAGNAGO *et al.*, 2022).

Diversos estudos têm sido publicados sobre a quantidade de ibuprofeno no meio aquático, de acordo com BROZINSKI *et al.*, 2013, foi detectado em dois tipos de peixes uma concentração 1000 vezes maior que a concentração do lago onde os peixes foram encontrados. Considerando os fatores apontados, verifica-se a necessidade de aprimoramento de meios de degradação efetivos para fármacos.

Figura 12. Estrutura do ibuprofeno



3. METODOLOGIA

Por ser um dos processos mais simples, necessitando apenas de uma autoclave e água como solvente, o método hidrotermal é uma das rotas mais utilizadas na síntese de nanocompostos com morfologias variadas (JIANG *et al.*, 2022).

Os processos hidrotermais em alguns casos envolvem solventes supercríticos, pois possibilita trabalhar com alta pressão e temperatura, permitindo que qualquer material possa ser solubilizado, aumentando a reatividade de sais e complexos metálicos.

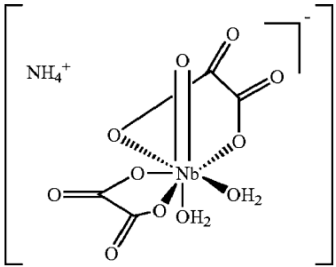
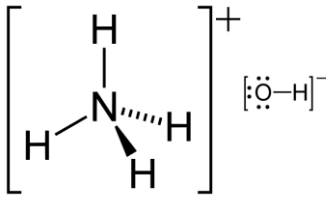
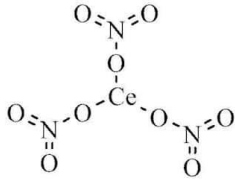
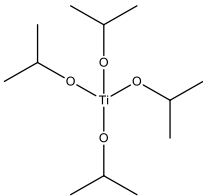
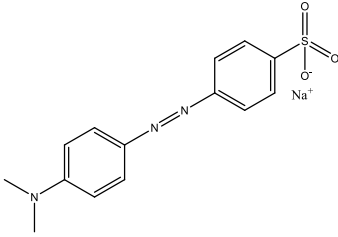
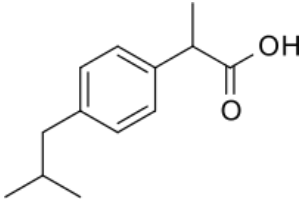
Devido ao aumento de pressão, a síntese permite que uma reação ocorra em uma temperatura menor do que o normalmente precisaria. Os produtos de sínteses hidrotermais normalmente são cristalinos o que o diferencia de outros métodos como coprecipitação e sol-gel (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004). Nesse tipo de síntese, a pressão alta pode elevar a temperatura do solvente para uma maior do que o ponto de ebulição (MELO *et al.*, 2022).

Os materiais propostos neste trabalho foram sintetizados pelo método hidrotérmico.

3.1 Reagentes

Na Tabela 5 encontram-se os reagentes necessários para as sínteses e caracterizações dos materiais descritos desenvolvidos neste trabalho.

Tabela 5 - Reagentes

Nome	Fórmula	Procedência	Pureza
Oxalato de nióbio e amônio hidratado(V)		CBMM	-
Hidróxido de amônio		VETEC	99,9%
Nitrato de cério(III) Hexahidratado		ALDRICH	99,9%
Tetraisopropóxido de titânio(IV)		ALDRICH	97%
Alaranjado de Metila		VETEC	-
Ibuprofeno		FIOCRUZ	-

Fonte: O autor, 2022

3.2 Materiais e Equipamentos

- Reator de teflon® com carcaça de aço inox;
- Balança analítica (Marte AL 500)
- Bomba de Vácuo (Primatec 121)
- Centrífuga (CAPP CR 1512)
- Estufa (Delta DL-SE)
- Lâmpada vapor de mercúrio (OSRAM 250W)
- Lâmpada halógena (OSRAM 300W)
- Mufla (EDG)
- Micropipetador 100 - 1000 μ L (Peguepet)

3.3 Parte Experimental

3.3.1 Síntese dos óxidos de nióbio

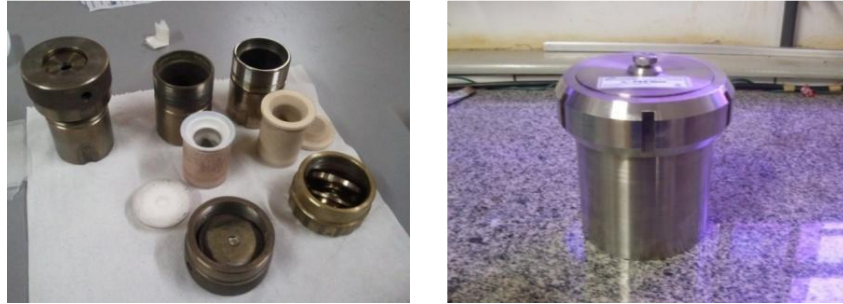
Para o preparo do Nb_2O_5 foi utilizado o precursor do nióbio, o oxalato de nióbio e amônio, foi pesado 1,00 g (cerca de 0,0022 mol) do sal, que foi adicionado em

40,00 mL de água em um reator no qual é mostrado na Figura 13 abaixo, gerando uma solução de pH=1. Também foram realizadas sínteses em pH=3 e pH=9, os quais foram alcançados através da adição de hidróxido de amônio $\sim 7,70 \text{ mol.L}^{-1}$. O preparo do óxido foi feito utilizando o método hidrotermal em reator selado, o sistema permaneceu por 20 h à temperatura de 150 °C. Em seguida o material foi filtrado, lavado com etanol e seco em estufa ($\sim 100 \text{ °C}$) *overnight*.

Os materiais foram submetidos à espectroscopia na região do infravermelho a fim de detectar resíduos de matéria orgânica referentes aos precursores (os espectros obtidos encontram-se no item 4.1). Verificou-se a necessidade de calcinar os materiais e os mesmo foram submetidos, portanto, a aquecimento a uma

temperatura de 800 °C durante 5 horas empregando taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os rendimentos finais das sínteses em pH=1 foram de ~70 a 80% e em pH=3 foram de ~40%.

Figura 13: Reatores de Teflon® com carcaça de aço inox para sínteses hidrotermais.



Fonte: O autor, 2022

3.3.2 Síntese dos óxidos de nióbio dopados

Os dopantes foram introduzidos na forma de seus precursores, tetraisopropóxido de titânio(IV) ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) e nitrato de cério(III) ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) conforme procedimento descrito anteriormente para os óxidos puros logo após a solubilização do precursor de nióbio na água gerando uma solução com pH=1. A proporção em mol de dopagem é mostrada na tabela abaixo (Tabela 6). Para as sínteses dos óxidos dopados o pH=9 foi descartado, pois no ajuste de pH com hidróxido de amônio foi observado precipitação imediata do hidróxido de nióbio.

Tabela 6: Relação entre o Nióbio e os dopantes nos óxidos.

Amostra	Nb(%)	Ce(%)	Ti(%)	pH
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	99,5	0,5	0	1
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	99,2	0,8	0	1
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	99	1	0	1
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	99,5	0	0,5	1
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	99,2	0	0,8	1
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	99	0	1	1
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	99	0,5	0,5	1
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	99,5	0,5	0	3
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	99,2	0,8	0	3
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	99	1	0	3
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	99,5	0	0,5	3
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	99,2	0	0,8	3
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	99	0	1	3
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	99	0,5	0,5	3

Água como solvente e temperatura de 150 °C

Fonte: O autor, 2022

3.3.3 Estudo Fotocatalítico da degradação do alaranjado de metila e do ibuprofeno

Nesta etapa foram utilizados o corante alaranjado de metila, e o fármaco ibuprofeno, a concentrações do corante e do fármaco para o teste de fotocatalise foram de $4,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ em pH 2,00 e $1,93 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ respectivamente. Foram utilizados 2,00 mg do fotocatalisador e 10,00 mL do poluente, o material ficou sob agitação por 10 minutos, para que qualquer fenômeno de adsorção entre o óxido e o corante ou fármaco seja eliminado. Em seguida o sistema foi colocado sob irradiação e alíquotas dos poluentes foram coletadas periodicamente e analisadas por espectroscopia no UV-Vis. Para os testes, foi elaborado um aparato (Figura 14) contendo uma lâmpada de vapor de Hg sem revestimento (250 W) com emissão na região ultravioleta, uma lâmpada halógena (300 W) com emissão no visível, um

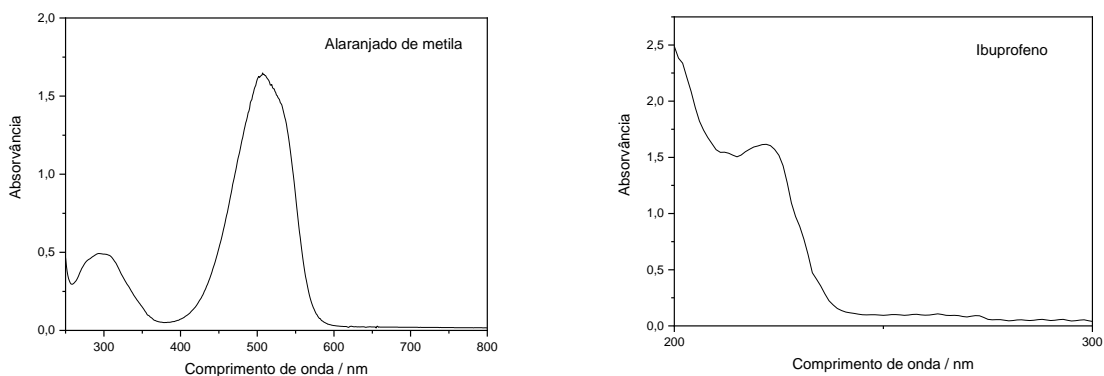
agitador. Os primeiros testes foram feitos somente com as soluções de corante e do fármaco, para determinar se haveria degradação sem a presença de catalisador (fotólise). As bandas localizadas em 505 nm e 220 nm para o alarajando de metila e ibuprofeno, respectivamente, foram avaliadas durante todo processo. Os espectros de UV-VIS que mostram os perfis dos poluentes puros encontram-se na Figura 15.

Figura 14 - Sistema para realização dos testes fotocatalíticos.



Fonte: O autor, 2022

Figura 15 - Espectro de UV-VIS de degradação do Alaranjado de Metila e Ibuprofeno



Fonte: O autor, 2022

3.4 Métodos de Caracterização

3.4.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis (UV-Vis)

Os espectros de absorção da degradação dos poluentes foram obtidos no UV-Vis na região de 200 a 800 nm, em uma cubeta de quartzo de 1 cm, em Espectrofotômetro (Modelo HP8453 (HP)) inserido no *Departamento de Química Geral e Inorgânica do IQ - UERJ*.

3.4.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR) e Raman

As determinações dos grupos funcionais das amostras tão bem como a conclusão da caracterização estrutural foram realizadas através das espectroscopias de infravermelho, usando pastilha de KBr, e resolução de 2 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Frontier situado no IQ-UERJ.

Os espectros Raman foram realizados em colaboração com o Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da Universidade de São Paulo coordenado pelo professor Koiti Araki. Os espectros foram coletados no espectrofotômetro Witec Alpha 300 R operando com laser Nd:YAG de 532 nm e 7 mW cm⁻² no modo estático na faixa de 100 até 1000 cm⁻¹.

3.4.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos compostos foi realizada através da difração de raios X do pó. As análises foram realizadas em colaboração com o Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X – LDRX - UFF, coordenado pela professora Daniele Cristina Silva De Freitas. A fonte usada na medida foi a de Cobre (Cu) com radiações K_{α1} (λ = 0,1540549 nm) e K_{α2} (λ = 0,1544377 nm), com relação de intensidade igual a 0,5 e passo de 0,02°. Os parâmetros de cela unitária e tamanho de cristalitos foram calculados a partir dos difratogramas empregando o software TOPAS® para os refinamentos.

3.4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros de absorção dos sólidos foram obtidos por reflectância difusa na faixa de 250 a 800 nm. Além do perfil de absorção os resultados provenientes da técnica permitiram o cálculo da energia de gap dos sólidos sintetizados e ainda, confirmar a presença do cério e do titânio nos mesmos. Os espectros foram coletados no Espectrômetro espectrofotômetro UV-2600, da Shimadzu na UFRJ, feitos pela professora Angela Sanches.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Através da MEV é possível analisar a forma e tamanho médio das partículas, e EDS para análise qualitativa das amostras. As amostras foram dispersas em fita de carbono e colocadas em porta amostra adequado. As imagens foram obtidas no Microscópio JEOL JSM 6460-LV acoplado com sistema de energia dispersiva do Laboratório de Microscopia do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO)

3.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica muito útil para a caracterização de materiais inorgânicos, pois possibilita conhecer a faixa de temperatura em que a amostra adquire uma composição química fixa, de decomposição e o andamento das reações de desidratação, oxidação, combustão etc. As curvas foram obtidas no instrumento TA Instruments, modelo Q50 V6.4 Build 193 do IQ – UERJ, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar e cadinho de platina.

3.4.7 Análise de Área específica (BET)

As análises de área específica e volume de poro foram determinadas pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller) e adsorção de N₂ respectivamente. As medidas foram realizadas no porosímetro ASAP 2020 Plus Physisorption from Micromeritics do IQ – UERJ.

3.4.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

O XPS para determinar o estado de oxidação e a relação entre o Nióbio e os metais Cério ou Titânio nos óxidos dopados foram feitos no equipamento operando com o espectrômetro Thermo Scientific Escalab 250Xi utilizando feixe monocromático na fonte de Al K α X-rays na UFF.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação dos materiais obtidos por espectroscopia vibracional

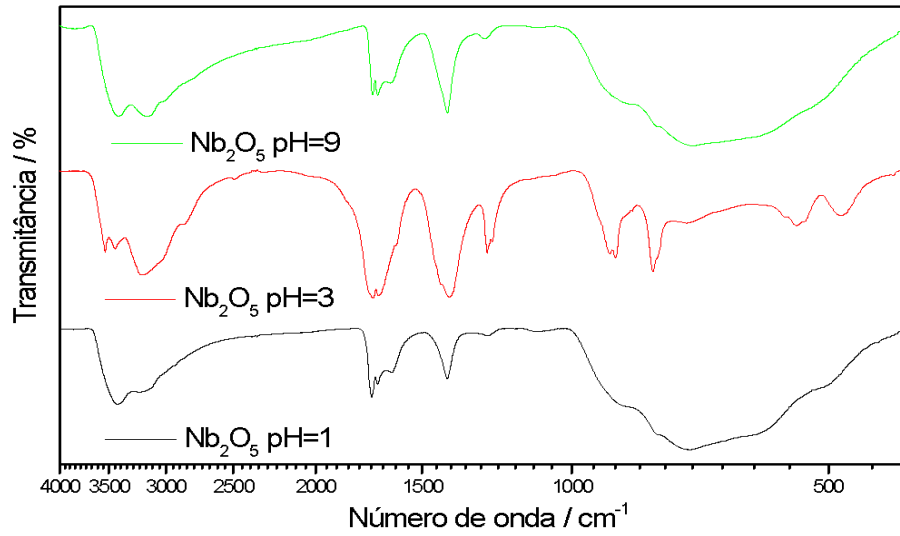
Ao analisar o espectro de infravermelho dos óxidos preparados conforme é mostrado na Figura 16, foi observado bandas referentes a compostos orgânicos provenientes do precursor oxalato de nióbio e amônio, seu espectro é mostrado na Figura 17. Na Tabela 7 pode ser observado os valores das bandas referentes a cada modo vibracional, no caso do precursor, é observado a banda de estiramento referente a carbonila em 1717 cm^{-1} , banda de deformação do íon oxalato em 804 cm^{-1} , banda de estiramento da ligação N-H da amônia e bandas da ligação nióbio e oxigênio do sal. Com intuito de eliminar toda a matéria orgânica as amostras foram estudadas através de análise termogravimétrica e calcinadas em temperaturas adequadas.

Tabela 7: Valores de bandas referentes ao FTIR do oxalato de nióbio e amônio.

Bandas	Número de ondas (cm^{-1})
v-O-H	3588 e 3438
v-N-H	3178 e 3028
δ -O-H	1626
δ -N-H	1397
v-C=O	1717
δ -(COO ⁻)	804
v-Nb-O	547 e 495
v-C-O	1226
v-Nb=O	947 e 910

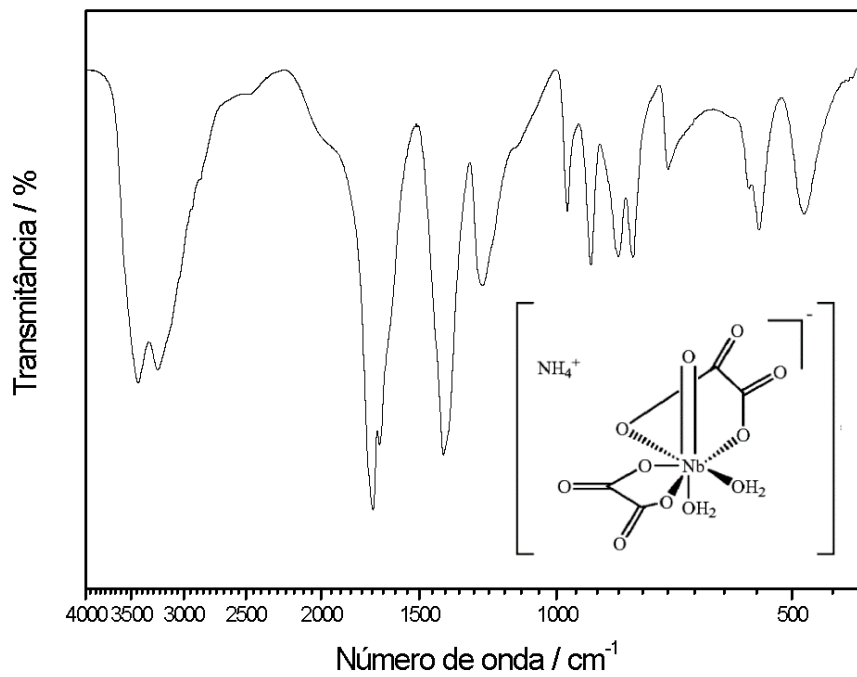
Fonte: O autor, 2022

Figura 16: Espectro de infravermelho dos óxidos de nióbio sem calcinação



Fonte: O autor, 2022

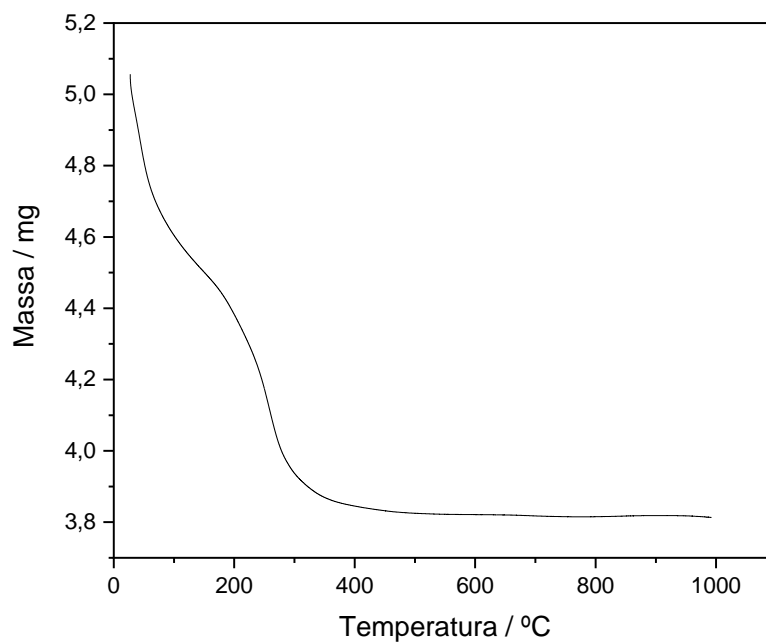
Figura 17: Espectro de infravermelho do precursor do nióbio



Fonte: O autor, 2022

Como observado nos espectros de IV, é necessário eliminar toda matéria orgânica para garantir a formação da fase desejada. Antes de qualquer tipo de tratamento térmico, a amostra de óxido de nióbio sintetizado em pH=1 foi submetida à análise termogravimétrica com a finalidade de verificar as temperaturas de trabalho. Pela curva de TGA representada na Figura 18, é observado que a primeira perda de massa ocorre entre 30 e 145 °C devido a desidratação, é observada outra perda de massa entre 145 e 330 °C que é atribuída a decomposição do oxalato e liberação da amônia.

Figura 18: Análise termogravimétrica do Nb₂O₅ sintetizado em pH=1

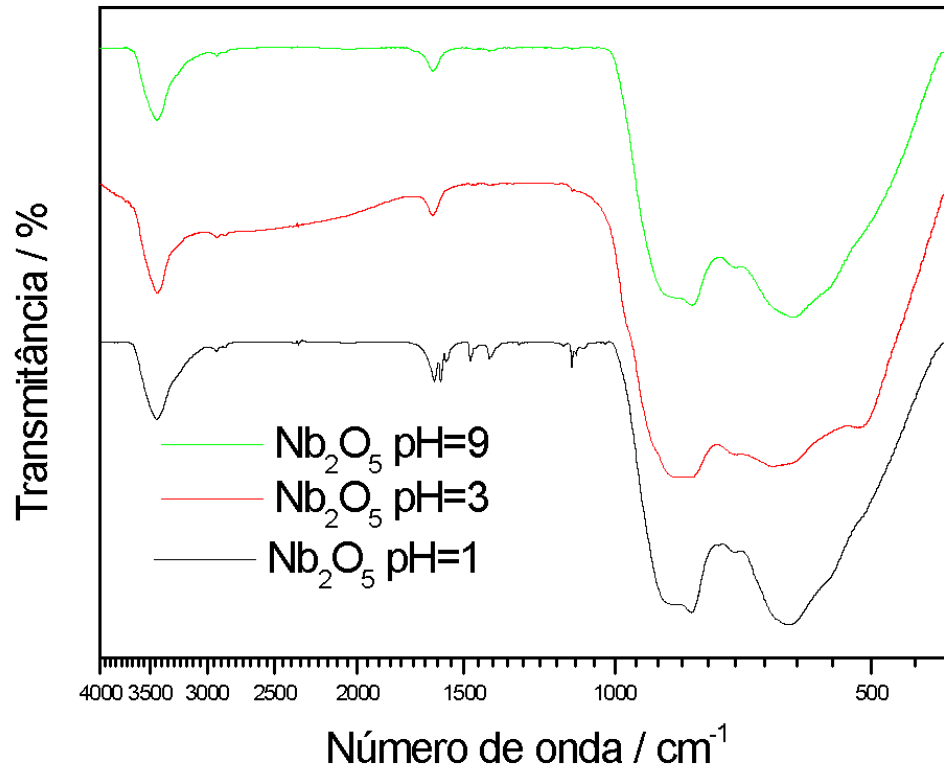


Fonte: O autor, 2022

Os espectros de infravermelho dos materiais após calcinação foram obtidos conforme a Figura 19. Nele podemos observar que as bandas referentes aos compostos orgânicos foram eliminadas, restando apenas o estiramento N-H proveniente da amônia que ainda ficou impregnada no material, também é possível visualizar pequenas bandas relacionadas a carboxila do oxalato. Na região de 500-

900 cm^{-1} notam-se as bandas referentes ao Nb_2O_5 , observa-se o alongamento NbO_3 e outros tipos de alongamentos NbO-Nb .

Figura 19: Espectro de infravermelho dos óxidos de nióbio após calcinação



Fonte: O autor, 2022

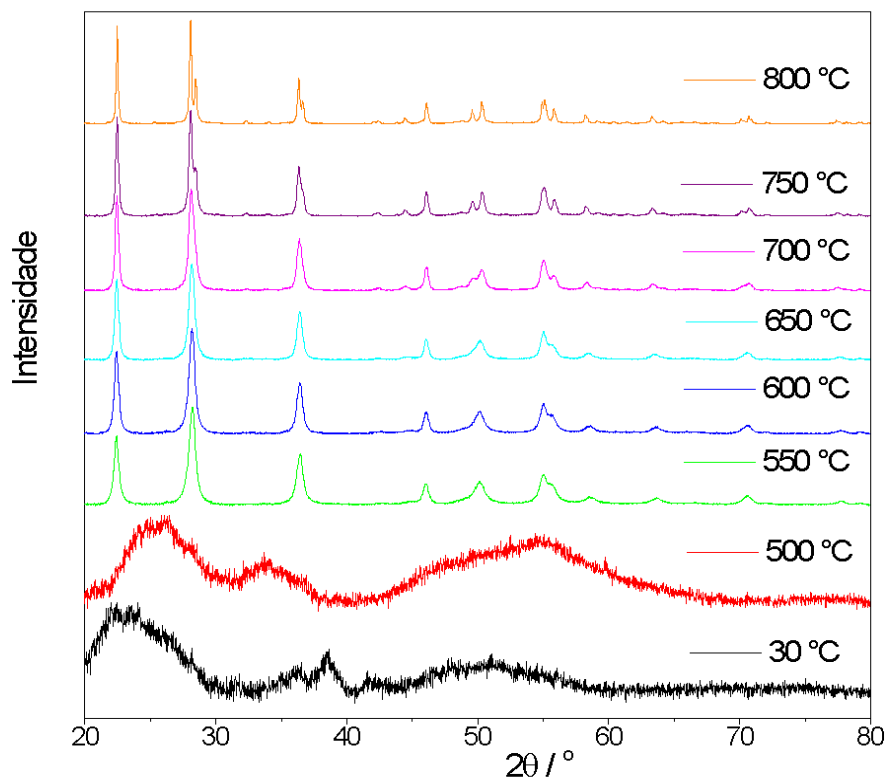
4.2 Difratometria de Raios X

Para determinar a fase cristalina dos óxidos de nióbio puros e dopados com cério e/ou titânio, os materiais foram submetidos à difração de Raios X utilizando fontes de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e cobalto ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$).

Na Figura 20, é observado que após a síntese, devido à presença de compostos orgânicos provenientes do precursor utilizado, o difratograma de raios X do óxido de nióbio não apresentou baixa cristalinidade, observando-se um perfil de amostra amorfa ($T = 30\text{ °C}$). E mesmo após calcinação do material até 500 °C , para eliminar a matéria orgânica, não houve a formação de fase cristalina. Somente a partir de 550 °C o pico da fase ortorrômbica do óxido de nióbio de grupo espacial *pbam* de acordo com o PDF 00-030-0873 é observado, e até a temperatura de calcinação 800 °C não é observado nenhuma alteração na fase cristalina do material, apenas uma melhora na definição dos picos indicando o aumento da cristalinidade.

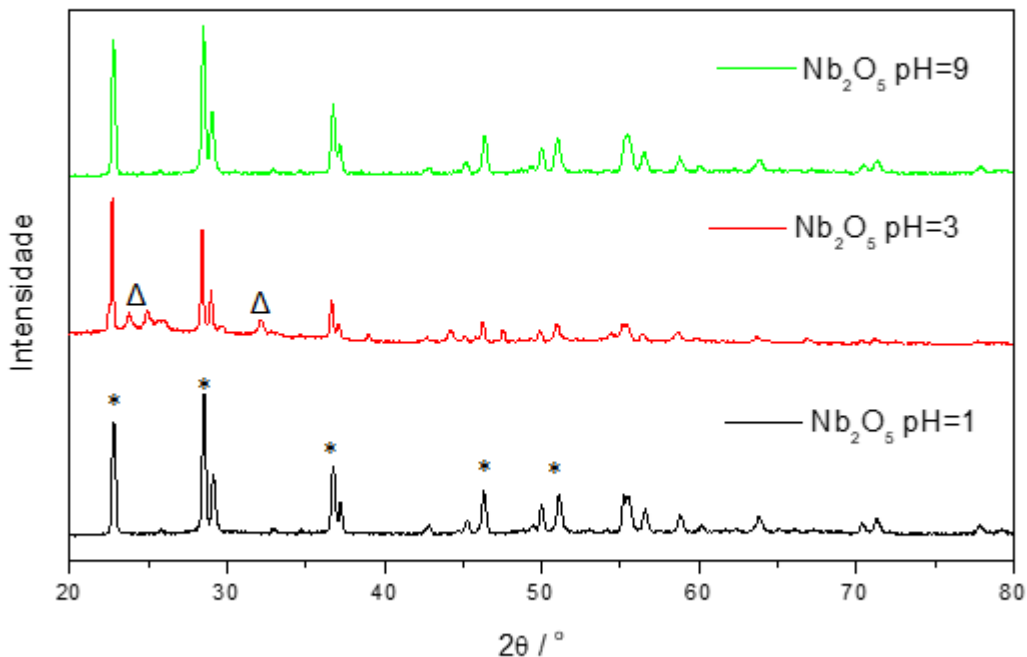
Ressalta-se que os difratogramas foram coletados com calcinação *in situ*, partindo-se da temperatura de 30 °C e elevando a temperatura até 800 °C , com patamares a cada 50 °C . Todos os difratogramas encontram-se nas Figuras A1 a A16 do Apêndice A.

Figura 20: Difratograma de Raios X dos Nb_2O_5 em diferentes temperaturas.



Através da Figura 21, onde é mostrado os difratogramas dos óxidos de nióbio puros sintetizados em diferentes pH, foi observado mudança na fase cristalina do óxido de nióbio puro apenas com a variação do pH de síntese, os materiais no pH =1 e 9 apresentaram somente a fase ortorrômbica e grupo espacial *pbam* de acordo com o PDF 00-030-0873, enquanto que para o material em pH=3 houve uma mistura de fases, ortorrômbica e monoclínica de grupo espacial *pbam* de acordo com o PDF 00-030-0873 e grupo espacial *p2* verificado com o PDF 00-016 respectivamente.

Figura 21: Difratograma de Raios X dos Nb_2O_5 em diferentes pH.



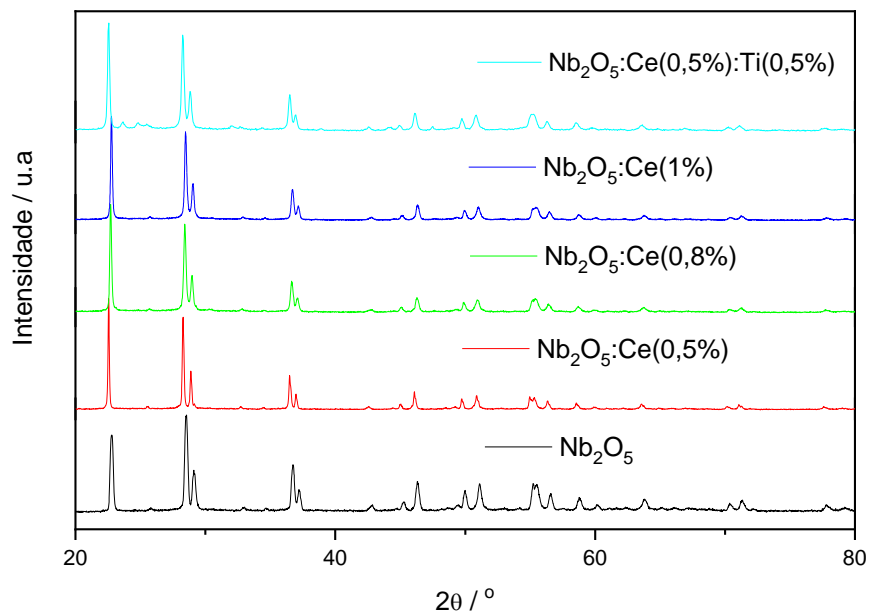
Legenda: * = picos da fase ortorrômbica e Δ = picos da fase monoclínica

Fonte: O autor, 2022

Nas figuras a seguir encontram-se os difratogramas dos óxidos de nióbio dopados com cério (Figura 22) e titânio (Figura 23) das sínteses em pH=1, nos quais foram observados que a fase ortorrômbica foi predominante nos materiais contendo cério assim como no óxido puro no mesmo pH. Ao analisar os materiais dopados com titânio, apenas aquele com 1% de titânio apresentou a mistura de fases entre ortorrômbica e monoclínica.

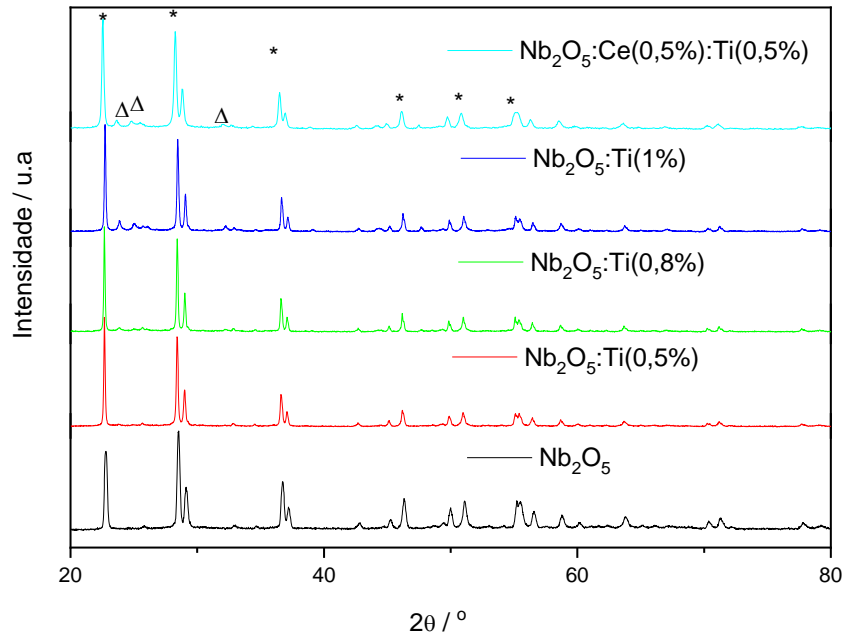
A baixa adição de cério e titânio não altera a estrutura do material, ou seja, do óxido de nióbio(V) puro. Ao analisar o raio iônico dos íons metálicos: Nb^{5+} (0,64 Å), Ce^{3+} (1,18 Å), Ce^{4+} (1,02 Å) e o Ti^{4+} (0,51 Å), observa-se diferenças consideráveis nos valores o que pode inviabilizar a troca do Nb^{5+} pelos demais metais estudados (SHANNON, 1976). Além disso, a baixa concentração não levou à formação de outros óxidos, como óxidos de cério ou de titânio.

Figura 22: Difratoograma de Raios X dos Nb_2O_5 dopados com Ce em pH=1.



Fonte: O autor, 2022

Figura 23: Difratoograma de Raios X dos Nb_2O_5 dopados com Ti em pH=1.

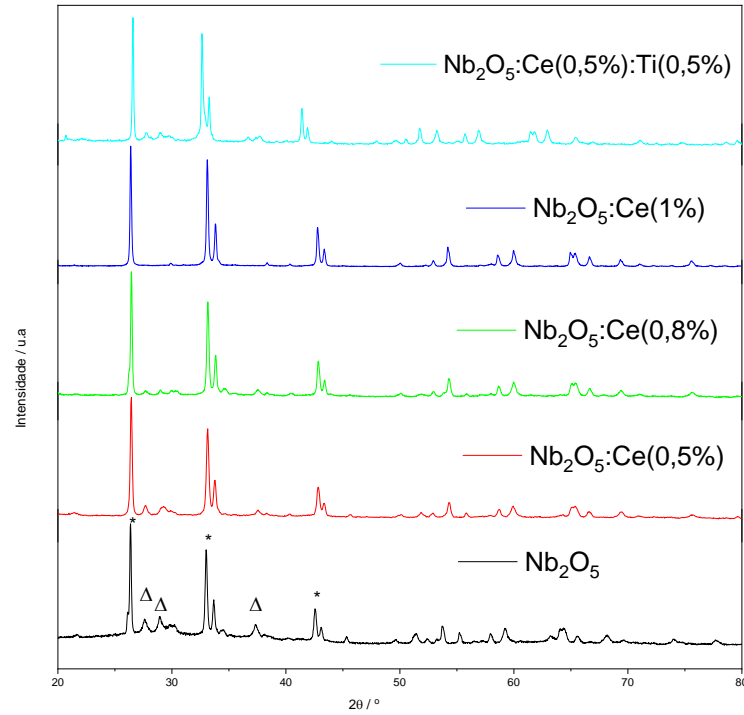


Legenda: * = picos da fase ortorrômbica e Δ = picos da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

Para os óxidos de nióbio dopados com cério ou titânio e sintetizados em pH=3, Figuras 24 e 25, houve a predominância da mistura entre as fases ortorrômbica com grupo espacial *pbam* em concordância com o PDF 00-030-0873 e monoclinica de grupo espacial *p2* de acordo com o PDF 00-016-0053, assim como visto no material puro em mesmo pH. O material dopado com 1% de cério apresentou somente a fase ortorrômbica e todos os materiais dopados com titânio apresentaram a mistura das duas fases anteriormente mencionadas.

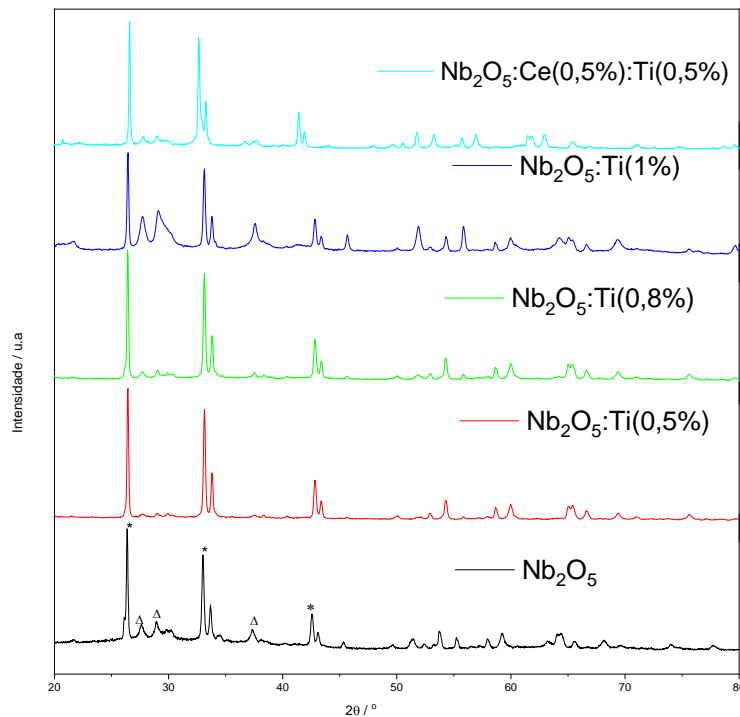
Figura 24: Difratoograma de Raios X dos Nb_2O_5 dopados com Ce em pH=3.



Legenda: * = picos da fase ortorrômbica e Δ = picos da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

Figura 25: Difratoograma de Raios X dos Nb_2O_5 dopados com Ti em pH=3.

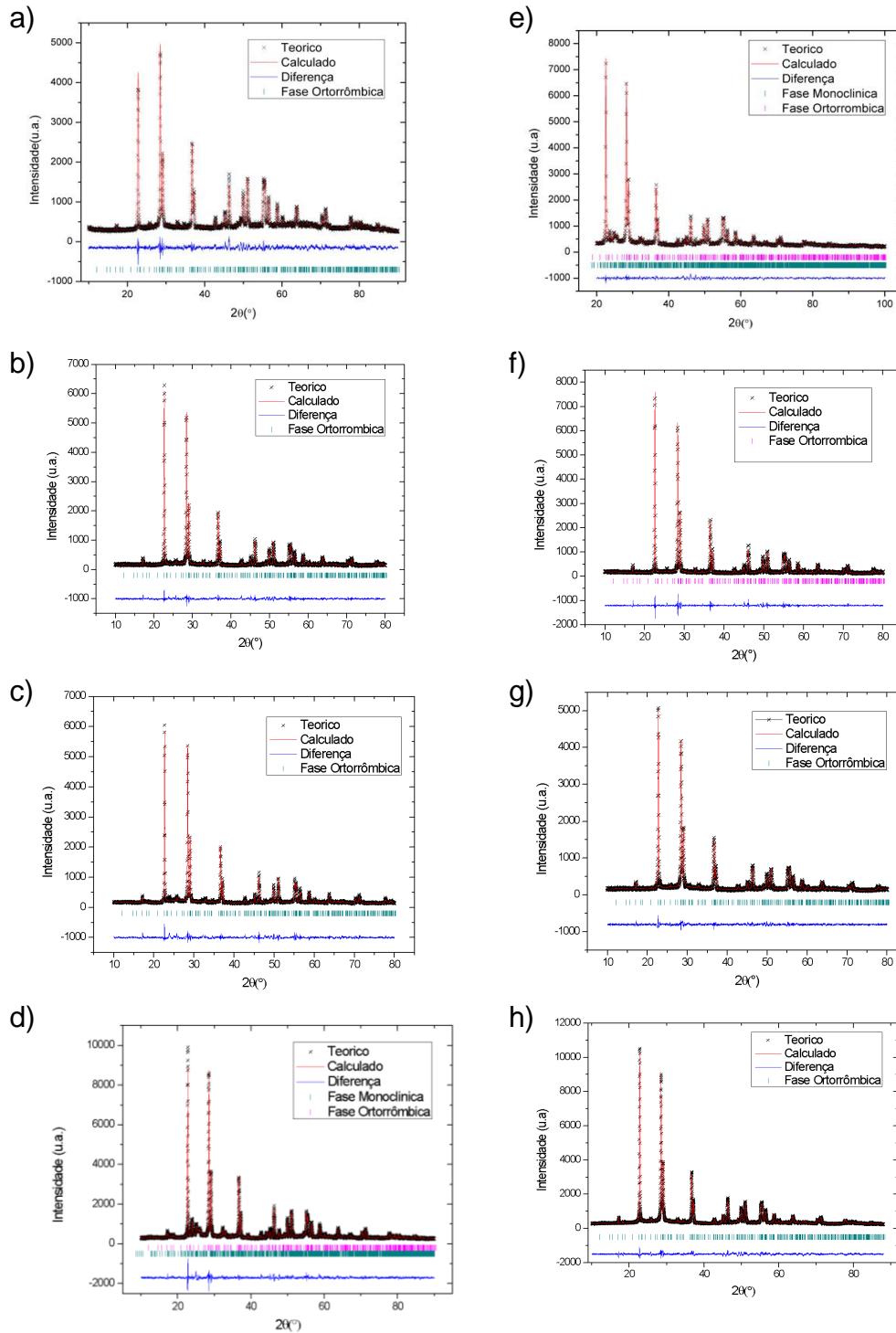


Legenda: * = picos da fase ortorrômbica e Δ = picos da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

Para determinação dos parâmetros de rede, tamanhos de cristalitos e a proporção entre as fases dos compostos que apresentaram as duas fases, os difratogramas foram refinados com o auxílio do software TOPAS[®] e os resultados são mostrados nas figuras 26 a 29 a e nas Tabelas 8 a 11 abaixo. (os refinamentos em tamanho gráfico adequado, encontram-se no Apêndice A)

Figura 26: Refinamento do DRX: a) Nb_2O_5 , b) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,5\%)$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,8\%)$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(1\%)$, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%):\text{Ti}(0,5\%)$, f) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%)$, g) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$, h) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(1\%)$ em pH=1.



Fonte: O autor, 2022

Através dos refinamentos foram calculados os parâmetros de rede, volume da célula e tamanhos de cristalito conforme mostrado nas Tabela 8 e 9. A Figura 27 apresenta a variação do tamanho de cristalito com aumento da quantidade de dopante. A proporção de cada fase nos materiais está apresentada na Tabela 10.

Na síntese em $\text{pH}=1$, os óxidos de nióbio dopados com cério apresentaram um tamanho de cristalito maior do que os que foram dopados com titânio, foi observado que até a dopagem de 0,8%, o tamanho de cristalito aumenta com a adição de dopante, ao passar desta quantidade temos uma diminuição no tamanho de cristalito.

Tabela 8: Parâmetros de rede e volume da célula calculados através do refinamento em pH=1.

	Parâmetros de rede						Volume da célula	
	orto			mono			orto	mono
Material	a	b	c	a	b	c		
T- Nb ₂ O ₅	6,17	29,17	3,93					
H- Nb ₂ O ₅				21,15	3,82	19,35		
Nb ₂ O ₅	6,171	29,3	3,934	-	-	-	711,3077	-
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	6,165	29,277	3,39	-	-	-	611,8703	-
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	6,18	29,274	3,927	-	-	-	710,4466	-
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	6,179	29,281	3,929	-	-	-	710,8634	-
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	6,169	29,271	3,931	-	-	-	709,8317	-
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	6,169	29,291	3,934	-	-	-	710,8588	-
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	6,169	29,296	3,934	20,948	3,826	19,466	710,9801	635,4223
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	6,17	29,25	3,924	21,252	3,824	19,204	708,1741	635,6347

Legenda: Monoclínica = mono e Ortorrômbica = orto

T- Nb₂O₅ = fase ortorrômbica

H- Nb₂O₅ = fase monoclínica

Fonte: O autor, 2022

Tabela 9: Cálculo do tamanho de cristalito obtidos após o refinamento em pH=1.

Material	Tamanho de cristalito (nm)		χ^2
	orto	mono	
Nb ₂ O ₅	61,418 ± 5,496	-	1,776
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	126,778 ± 7,356	-	1,566
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	226,404 ± 182,537	-	1,239
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	121,278 ± 9,629	-	2,138
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	95,490 ± 3,689	-	1,451
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	160,558 ± 24,834	-	1,513
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	119,386 ± 4,301	24,932 ± 4,323	2,385
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	84,750 ± 15,496	-	1,502

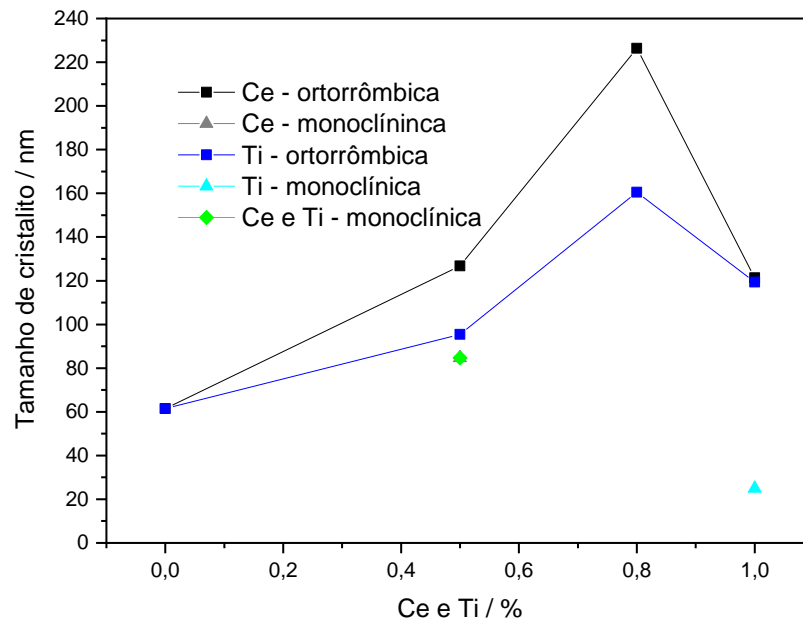
Legenda: Monoclínica = mono e Ortorrômbica = orto

Fonte: O autor, 2022

Tabela 10: Quantidade de cada fase em % em pH=1.

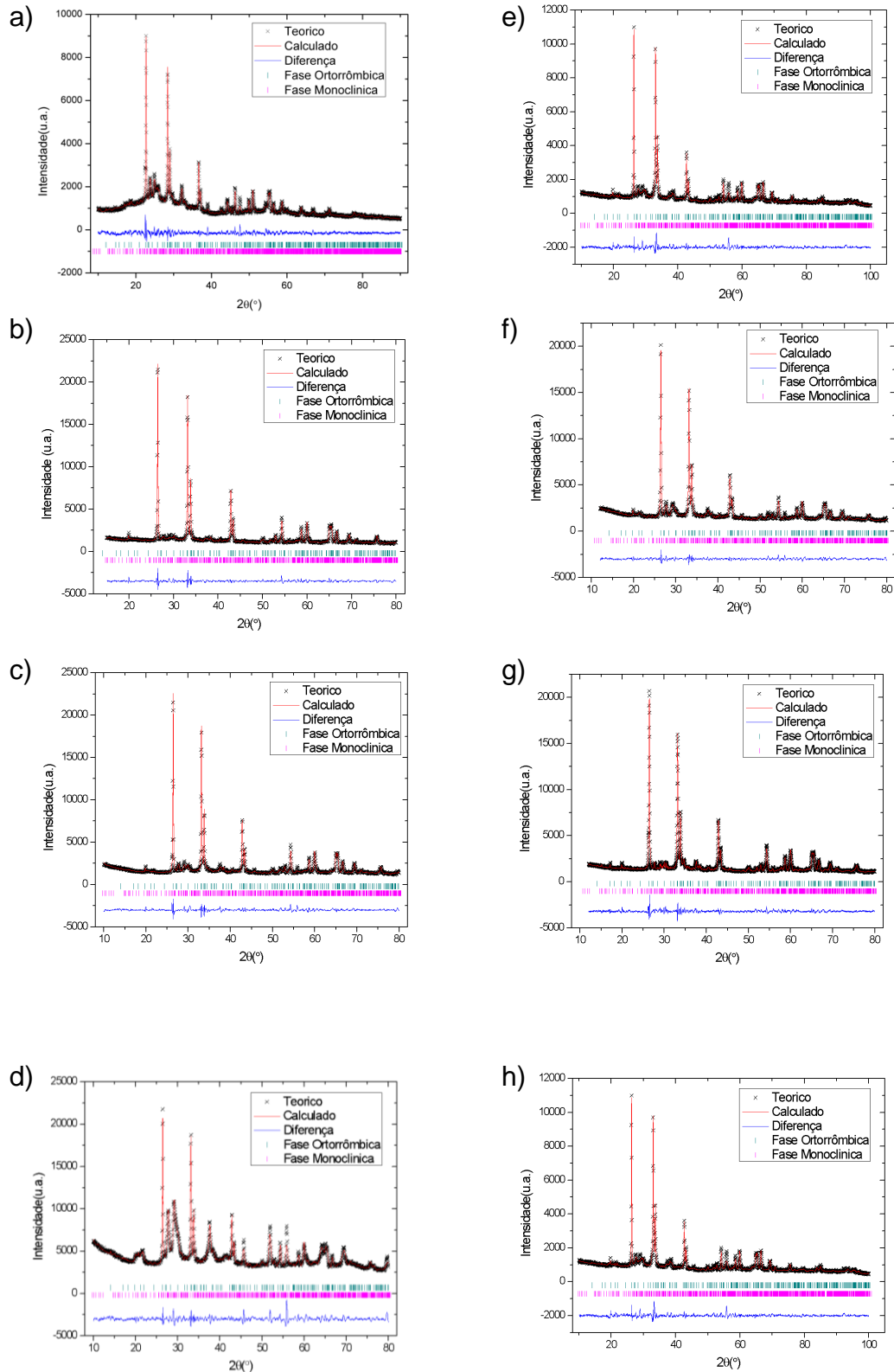
Material	Ortorrômbica(%)	Monoclínica(%)
Nb ₂ O ₅	100	0
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	100	0
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	100	0
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	100	0
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	100	0
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	100	0
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	67,19	32,81
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	60,77	39,23

Fonte: O autor, 2022

Figura 27: Tamanho de cristalito *versus* % de Ce e Ti em pH = 1.

Fonte: O autor, 2022

Figura 28: Refinamento do DRX: a) Nb_2O_5 , b) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,5\%)$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,8\%)$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(1\%)$, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%):\text{Ti}(0,5\%)$, f) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%)$, g) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$, h) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(1\%)$ em pH=3.



Fonte: O autor, 2020

Após o refinamento das sínteses em pH=3, os parâmetros de rede, volume de célula e tamanho de cristalito de cada material foram agrupados na Tabela 11 e 12 e na Figura 29, um gráfico que mostra a variação do tamanho de cristalito de acordo com a quantidade de dopantes. A Tabela 13 resume a quantidade em porcentagem de cada fase obtida para os materiais.

Na síntese em pH=3, para a fase ortorrômbica, os óxidos de nióbio dopados com titânio apresentaram um tamanho de cristalito maior em comparação aos óxidos de nióbio dopados com cério, enquanto para a fase monoclinica foi observado que o cério apresentou um tamanho de cristalito maior do que o do titânio.

O tamanho de cristalito do óxido de nióbio dopado com titânio na fase ortorrômbica apresentou crescimento com o aumento da quantidade de dopante, já para a fase monoclinica observou-se que o tamanho de cristalito diminuiu até a concentração de 0,5%.

Os óxidos de nióbios dopados com cério sintetizados em pH=3, apresentaram uma diminuição no tamanho de cristalito na dopagem de 0,5% comparado com o óxido de nióbio puro na fase monoclinica. Na fase ortorrômbica, o tamanho decresceu até dopagem de 0,8%. Não foi possível calcular pelo refinamento o tamanho de cristalito do óxido de nióbio puro sintetizado em pH=3 na fase ortorrômbica para efeito de comparação com os dos materiais dopados.

Tabela 11: Parâmetros de rede e volume da célula calculados através do refinamento em pH=3

Material	Parâmetros de rede						Volume da célula	
	orto			mono			orto	mono
	a	b	c	a	b	c		
T- Nb ₂ O ₅	6,17	29,17	3,93					
H- Nb ₂ O ₅				21,15	3,82	19,35		
Nb ₂ O ₅	6,173	29,262	3,927	21,252	3,83	19,384	709,351	642,5993
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	6,169	29,214	3,92	21,246	3,827	19,398	706,467	642,3782
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	6,163	29,236	3,923				706,8519	-
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	6,164	29,275	3,933	21,194	3,385	19,361	709,7142	565,7149
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	6,166	29,235	3,924	21,21	3,833	19,362	707,3521	641,1032
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	6,167	29,247	3,926	21,142	3,834	19,441	708,1179	641,8226
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	6,163	29,224	3,919	21,288	3,826	19,414	705,8413	644,0107
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	6,168	29,248	3,929	21,288	3,822	19,267	708,7981	638,4661

Legenda: Monoclínica = mono e Ortorrômbica = orto

T- Nb₂O₅ = fase ortorrômbica

H- Nb₂O₅ = fase monoclínica

Fonte: O autor, 2022

Tabela 12: Cálculo do tamanho de cristalido obtidos após o refinamento em pH=3

Material	Tamanho de cristalito(nm)		X ²
	orto	mono	
Nb ₂ O ₅	-	35,713 ± 0,984	1,608
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	137,725 ± 31,436	31,314 ± 1,941	2,184
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	119,364 ± 5,353	-	2,660
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	84,750 ± 15,496	-	2,399
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	155,358 ± 31,165	22,521 ± 2,736	2,448
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	215,792 ± 35,353	34,938 ± 1,762	2,519
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	297,551 ± 190,325	38,977 ± 2,218	3,359
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	-	26,026 ± 1,280	2,170

Legenda: Monoclínica = mono e Ortorrômbica = orto

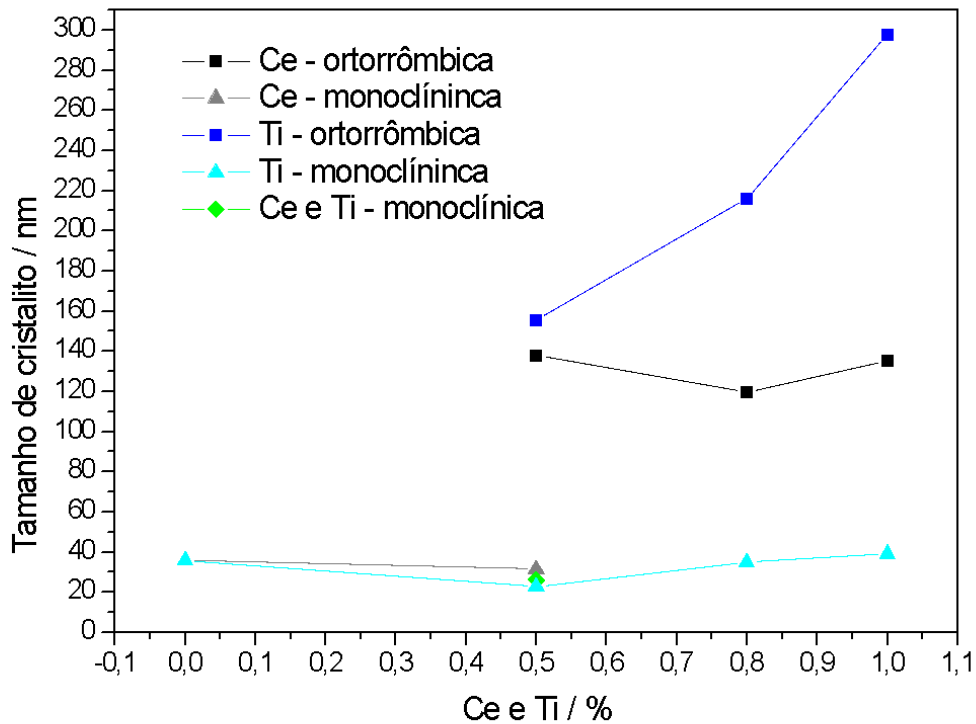
Fonte: O autor, 2022

Tabela 13: Quantidade de cada fase em % em pH=3.

Material	Ortorrômbica(%)	Monoclínica(%)
Nb ₂ O ₅	44,36	55,64
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	45,91	54,09
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	69,52	30,48
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	100	0
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	56,15	43,85
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	56,03	43,97
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	29,41	70,59
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%)	49,72	50,28

Fonte: O autor, 2022

Figura 29: Tamanho de cristalito *versus* % de Ce e Ti em pH = 3.



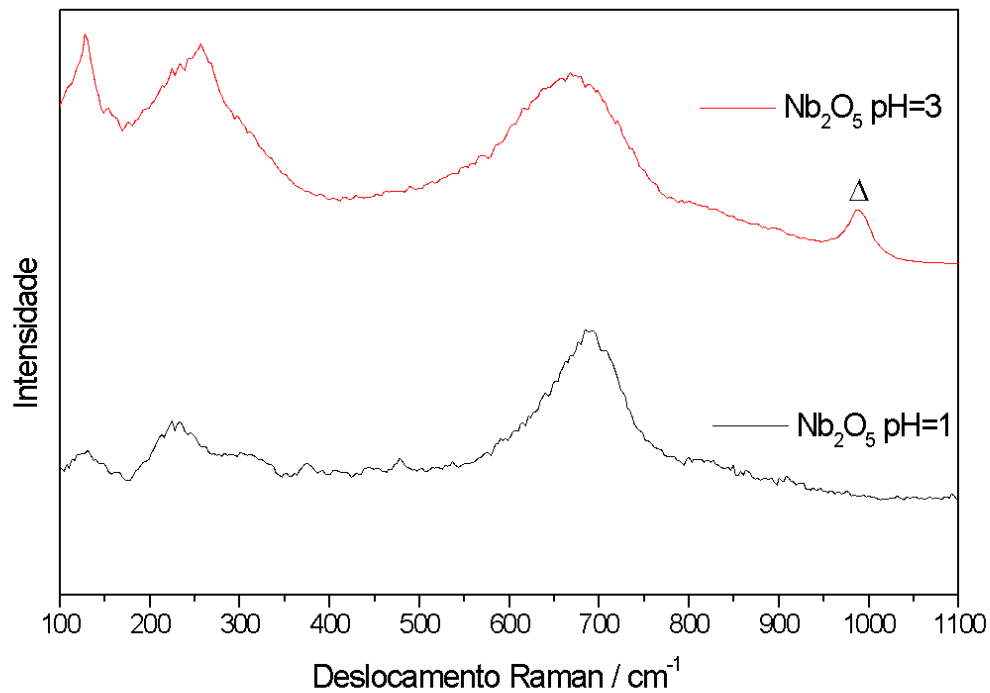
Fonte: O autor, 2022

4.3 Espectroscopia Raman

Na Figura 30, nota-se que os espectros dos óxidos de nióbio puros apresentam basicamente o mesmo perfil, os valores das bandas são destacados na Tabela 14. Bandas referentes à vibração do octaedro e referentes ao NbO_6 são bandas em comum de qualquer fase do Nb_2O_5 . Para identificação das fases tem-se as bandas referentes a vibração Nb-O-Nb que ocorrem em deslocamentos diferentes para as diferentes fases, conforme descrito na Tabela 15, e a banda referente ao modo de estiramento assimétrico do Nb=O observada somente para a fase monoclinica (FERREIRA *et al.*, 2019).

Todas as amostras estudadas apresentaram a fase ortorrômbica, portanto a vibração Nb-O-Nb de ambas as fases é observada em todas as amostras. Contudo, a banda em $\sim 990 \text{ cm}^{-1}$ referente ao Nb=O servirá de guia para identificação da fase monoclinica.

Figura 30: Espectro Raman dos óxidos de nióbio sintetizados em diferentes pH



Legenda: Δ = banda da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

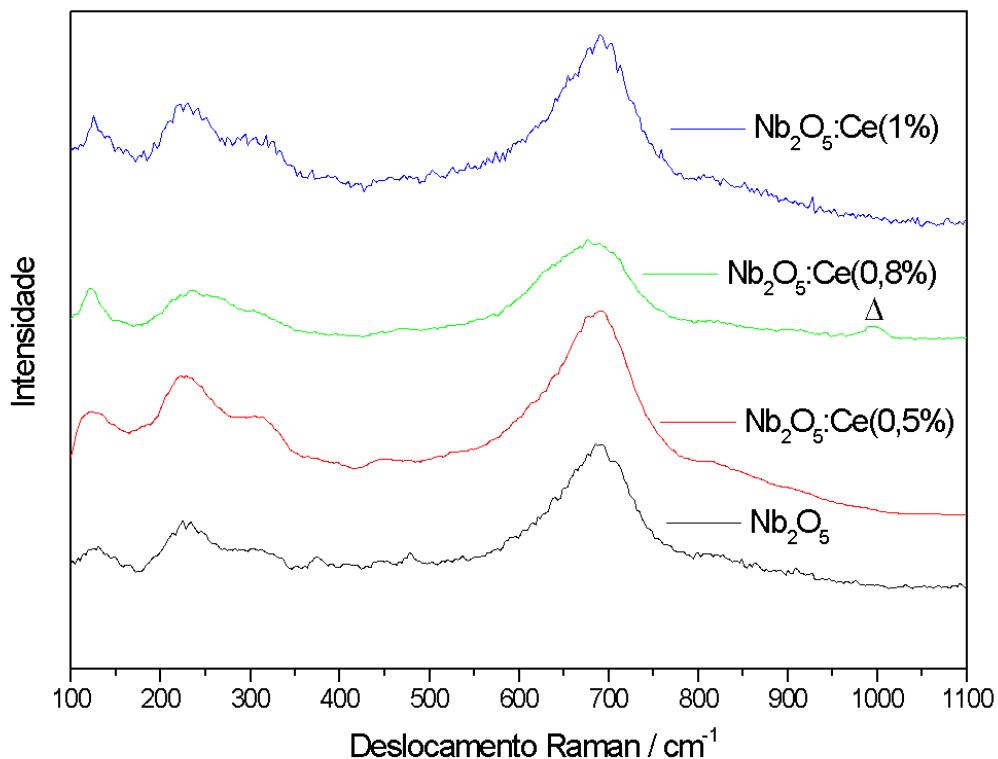
Tabela 14: Bandas referente ao modo vibracional do Nb₂O₅ ortorrômbico e monoclinico.

Modo vibracional	Cm ⁻¹
Vibração do octaedro	~150
Nb-O-Nb Fase T	~264-306
NbO ₆ distorcido	~627-720
Nb-O-Nb Fase H	~850
Nb=O Fase H	~990

Fonte: O autor, 2022

É observado que a presença de cério e/ou titânio não apresentou alteração nas bandas dos óxidos (Figura 31 a 34), indicando que o material não sofreu alteração na fase cristalina. Os espectros Raman confirmam o que foi observado pela difratometria de Raios X, para as amostras que apresentaram formação da fase monoclinica também foi observado a presença da banda referente ao modo vibracional Nb=O Fase H, detectado em $\sim 990\text{ cm}^{-1}$. Ressalta-se que a intensidade da banda aumenta de acordo com o aumento da proporção da fase monoclinica, assim como calculado através do refinamento de Rietveld (Apêndice A).

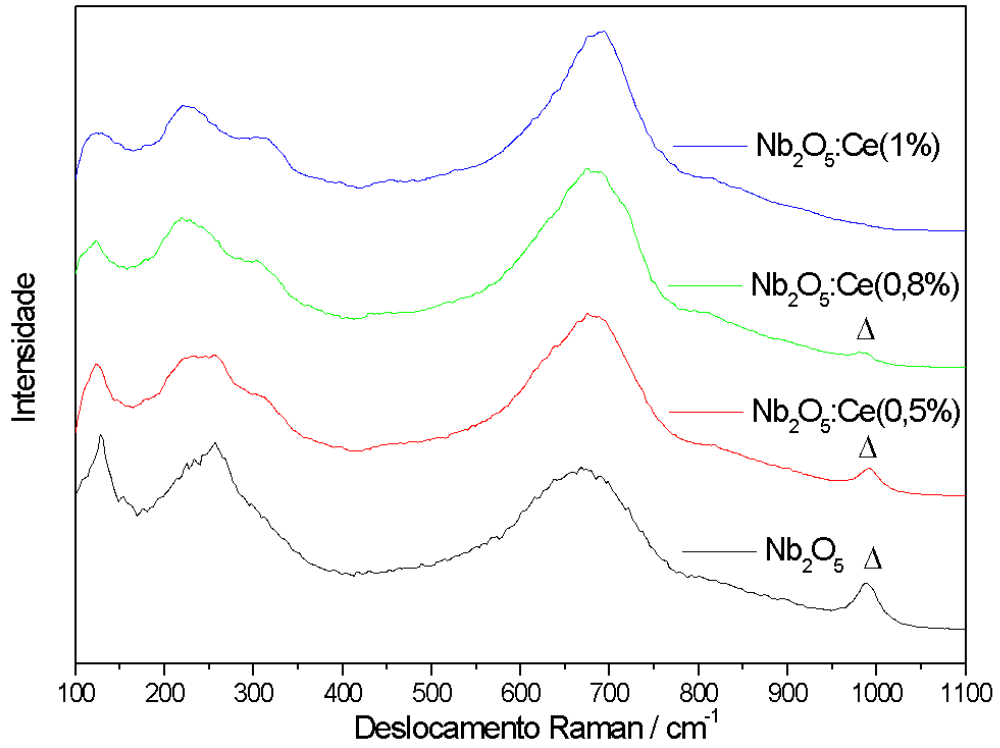
Figura 31: Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério sintetizados em pH=1



Legenda: Δ= banda da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

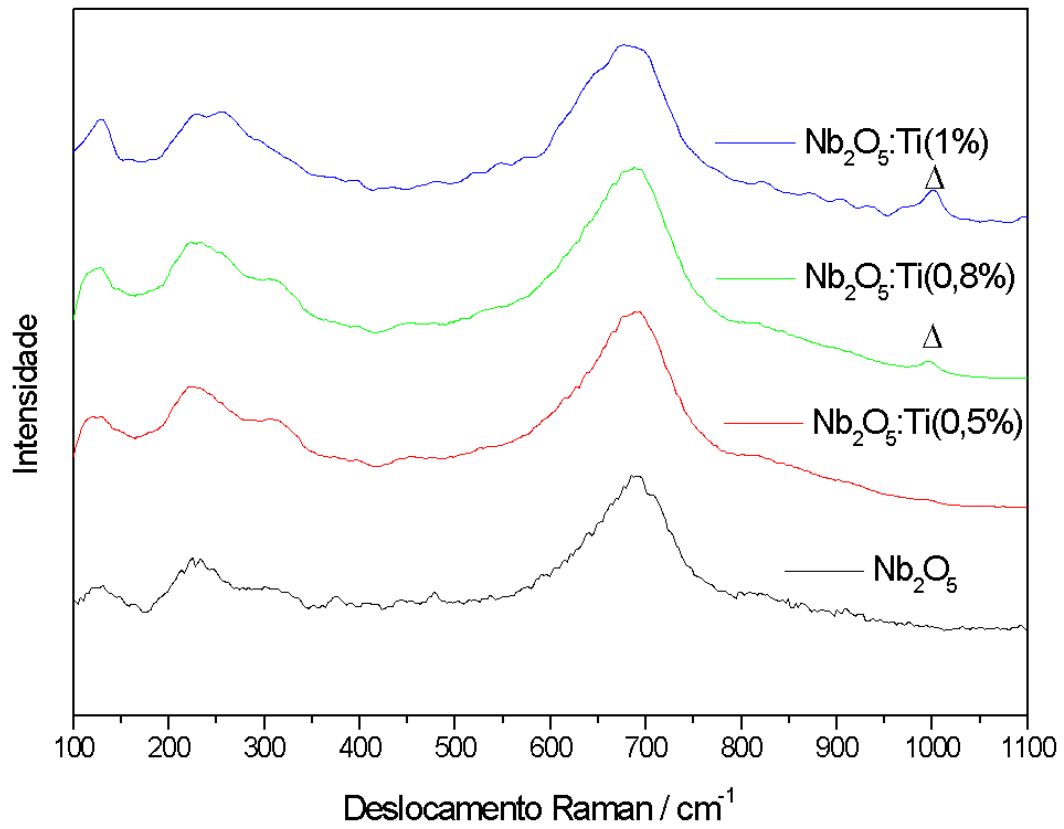
Figura 32: Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério sintetizados em pH=3



Legenda: Δ= banda da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

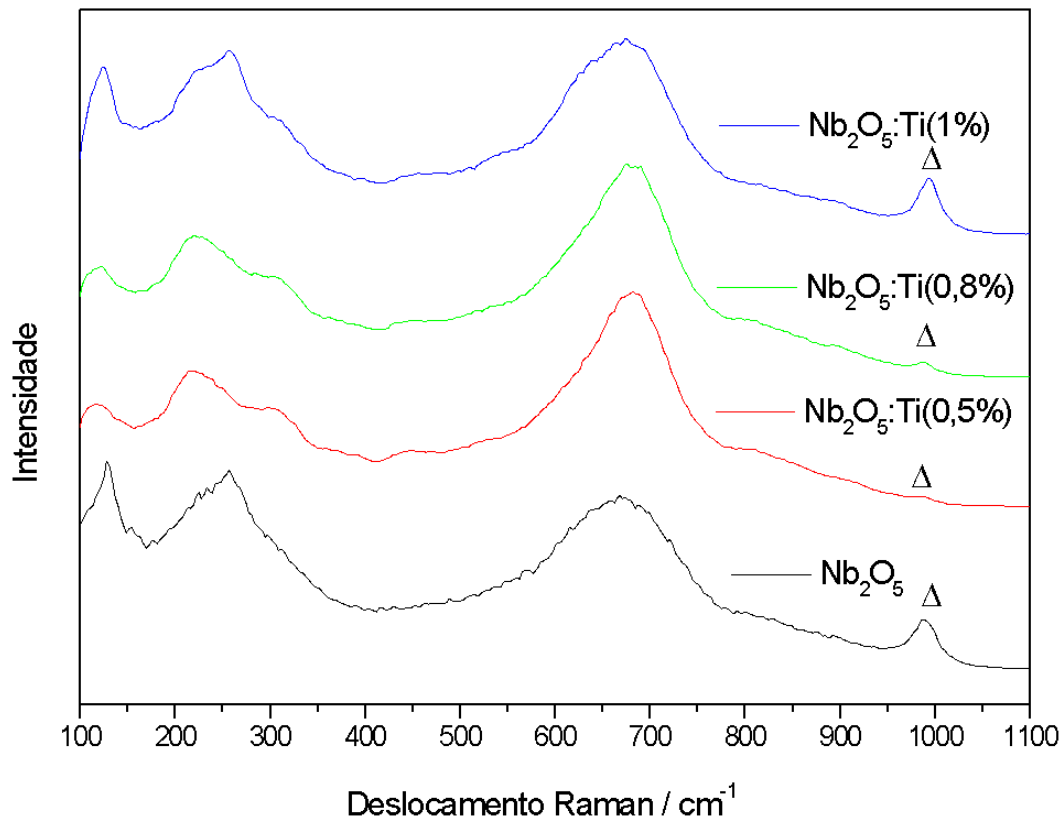
Figura 33: Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com titânio sintetizados em pH=1



Legenda: Δ = banda da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

Figura 34: Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com titânio sintetizados em pH=3

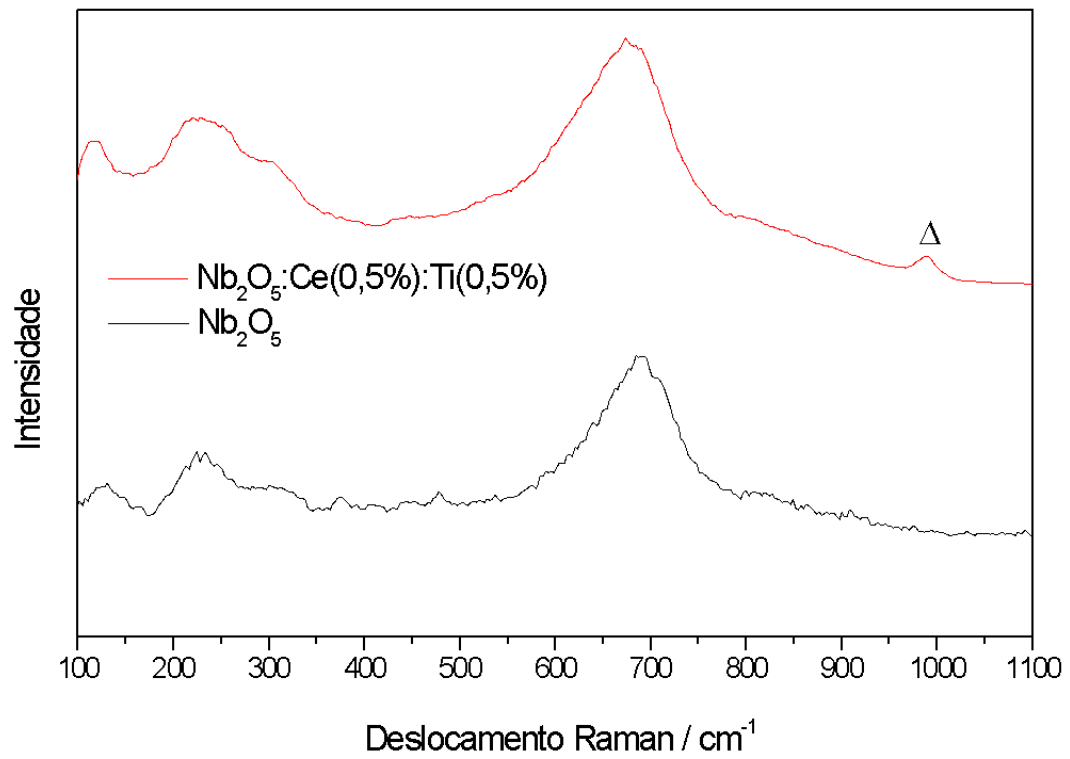


Legenda: Δ = banda da fase monoclínica

Fonte: O autor, 2022

Os perfis dos espectros Raman das amostras contendo maiores quantidades de cério e titânio (50% cada) encontram-se na Figura 35 e 36. A amostra preparada em pH 3 merece especial atenção, uma vez que apresentou uma banda em $\sim 455 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída ao modo vibracional E_g da fase rutila do TiO_2 . (SHAIKH *et al.*, 2016)

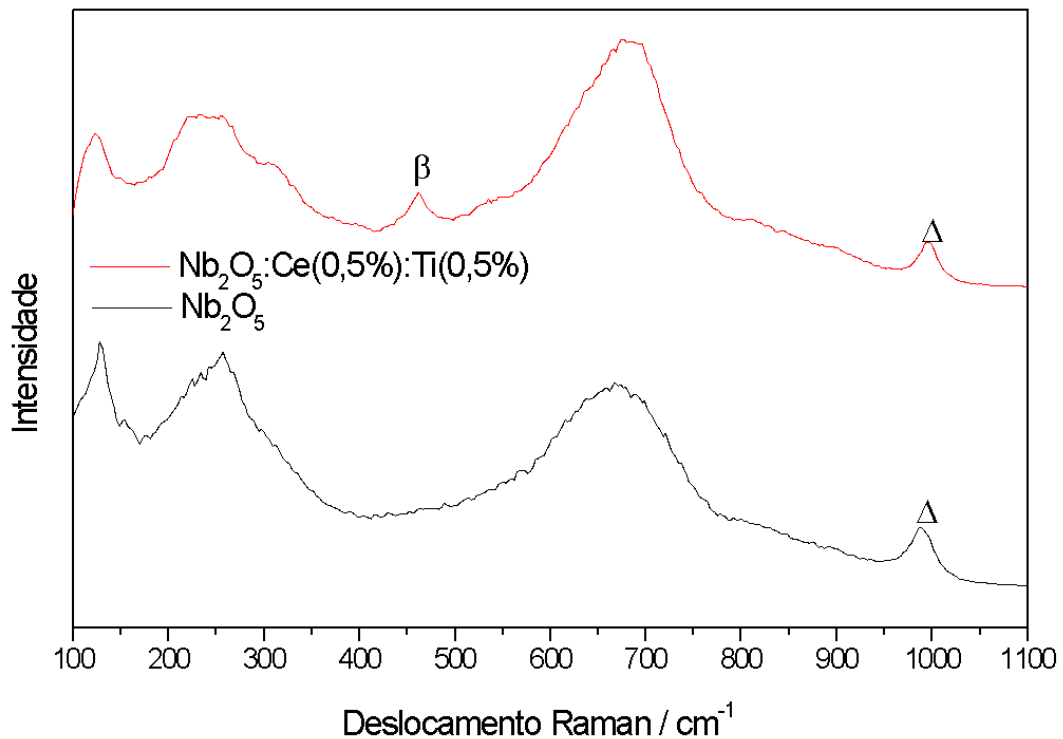
Figura 35: Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio sintetizados em pH=1



Legenda: Δ = banda da fase monoclinica

Fonte: O autor, 2022

Figura 36: Espectro Raman dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio sintetizados em pH=3



Legenda: Δ = banda da fase monoclinica

B= banda Eg da fase rutila do TiO_2

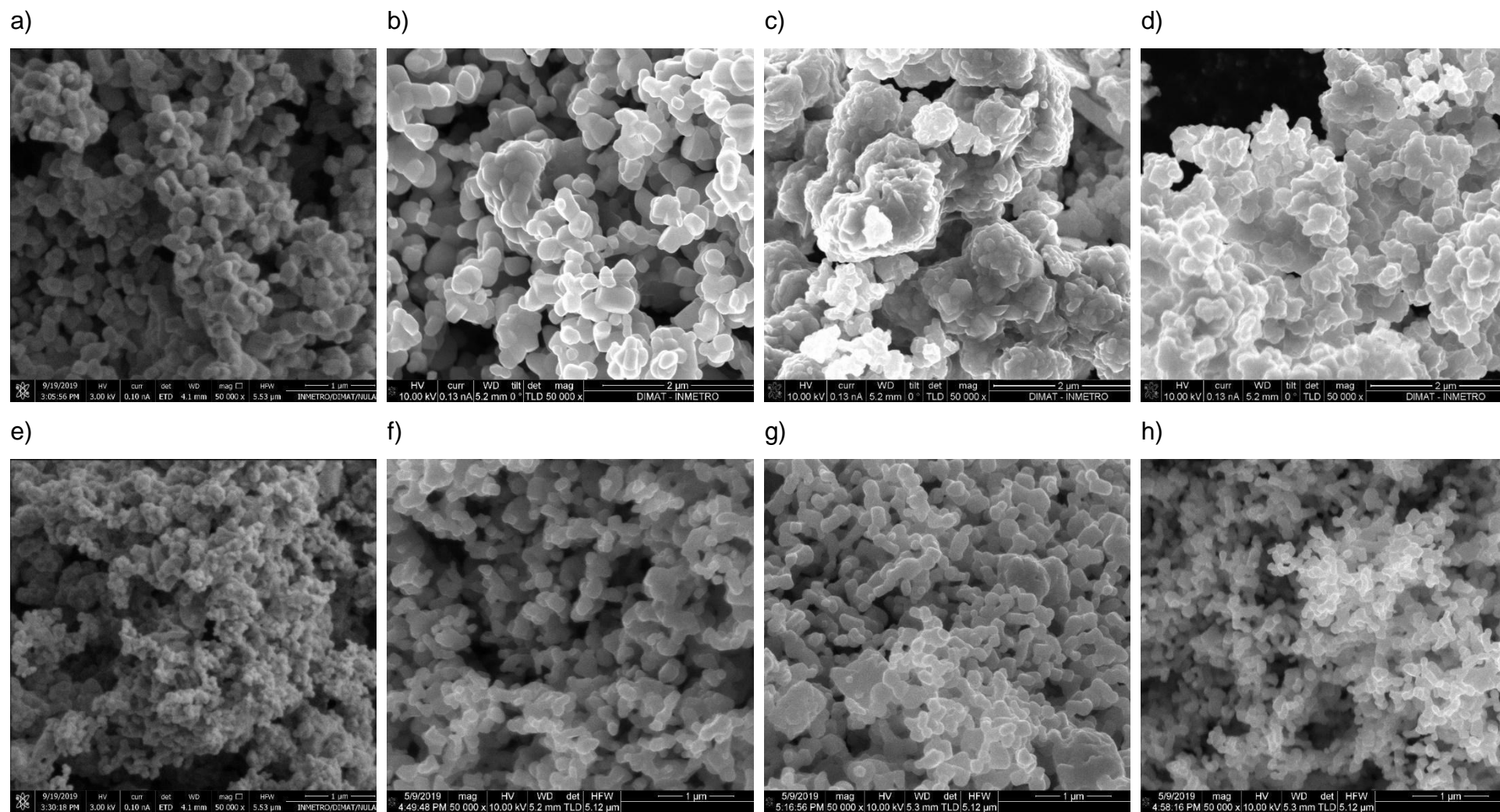
Fonte: O autor, 2022

4.4 Microscopia eletrônica de varredura e análise por Espectroscopia por dispersão de Raios X

A morfologia dos óxidos puros sintetizados em pH=1 (Figura 37) apresentou aspecto na forma de esferas aglomeradas, e que foi adicionado cério observou-se uma tendência à agregação das partículas. Nos materiais contendo titânio, a morfologia se manteve no formato esférico com tendência à formação de

aglomerados. Ao aumentar a quantidade do dopante observou-se um aumento na agregação e leve mudança na morfologia. O material contendo cério e titânio ao mesmo tempo (Figura 37e), mostrou uma morfologia indefinida com bastante aglomerados.

Figura 37: Imagens de MEV : a) Nb_2O_5 , b) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%)$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(1\%)$, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%):\text{Ti}(0,5\%)$, f) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,5\%)$, g) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,8\%)$, h) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(1\%)$ em $\text{pH}=1$.

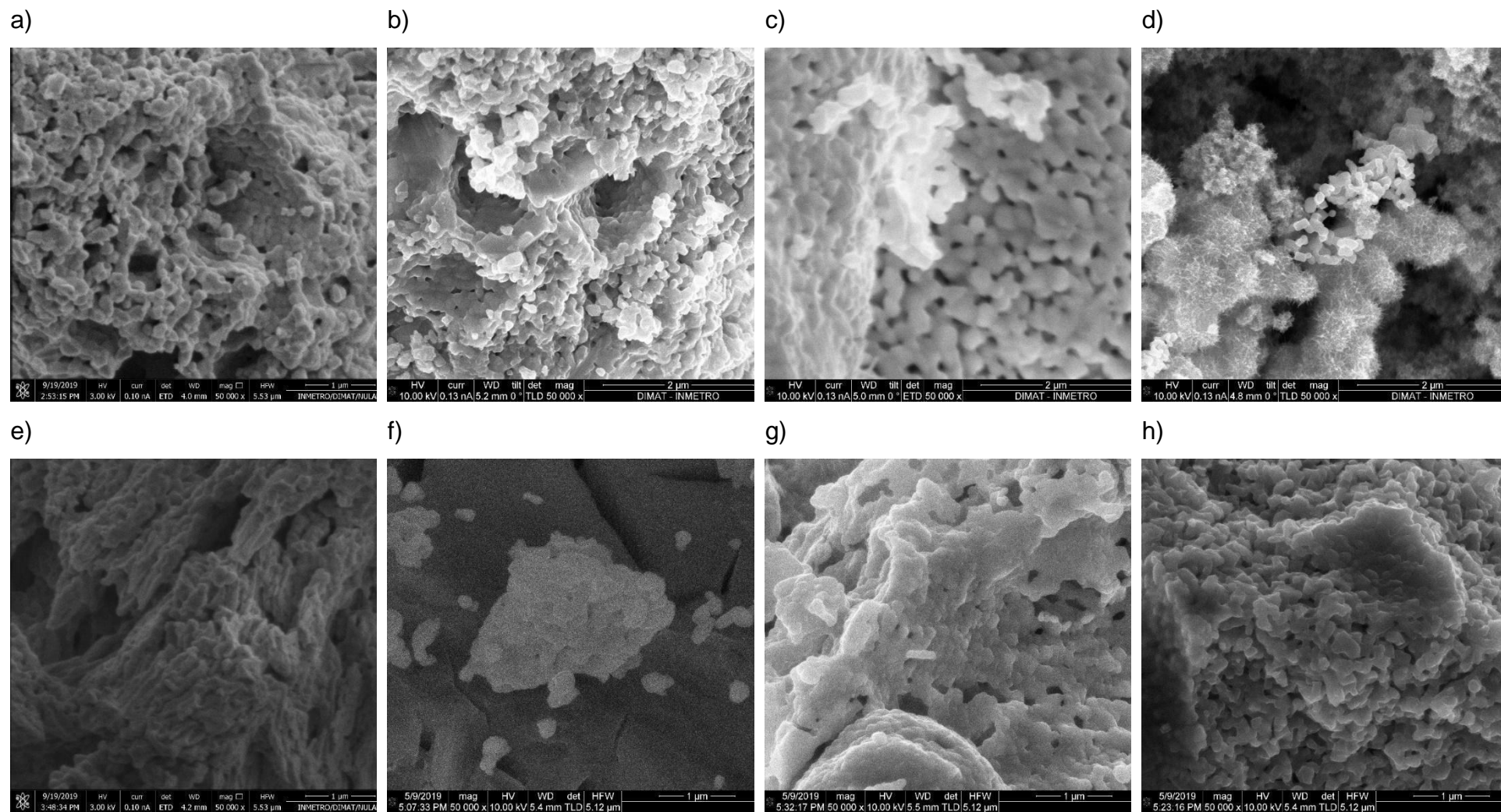


Fonte: O autor, 2022

O óxido de nióbio puro sintetizado em pH=3 (Figura 38) apresentou morfologia indefinida, com bastante aglomerados e formação de pequenas placas e alta porosidade. À medida que o cério foi adicionado notou-se um aumento nos aglomerados e na porosidade do material que aumentou com a quantidade de cério adicionada. Observou-se, ainda, morfologias distintas no material com 1% de cério, no qual a análise por EDS mostrará uma melhor distribuição na superfície.

Já nos materiais contendo titânio houve a formação de placas com poucos aglomerados e conforme a quantidade de metal foi aumentando, teve uma diminuição nessas placas e um aumento nos aglomerados do material. Enquanto no material contendo cério e titânio houve uma formação de pequenas placas porosas com bastante aglomerado.

Figura 38: Imagens de MEV : a) Nb_2O_5 , b) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%)$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(1\%)$, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%):\text{Ti}(0,5\%)$, f) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,5\%)$, g) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,8\%)$, h) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(1\%)$ em $\text{pH}=3$.



Fonte: O autor, 2022

As amostras foram submetidas à EDS com intuito de estimar a relação Nb:Ce e Nb:Ti nos materiais obtidos. Ressalta-se que as medidas foram realizadas em regiões diferentes das amostras, confirmando a homogeneidade das proporções das espécies por todo material. Pelas Tabelas 15 e 17 de porcentagem em mol dos elementos obtidos por EDS, pode-se visualizar que a incorporação de cério e titânio no óxido de nióbio foi efetiva, sendo que em todos os casos a quantidade de titânio foi maior do que o planejado, possivelmente a troca entre o Nb e o Ti é favorecida pela proximidade dos raios iônicos do Nb⁵⁺ (0,64 Å) e Ti⁴⁺ (0,51 Å). Diferente da dopagem com cério, em que a quantidade detectada foi menor do que o planejado na síntese, acredita-se que devido os raios das espécies iônicas de cério, Ce³⁺ (1,18 Å) e Ce⁴⁺ (1,02 Å), a troca do Nb pelo Ce torna-se inviável.

Ao observar o espectro de EDS dos óxidos de nióbios dopados com cério e/ou titânio em pH=1 e pH=3 nas Figuras 39 a 43, é possível detectar a presença de Cério e Titânio na superfície dos materiais de acordo com suas energias, com o aumento da quantidade do dopante é observado um aumento no pico referente aos metais. Nas Tabelas 15,16 e 17 encontra-se a relação em mol calculada pelo EDS na superfície dos materiais dopados com cério, titânio e os dopados com cério e titânio ao mesmo tempo.

Figura 39: Espectro do EDS dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=1

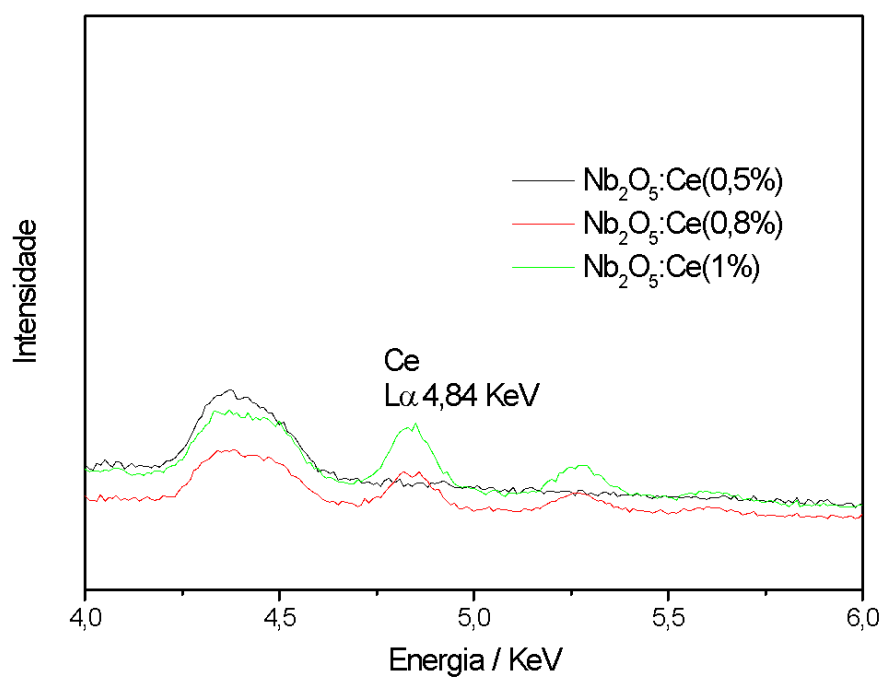
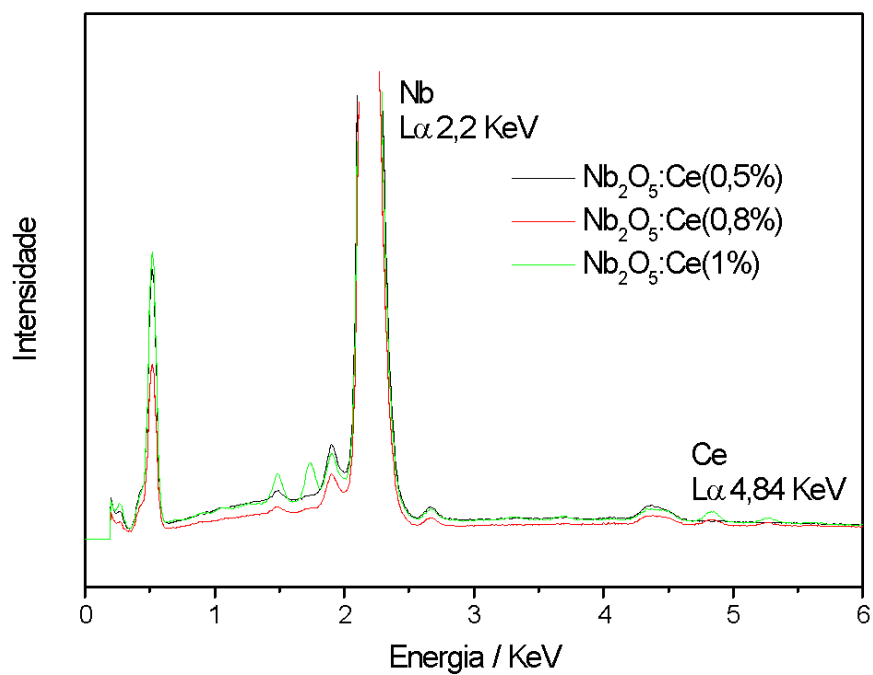


Figura 40: Espectro do EDS dos óxidos de Níbio dopados com Cério em pH=3

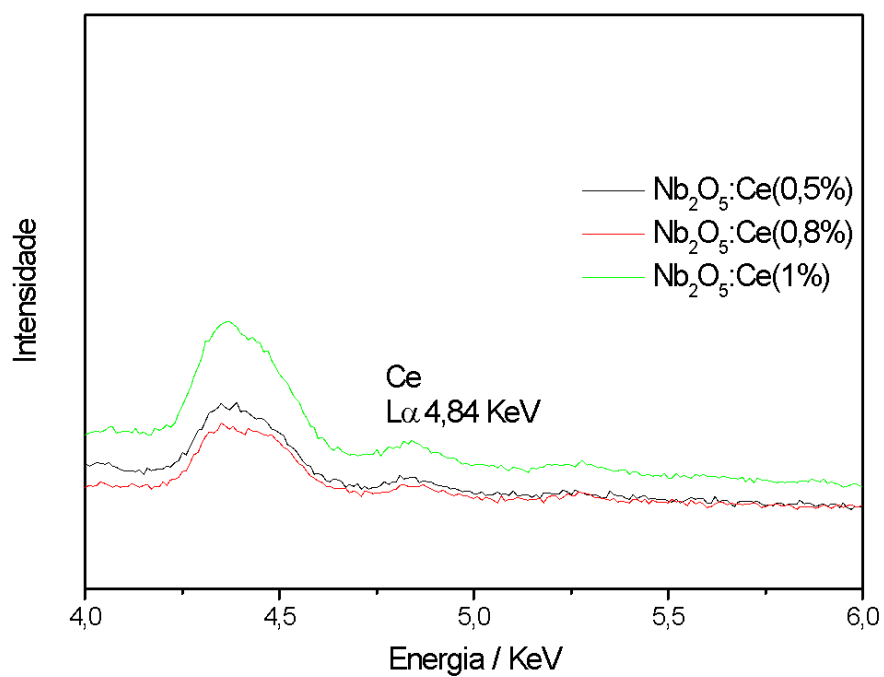
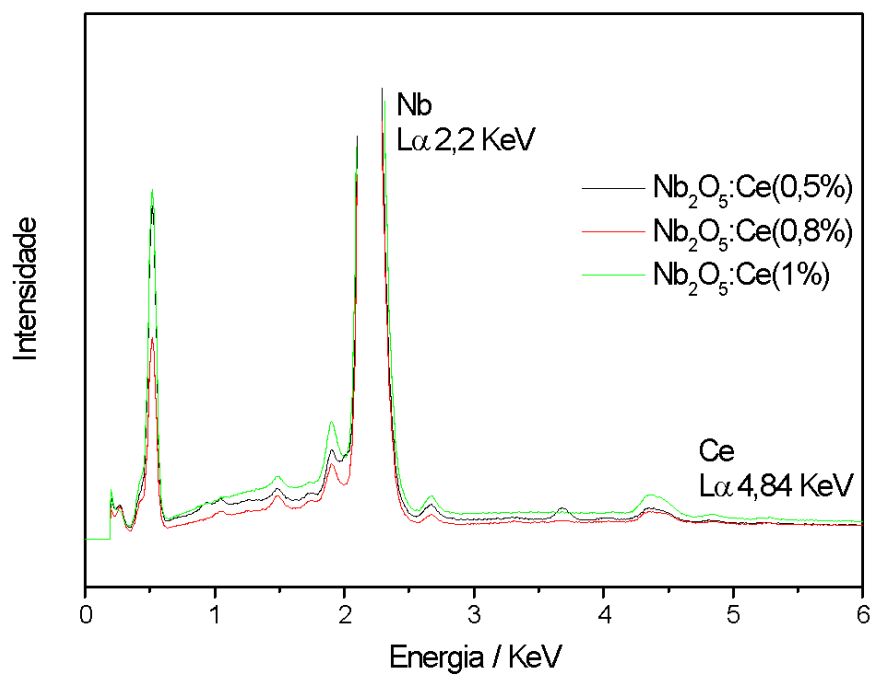


Tabela 15: Porcentagem em mol dos elementos obtidas por EDS dos óxidos de nióbio dopados com Cério.

Elemento	Linha	%mol – Nb ₂ O ₅ :Ce(X%)					
		pH=1			pH=3		
		0,5%	0,8%	1%	0,5%	0,8%	1%
Nb	L α	99,73	99,33	99,06	99,80	99,80	99,54
Ce	L α	0,27	0,67	0,94	0,20	0,20	0,46

Fonte: O autor, 2022

Figura 41: Espectro do EDS dos óxidos de Nióbio dopados com Titânio em pH=1

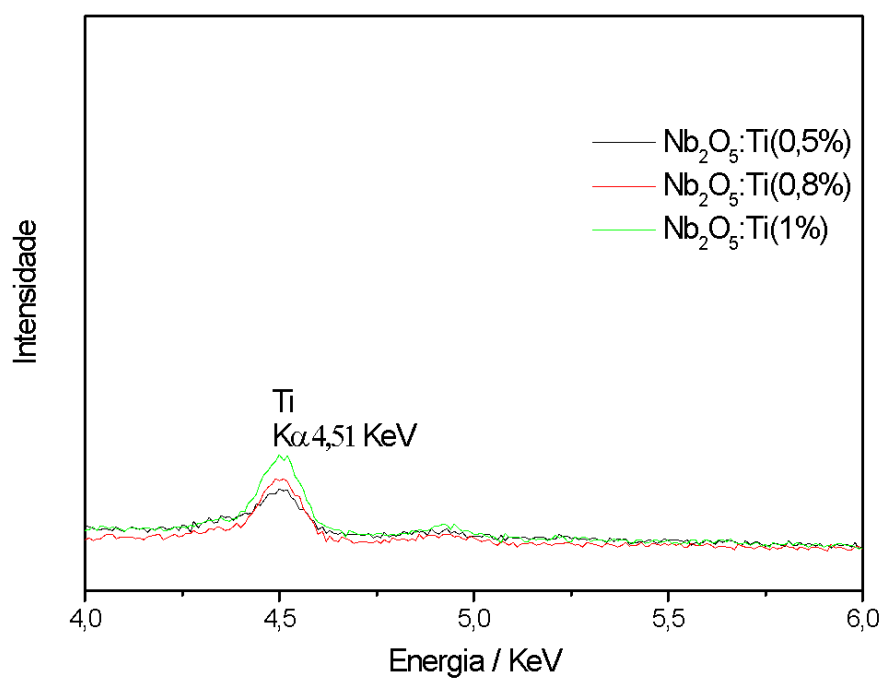
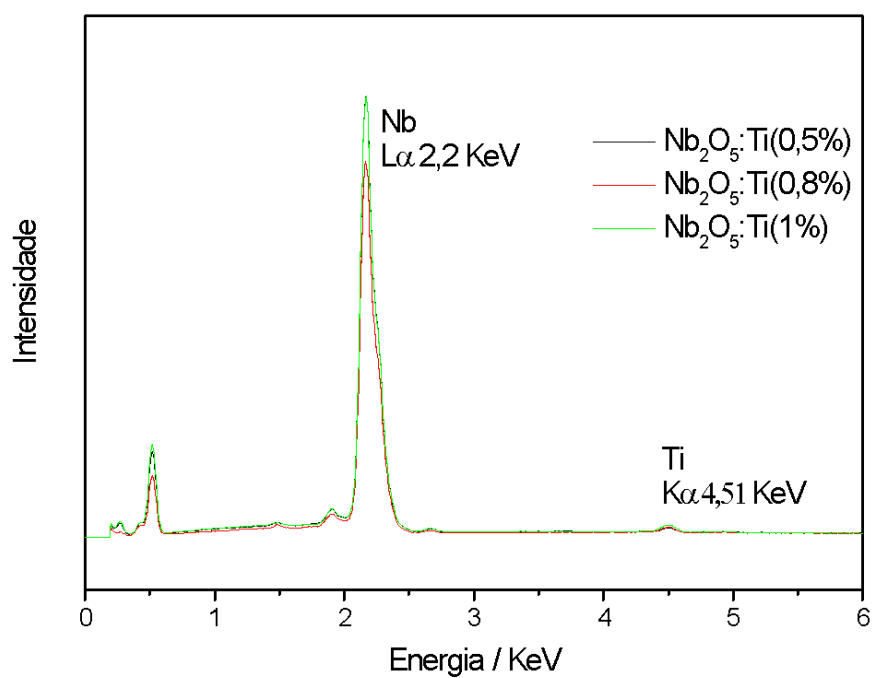


Figura 42: Espectro do EDS dos óxidos de Nióbio dopados com Titânio em pH=3

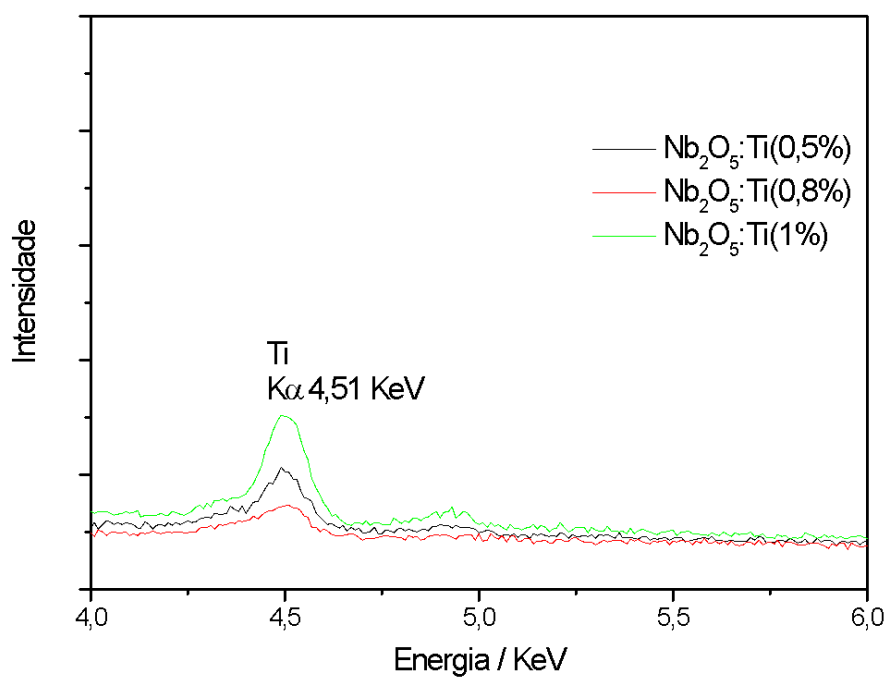
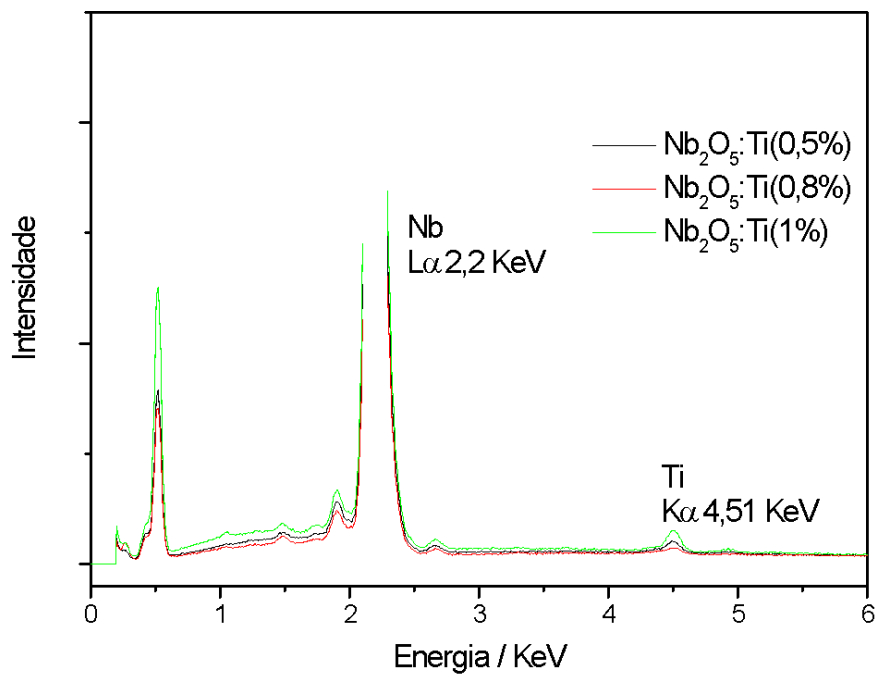


Tabela 16. Porcentagem em mol dos elementos obtidas por EDS dos óxidos de nióbio dopados com Titânio.

Elemento	Linha	%mol – Nb ₂ O ₅ :Ti(X%)					
		pH=1			pH=3		
		0,5%	0,8%	1%	0,5%	0,8%	1%
<i>Nb</i>	<i>Lα</i>	96,45	93,59	93,38	95,64	95,03	92,33
<i>Ti</i>	<i>Kα</i>	3,55	6,41	6,62	4,36	4,97	7,67

Fonte: O autor, 2022

Figura 43: Espectro do EDS dos óxidos de Nióbio dopados com Cério e Titânio em pH=1 e pH=3

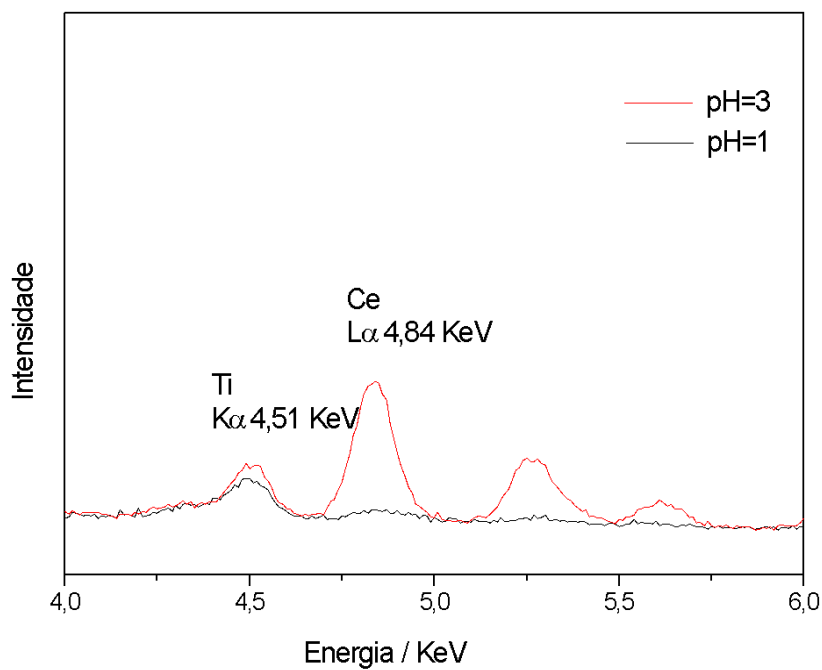
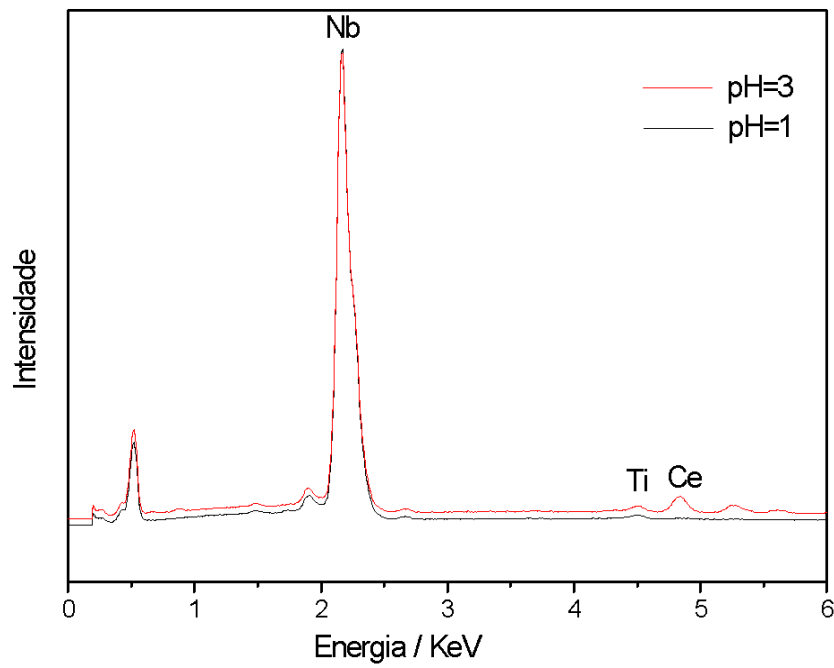


Tabela 17: Porcentagem em mol dos elementos obtidas por EDS dos óxidos de nióbio dopados com Cério e Titânio

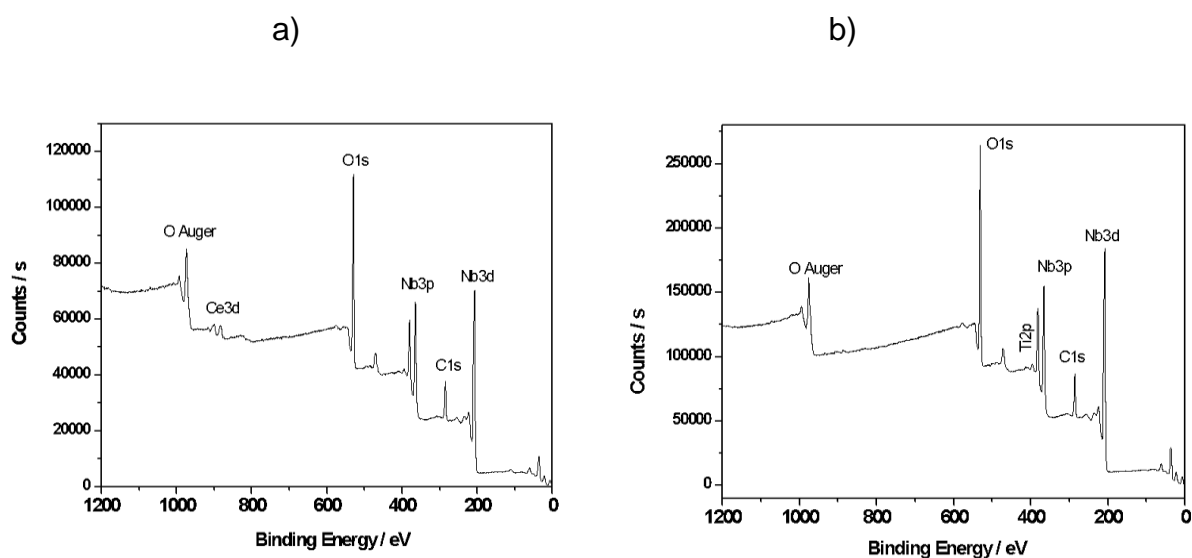
Elemento	Linha	%mol – Nb ₂ O ₅ :Ce(0.5%):Ti(0.5%)	
		pH=1	pH=3
<i>Nb</i>	<i>Lα</i>	96,70	90,60
<i>Ce</i>	<i>Lα</i>	0,33	4,34
<i>Ti</i>	<i>Kα</i>	2,97	5,06

Fonte: O autor, 2022

4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X

Os espectros de XPS foram obtidos para as amostras dopadas em pH=1, Figuras 44a e 44b. A análise confirmou a presença de cério e titânio nos óxidos de nióbio e permitiram a observação de seus estados químicos de oxidação. Todos os espectros XPS mostraram picos atribuídos aos sinais de nióbio, oxigênio e carbono. No Apêndice C encontram-se todos os espectros obtidos.

Figura 44: Espectros de XPS dos materiais dopados com: a) Cério b) Titânio



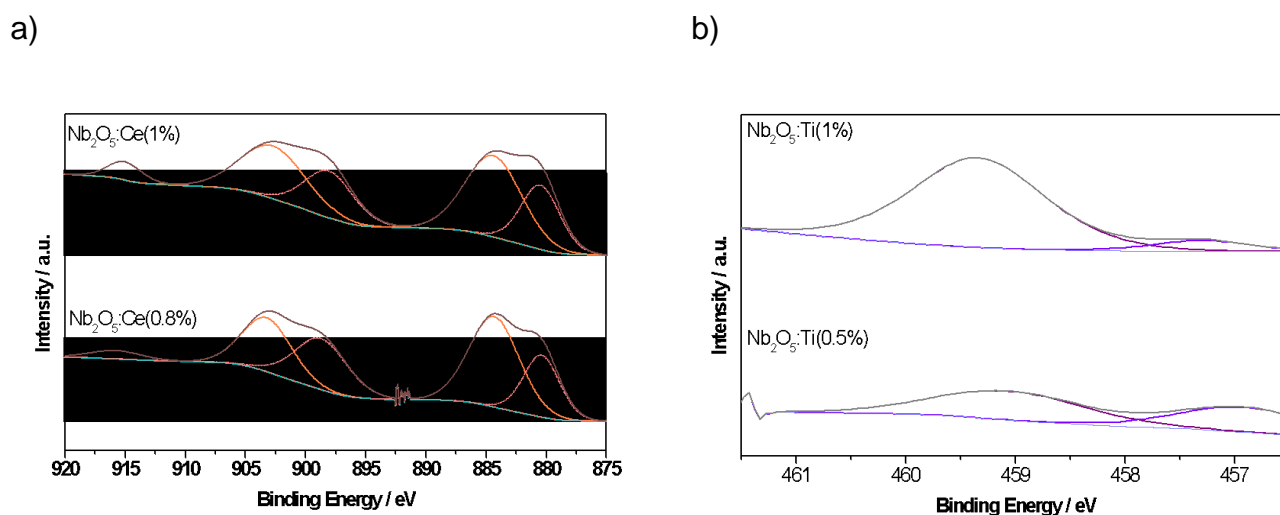
Fonte: O autor, 2022

Os espectros Ce-3d são bastante complexos devido à coexistência de diferentes estados finais e picos que podem ser rastreáveis ou não em diferentes energias de ligação. As configurações do estado fundamental do cério são $[\text{Xe}]4f^1(5d6s)^3$ para Ce^0 , $[\text{Xe}]4f^1(5d6s)^0$ para Ce^{3+} e $[\text{Xe}]4f^0(5d6s)^0$ para Ce^{4+} . (ELOIRDI *et al.*, 2018)

Através da Figura 45a para os óxidos preparados na presença de cério foi identificado picos nas regiões de 875 a 890 eV e de 895 a 907 eV, são referentes às espécies de Ce^{3+} e Ce^{4+} na superfície do material, sendo predominante os picos do Ce^{3+} de acordo com as curvas deconvoluídas. Observou-se também um pico em aproximadamente 916 eV que é um indicador claro de Ce^{4+} porque não se sobrepõe a nenhuma linha de Ce^{3+} , não tendo sido observado em qualquer referência de material contendo somente Ce^{3+} (Qu *et al.*, 2013). Para o material preparado com menor carga de cério ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}0,5\%$), não foi identificado qualquer espécie de cério na superfície do material, o que pode ser atribuído a sensibilidade da análise usada, uma vez que a técnica de EDS detectou a presença de tal elemento.

A Figura 45b mostra o comportamento dos óxidos carregado com titânio, em todos os materiais foi observado a presença de Ti^{4+} majoritariamente, também é possível observar a formação de Ti^{2+} em menor extensão (HASHIMOTO; TANAKA, 2002) considera-se a possível redução de Ti^{4+} para Ti^{2+} durante a realização do experimento, a baixa quantidade da espécie reduzida possivelmente não reflete a realidade da superfície da amostra.

Figura 45: Deconvolução das curvas dos espectros de XPS dos materiais dopados com: a) Cério b) Titânio.

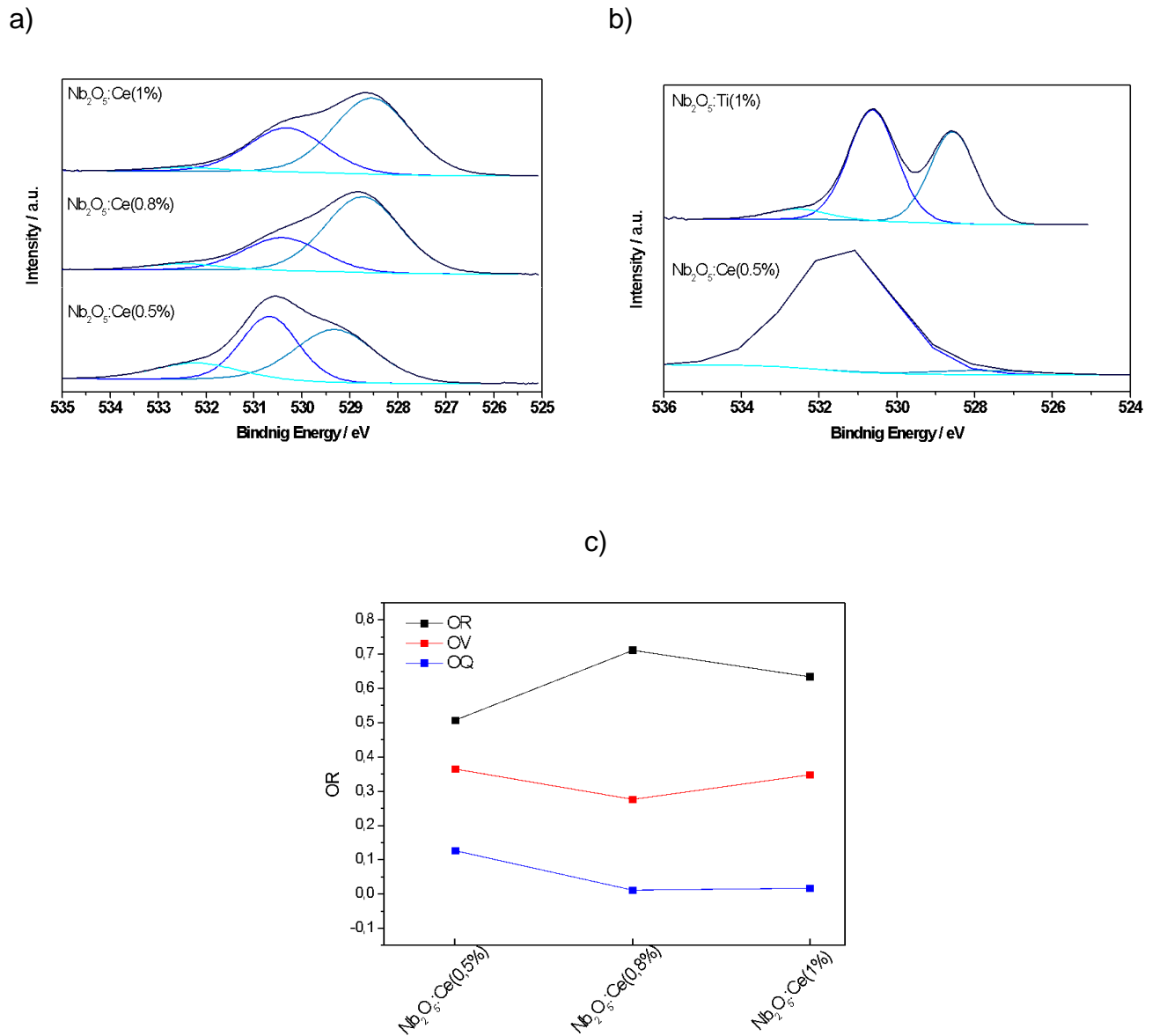


Fonte: O autor, 2022

Os espectros de XPS do O 1s, Figura 46a e 46b, trazem informações relevantes sobre a superfície do material. Os picos são assimétricos e a deconvolução deles gera de uma a três contribuições, em energias mais baixas os picos são atribuídos aos íons O^{2-} , normalmente rodeados por íons metálicos (M^{x+}) na estrutura dos óxidos (oxigênio reticular, OR); em energia intermediária observa-se sinal referente a deficiência de oxigênio, como as vacâncias de oxigênio (OV); e os sinais de energias mais altas estão relacionados aos oxigênios quimisorvidos (OQ) na superfície do material. (Qu *et al.*, 2013)

Para os materiais contendo cério foi possível realizar uma análise mais consistente dos dados de XPS e as razões de área relativa (%) das curvas ajustadas foram calculadas como mostrado no gráfico da Figura 47C. É observado que a quantidade de OR e OV são superiores a OQ o que indica um maior número de defeitos refletindo a introdução de vacâncias de oxigênio (Vo^{++} e Vo^{+}) nos materiais e, conseqüentemente, o desempenho fotocatalítico.

Figura 46: Deconvolução das curvas referente ao O1s dos espectros de XPS dos materiais dopados com: a) Cério e b) Titânio. E razão das áreas dos picos referentes a OR, OV e OQ.



Fonte: O autor, 2022

4.6 Análise de área específica

As isotermas de adsorção para os materiais puros e dopados em pH=1 e 3 são mostradas no Apêndice D, onde é apresentadas curvas de BET já com áreas baixas (LIN; YANG; WANG, 2011; BRUZIQUESI *et al.*, 2022), onde é observado isotermas do tipo IV, indicando um material mesoporoso, e histerese do tipo H3 com poros em formatos de cunha (Teixeira *et al.*, 2001), de acordo com a classificação da IUPAC; uma classificação para o Nb₂O₅ já conhecida na literatura (Chebanenko *et al.*, 2022).

Nos materiais em pH=1, é observado uma diminuição na área específica e um aumento do diâmetro de poros ao comparar o óxido puro com os dopados tanto com Cério quanto com Titânio. No caso dos dopados com Cério, tem-se uma tendência pelo crescimento dos diâmetros dos poros que complementa o que foi observado na para os tamanhos de cristalito obtidos através dos refinamentos dos difratogramas de raios X e, também, para o comportamento das partículas observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Para os óxidos dopados com titânio, o material com 1% apresentou misturas de fases, ortorrômbica e monoclinica, tendo sua área específica e diâmetro de poros não seguindo a tendência ao comparado com o material com 0,5 e 0,8%, que apresentaram valores próximos de área específica e diâmetros de poros, além de apresentaram uma morfologia bem parecidas, diferente do dopado com maior quantidade, onde sua morfologia foi alterada.

Em relação aos materiais sintetizados em pH=3, observou-se que os materiais que apresentaram formação de ambas as fases, ortorrômbica e monoclinica, possuem área específica baixa e diâmetros de poros elevados ao compará-los com os materiais de fase 100% ortorrômbica.

Por apresentar diversas morfologias, o material dopado com 1% de cério tem a maior área específica e o menor diâmetro de poros, diferente dos outros materiais de cério, que possuem praticamente uma única morfologia. Por outro lado, o óxido com 0,8% de cério apresentou maior aglomeração e uma maior área específica.

Como observado no DRX e no MEV, a adição de titânio no material levou à formação de placas que influenciou na diminuição do diâmetro de poros

e no aumento da área específica e no tamanho de cristalito. Ao diminuir a formação de placas e aumentar a aglomeração das partículas, evidencia-se o aumento no tamanho dos poros.

Os valores da área específica e tamanho de cristalito dos óxidos em pH=1 e 3 pode ser visto na Tabela 18 e 19

Tabela 18: Valores de área específica BET e diâmetro médio de poro BJH dos óxidos em pH=1.

Material	Área específica(m ² /g)	Diâmetro de poros(nm)
Nb ₂ O ₅ pH=1	5,93	3,46
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	2,38	48,22
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	3,14	181,8
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	2,80	8,32
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	4,77	8,65
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	4,15	7,48
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	1,35	13,91
Nb ₂ O ₅ :CeTi(0,5%)	4,19	6,32

Fonte: O autor, 2022

Tabela 19: Valores de área específica BET e diâmetro médio de poro BJH dos óxidos em pH=3

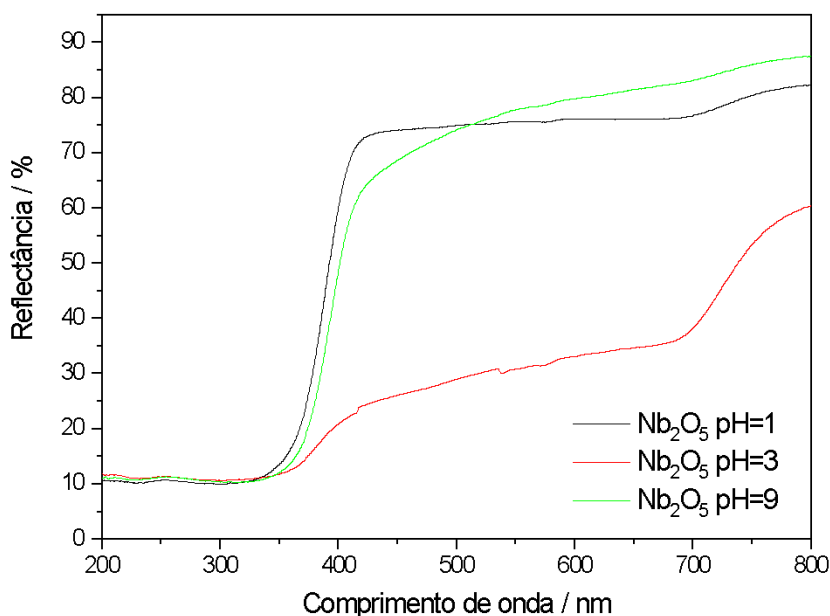
Material	Área específica(m ² /g)	Diâmetro de poros(nm)
Nb ₂ O ₅ pH=3	0,71	31,38
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%)	1,78	62,13
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%)	2,57	10,54
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%)	7,91	1,82
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%)	0,47	182,15
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%)	2,90	30,11
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%)	3,33	93,09
Nb ₂ O ₅ :CeTi(0,5%)	2,39	4,64

Fonte: O autor, 2022

4.7 Análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Ao observarmos os espectros de reflectância difusa das amostras de óxido de nióbio puro em diferentes pH, Figura 47, notamos a diferença na faixa de absorção da radiação UV-Vis. Apenas a variação no pH de síntese foi suficiente para promover a mudança na faixa de absorção dos materiais, o destaque é o material obtido em pH=3, o qual apresenta maior absorção na faixa do visível, indicando um possível melhor aproveitamento de luz solar.

Figura 47: Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio puro.

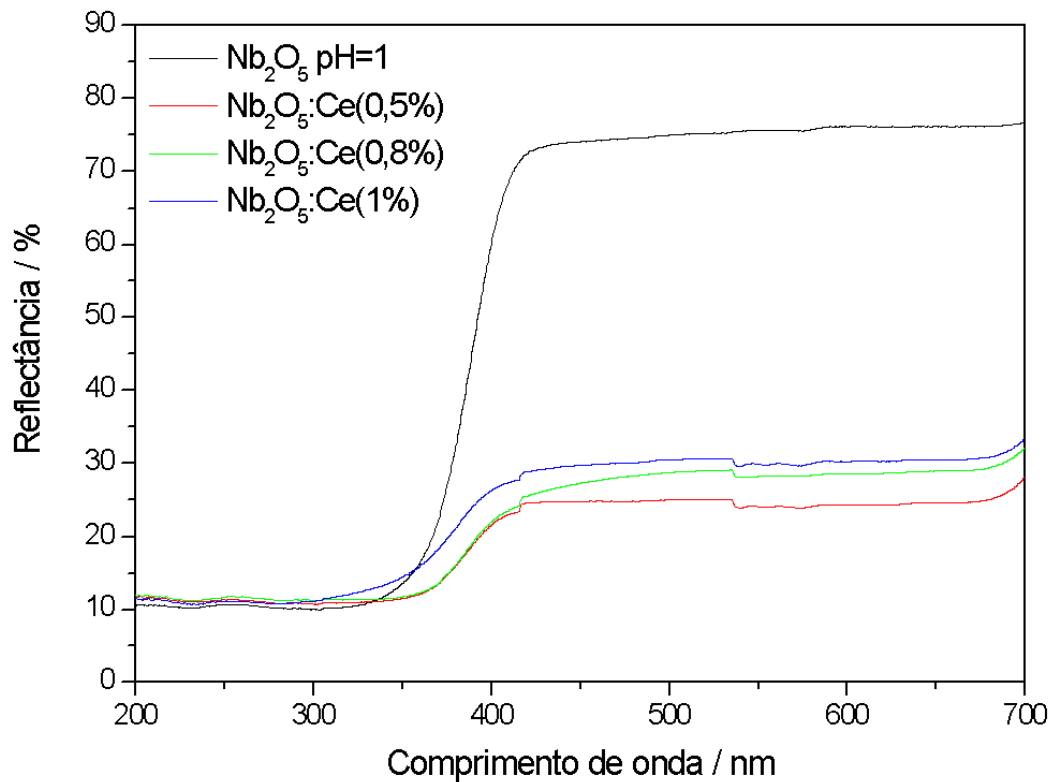


Fonte: O autor, 2022

Nos espectros de reflectância dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio sintetizados em pH=1, Figura 48 e 49, observamos que a adição de cério ou titânio leva ao aumento da absorção da radiação visível e conseqüentemente diminui o bandgap dos materiais. É importante ressaltar que uma baixa reflectância na região UV indica elevada absorção do material.

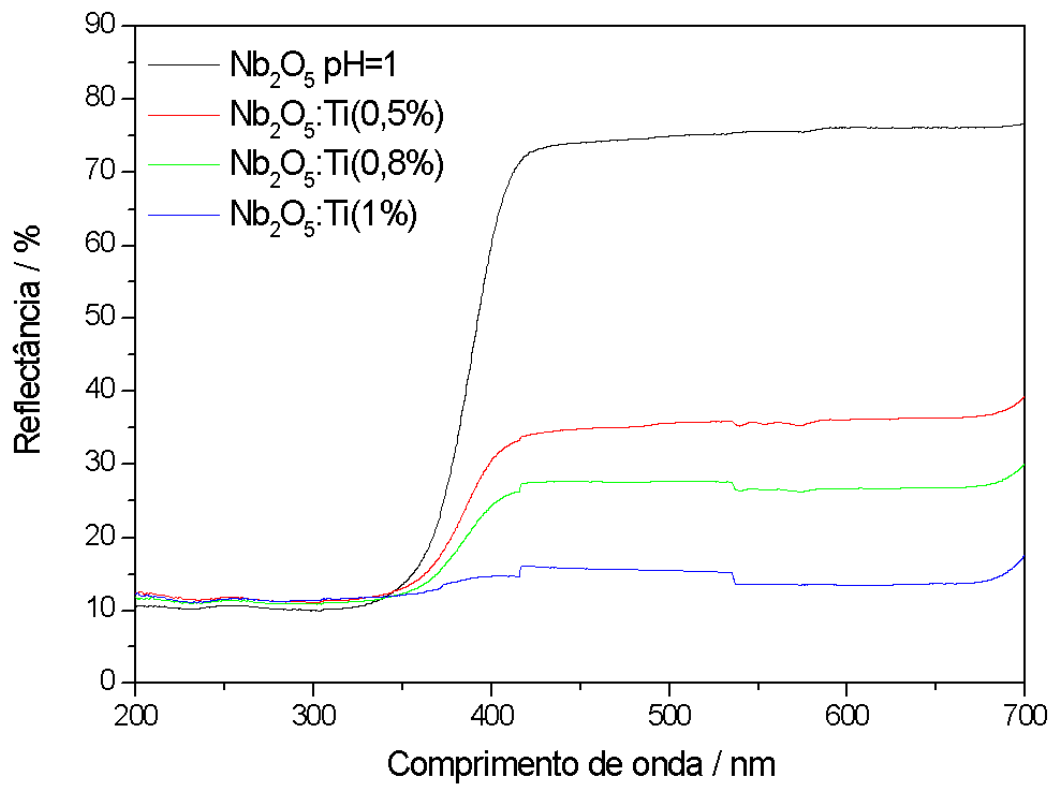
Os resultados confirmam que os materiais são capazes de absorver parte da radiação solar e que a adição de cério ou titânio resulta em um maior aproveitamento dela.

Figura 48: Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=1



Fonte: O autor, 2022

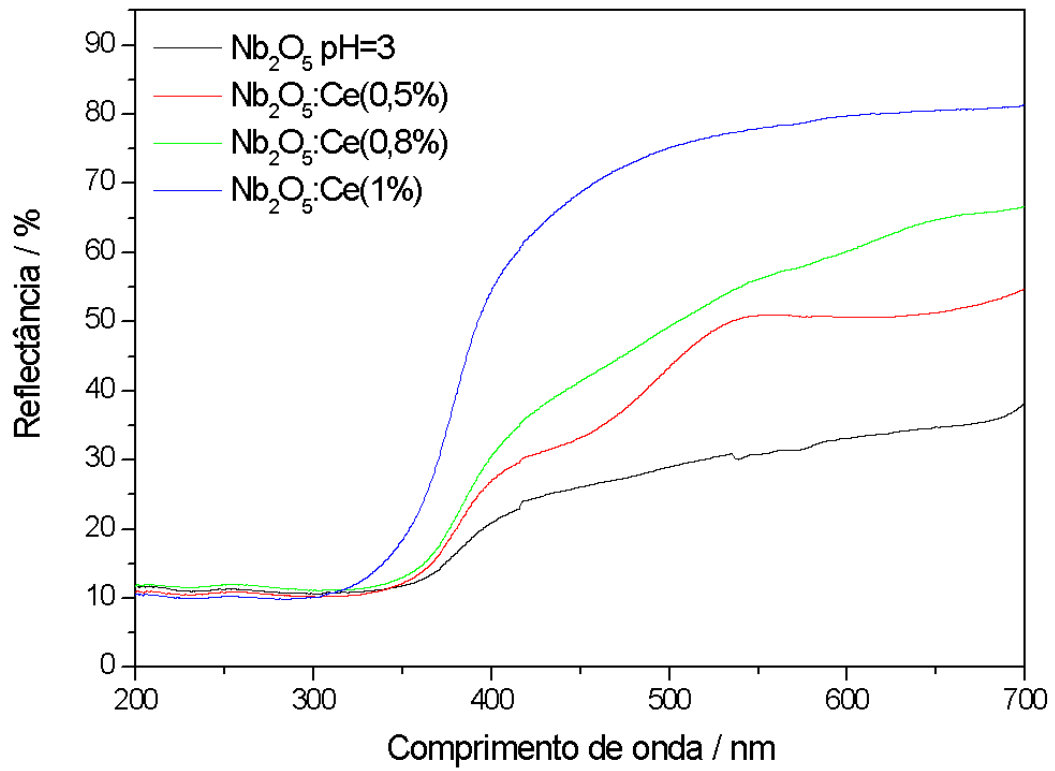
Figura 49: Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=1



Fonte: O autor, 2022

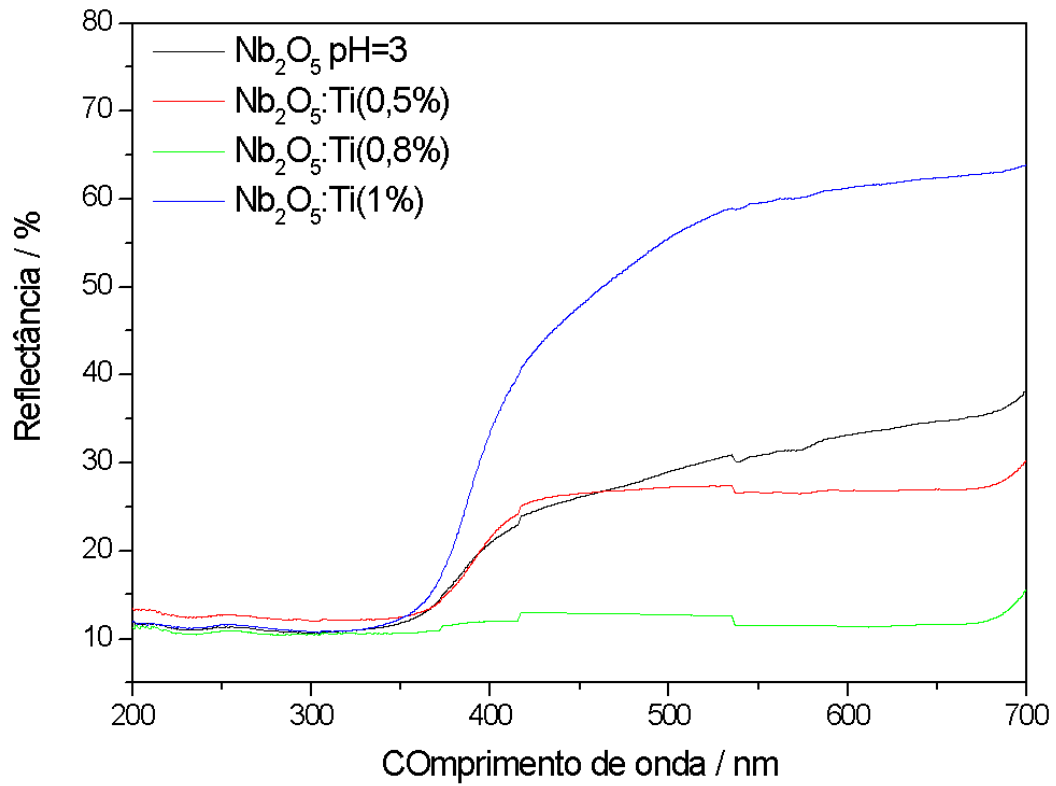
No caso dos materiais sintetizados em pH=3, o espectro de reflectância mostra que a adição de cério e titânio diminuiu a faixa de absorção dos materiais, Figuras 50 a 52, aumentando o bandgap, indicando que o material não seja bom no aproveitamento na radiação visível, não aproveitando a radiação solar.

Figura 50: Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=3



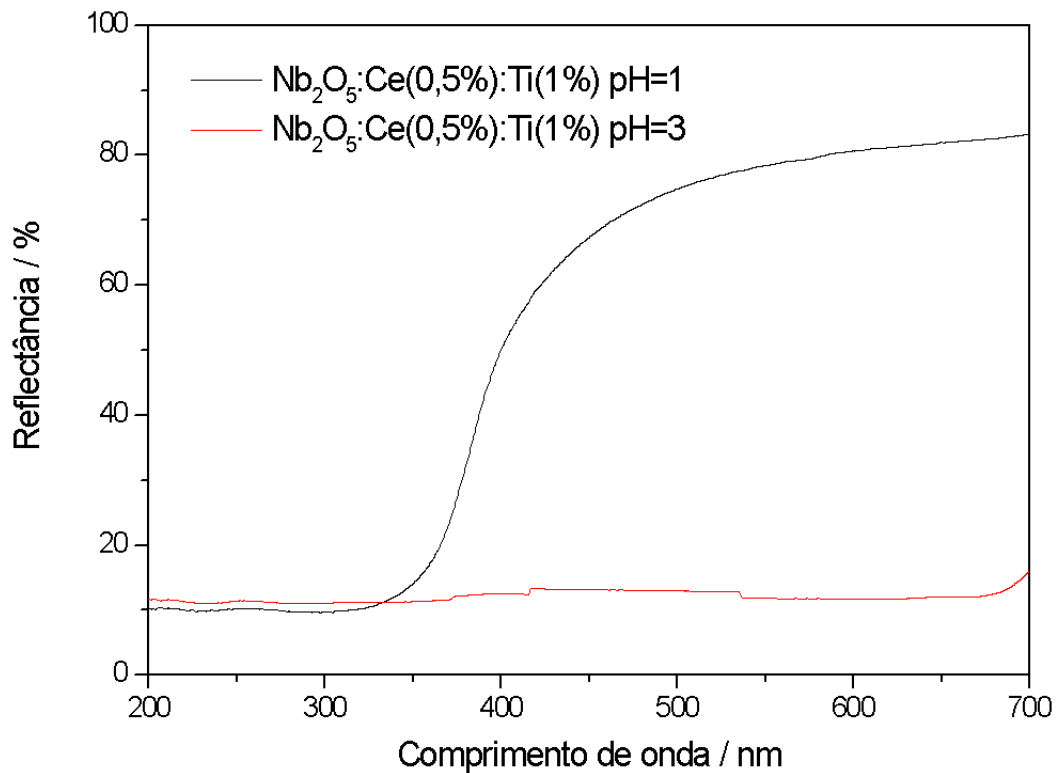
Fonte: O autor, 2022

Figura 51: Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=3



Fonte: O autor, 2022

Figura 52: Espectros de reflectância difusa na região do UV-VIS dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio em pH=1 e pH=3



Fonte: O autor, 2022

Devido as propriedades dos semicondutores, é preciso calcular a energia de bandgap, o que indica a diferença de níveis entre a banda de valência e a de condução. Com a reflectância difusa e o método de Tauc (J. TAUC, R. GRIGOROVICI, 1966), podemos determinar esse valor usando a relação de Tauc, David e Mott.

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Onde h é a constante de Planck, ν sendo a frequência de vibração e juntos formando a energia do fóton, E_g é a energia de gap, A é a constante de proporcionalidade e α é o coeficiente de absorção.

- Para transição permitida direta temos $n= 1/2$
- Para transição proibida direta temos $n= 3/2$
- Para transição permitida indireta temos $n= 2$
- Para transição proibida indireta temos $n= 3$

Com isso podemos converter os eixos do gráfico de reflectância difusa utilizando a função de Kubelka-Munk, (J. TAUC, R. GRIGOROVICI, 1966) para obter o Figura X onde convertemos o eixo x a unidade que queremos de energia de gap (eV) utilizando a relação abaixo:

$$h\nu = \frac{1239,7}{\lambda} \quad (4)$$

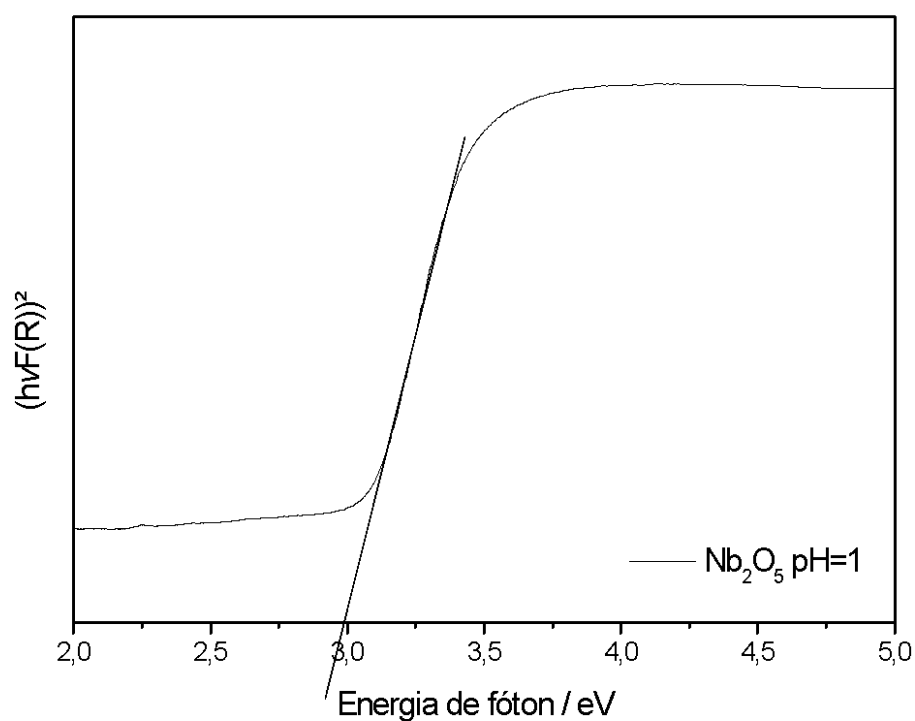
Para chegar no valor correto de energia de bandgap, traça-se uma tangente na curva e determinamos o ponto de intersecção com o eixo x. O valor do E_g do óxido puro foi o mesmo que valores observados na literatura, (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) de ~2,97 eV. A Figura 53 exemplifica como foi utilizada a técnica, destaca-se que todos os materiais passaram pelo mesmo tratamento para determinação de suas energias de bandgap, que são mostrados na Tabela 19 a 24. No Apêndice E se encontra os gráficos de conversão de todos os materiais.

Assim como observado nos espectros de reflectância, o óxido de nióbio puro sintetizado em pH=3 apresentou um bandgap menor ao comparado com os sintetizados em pH=1 e pH=9, Tabela 20. Portanto, este material precisa absorver energia de menor comprimento de onda para a ativação do semicondutor.

Nos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio em pH=1, Tabela 21 e 23, a adição de dopantes diminuiu o bandgap dos materiais até o limite de dopagem de 0,8%, em dopagens maiores o bandgap tende a aumentar

novamente. Nos materiais em pH=3(Tabela 23 e 24), a adição de dopante aumentou o valor do bandgap proporcionalmente a quantidade de dopantes, e na Tabela 25 o cálculo para os materiais dopados com Cério e Titânio em pH=1 e pH=3.

Figura 53- Gráfico do Nb₂O₅ convertido para o cálculo da energia de gap



Fonte: O autor, 2022

Tabela 20: Valores de bandgap dos óxidos de nióbio

Material	Bandgap (eV)
Nb ₂ O ₅ pH=1	2,98
Nb ₂ O ₅ pH=3	1,78
Nb ₂ O ₅ pH=9	2,84

Fonte: O autor, 2022

Tabela 21: Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=1

Material	Bandgap (eV)
Nb ₂ O ₅ pH=1	2,97
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%) pH=1	2,11
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%) pH=1	2,01
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%) pH=1	2,28

Fonte: O autor, 2022

Tabela 22: Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=1

Material	Bandgap (eV)
Nb ₂ O ₅ pH=1	2,97
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%) pH=1	2,41
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%) pH=1	2,19
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%) pH=1	2,63

Fonte: O autor, 2022

Tabela 23: Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com cério em pH=3

Material	Bandgap (eV)
Nb ₂ O ₅ pH=3	1,78
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%) pH=3	1,95
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,8%) pH=3	2,26
Nb ₂ O ₅ :Ce(1%) pH=3	2,77

Fonte: O autor, 2022

Tabela 24: Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com titânio em pH=3

Material	Bandgap (eV)
Nb ₂ O ₅ pH=3	1,78
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,5%) pH=3	2,10
Nb ₂ O ₅ :Ti(0,8%) pH=3	-
Nb ₂ O ₅ :Ti(1%) pH=3	2,56

Fonte: O autor, 2022

Tabela 25: Valores de bandgap dos óxidos de nióbio dopados com cério e titânio em pH=1 e pH=3

Material	Bandgap (eV)
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%) pH=1	2,70
Nb ₂ O ₅ :Ce(0,5%):Ti(0,5%) pH=3	-

Fonte: O autor, 2022

4.8 Teste fotocatalítico

Para os testes fotocatalíticos na presença dos fotocatalisadores de Nb₂O₅ dopados com Cério e/ou Titânio sintetizados em pH=1 e 3 avaliou-se a degradação do corante alaranjado de metila de concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (KARTHICK RAJA NAMASIVAYAM *et al.*, 2022) e do fármaco ibuprofeno (NÚÑEZ-FLORES *et al.*, 2020) na concentração $1,93 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ sob radiação ultravioleta.

Para o corante alaranjado de metila, a banda localizada em 505 nm permite acompanhar sua descoloração e associar com a eficiência dos fotocatalisadores. No caso do ibuprofeno, o acompanhamento das bandas de 220 e 260 nm permite perceber a degradação e a formação de produtos, respectivamente.

No início, o fotocatalisador ficou em contato com as soluções de corante e do fármaco por 10 minutos na ausência de radiação para verificar qualquer fenômeno de adsorção. Destaca-se que foi observado pouca alteração nas bandas citadas, indicando baixa adsorção.

4.8.1 Teste fotocatalítico do corante alaranjado de metila

No teste do Nb_2O_5 puro sintetizado em $\text{pH}=1$, de fase ortorrômbica, observa-se que a degradação completa do material ocorre em aproximadamente 90 min, conforme Figura 57, um comportamento esperado, pois o material absorve radiação ultravioleta de acordo com espectro de reflectância difusa, Figura 50.

Ao começar a dopagem com Cério, todos de fase monoclinica, é constatado que o óxido teve uma melhor eficiência nas suas propriedades fotocatalíticas, materiais que apresentaram um bandgap menor em comparado com o óxido puro, tendo um rendimento melhor. Além de possuírem um bandgap menor, possuem um tamanho de cristalito maior, o que já nos indica uma melhor eficiência na catálise.

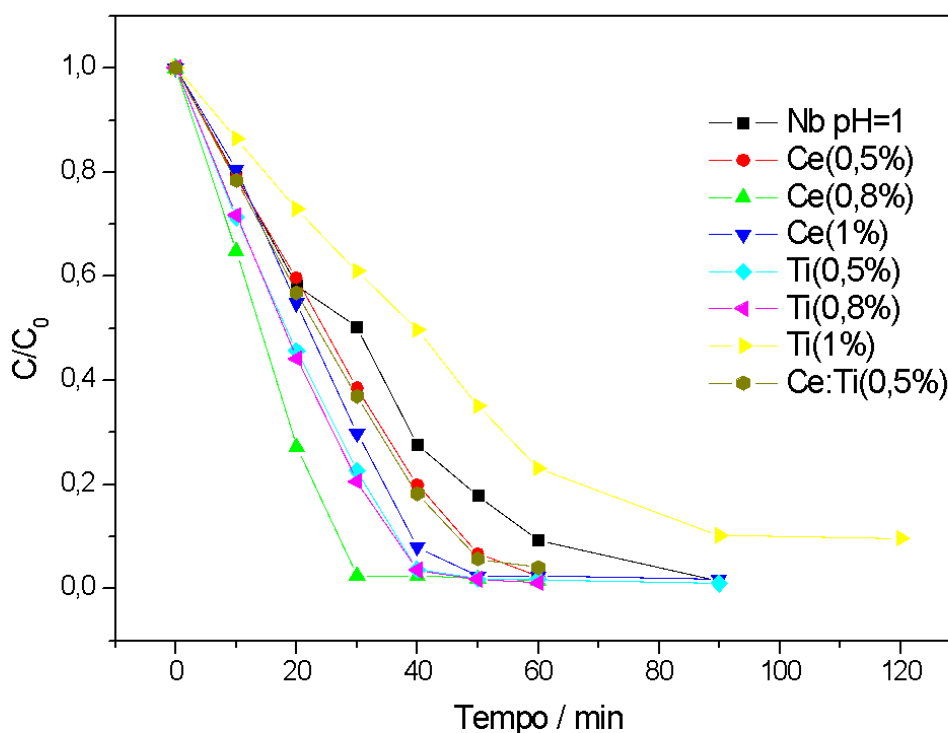
O material dopado com 0,8% de Cério em $\text{pH}=1$ apresentou o melhor resultado da fotocatalise dentre os materiais dopados com cério no mesmo pH (Figura 54), em torno de 30 minutos não foi mais observado a banda referente ao corante. Este resultado confirma o que foi observado nas técnicas de caracterização, de acordo com o espectro de reflectância difusa o $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$ apresentou o menor bandgap e o maior tamanho de cristalito, como foi detalhado nos resultados dos refinamentos dos difratogramas de raios X.

Os materiais dopados com Titânio em $\text{pH}=1$ apresentaram uma eficiência menor em relação aos dopados com Cério, quando comparados em cada concentração. O $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(1\%)$, que contém mistura das fases ortorrômbica e monoclinica (Fazer referência ao DRX e Raman), apresentou pior desempenho para degradação do corante avaliado. Não foi observado o completo descoloramento no tempo de 90 min como para os demais

catalisadores, o que pode indicar que a presença da fase monoclínica interfira na eficiência do fotocatalisador.

Similar aos materiais dopados com Cério em pH=1, o óxido de nióbio dopado com 0,8% de titânio apresentou o melhor resultado, em apenas 40 minutos (Figura 57) não era mais visto a presença da banda referente ao corante. Da mesma forma que o $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$, o $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,8\%)$ foi formado somente na fase ortorrômbica, apresentou o menor bandgap e o maior tamanho de cristalito.

Figura 54: Perfil cinético da relação C/C_0 de todos os materiais em pH=1



Fonte: O autor, 2022

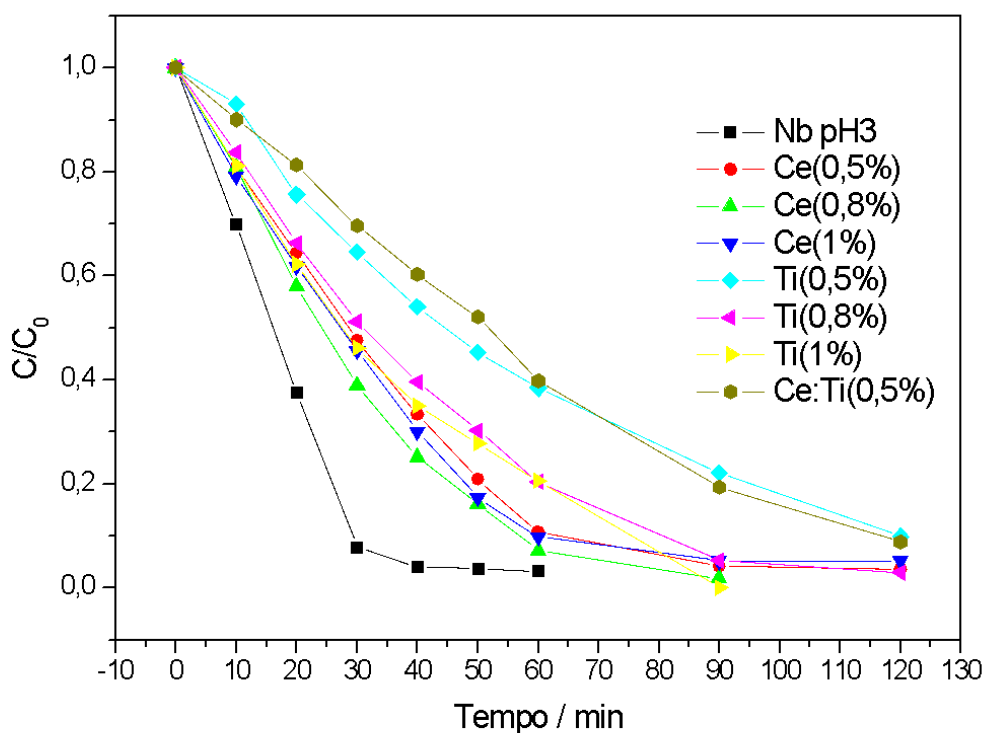
Em comparação com os materiais dopados que foram sintetizados em pH=1, os sintetizados em pH=3 apresentaram uma menor eficiência fotocatalítica (Figura 55). Os resultados obtidos através da espectroscopia de reflectância difusa e os valores de bandgap obtidos mostraram que as sínteses realizadas em pH=3 não levaram à diminuição do bandgap, consequentemente

estes materiais absorvem comprimentos de onda menores na região do UV e acredita-se que por este motivo se mostraram menos eficientes na fotocatalise. Ressalta-se que com exceção do óxido de nióbio dopado com 1% de cério, os demais óxidos obtidos em pH=3 contém mistura de fases (ortorrômbica e monoclinica).

Para os materiais sintetizados em pH=3, o óxido de nióbio puro apresentou a melhor taxa de descoloração. O óxido puro em pH=3, apresenta a maior faixa de absorção, logo, o menor bandgap, indicando que ele absorve radiação também na região do visível, e em 40 minutos todo corante foi completamente degradado (Figura 55).

Não houve diferença no tempo de descoloração nos materiais dopados com Cério em pH=3, a banda do corante não é observada em aproximadamente em 90 minutos de teste (Figura 55). O que pode indicar uma dopagem menos efetiva nesse material devido a mistura de fases, onde elas possuem tamanhos de cristalitos bem diferentes, dificultando a dopagem, e com isso o metal dopante não contribui para a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução. Ao comparar esses materiais, não temos grande diferença no tamanho de cristalito.

Assim como nos materiais dopados com Cério em pH=3, os de titânio em pH=3 também apresentaram um pior rendimento da fotocatalise, o que mais uma vez indica que a dopagem no óxido onde ocorre mistura de fases diminui a eficiência do fotocatalisador. Para o óxido dopado com 0,5% de titânio e 0,5%Ti:0,5%Ce, mesmo após 120 minutos, o corante não foi totalmente degradado (Figura 55).

Figura 55: Perfil cinético da relação C/C_0 de todos os materiais em pH=3

Fonte: O autor, 2022

4.8.2 Cinética de Reação para o descolorimento do Alaranjado de Metila

Compreender e elucidar mecanismos de reações fotocatalisadas em interfaces líquido-líquido e líquido-sólido têm sido um grande desafio (Valencia et al., 2011). Embora ocorra um conjunto de reações simultâneas, usualmente as reações de fotocatalise empregando semicondutores são estudadas segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (OLLIS, 2018). A dependência dos parâmetros de L-H indica que uma abordagem pseudo-estável é mais fundamental do que a presumível adsorção equilibrada do modelo LH. Por outro lado, a cinética pode ser aproximada à cinética de ordem

zero para uma certa gama de condições experimentais e a taxa é independente da concentração de substrato.

O estudo cinético das fotocátalises foi avaliado pelo método das integrais para modelar o sistema. Para tanto, supõem-se uma determinada ordem de reação e integra-se a equação diferencial. Considera-se a ordem assumida correta quando houver linearidade entre os dados, confirmado pelo R^2 da curva. As curvas cinéticas e seus ajustes lineares encontram-se na Figura 56 e 57 e Apêndice F, ressalta-se que os dados foram ajustados até o momento em que baixas taxas (ou nulas) de degradação foram observadas, indicando uma tendência à estabilização da concentração de corante residual constante.

Todos os materiais foram avaliados de acordo com ajuste para sistemas de pseudo-primeira ordem, aqueles que apresentaram $R^2 < 0,95$ também foram ajustados para ordem zero apresentando melhor concordância, conforme dados descritos na Tabela 26. Ao verificar as taxas das reações observa-se uma concordância, com baixo desvio, com as curvas de descoloramento apresentadas no item anterior. Os materiais preparados em pH 3,0 apresentaram ajustes mais adequados e concordância com a cinética de pseudo-primeira ordem, contudo os materiais preparados em pH 1,0 apresentaram maiores taxas de descoloramento.

As reações de fotocátalise empregando semicondutores do tipo óxidos envolvem limitação na determinação de suas taxas devido à saturação de reagentes, transferência de elétrons para O_2 , transferência de massa de oxigênio ou fornecimento de luz. (Ollis, 2018)

Para o cálculo de descoloração, foi utilizado a equação abaixo para calcular a porcentagem final em relação a concentração inicial. Onde C_f é a concentração final e C_i é concentração inicial.

$$\%_{final} = \frac{C_f \times 100}{C_i} \quad (5)$$

Após o cálculo da porcentagem final, e sabendo que a porcentagem inicial era sempre 100%, foi utilizado a equação abaixo para determinar o quanto de descoloração o corante teve após os testes.

$$\text{Descoloração} = 100 - \%_{\text{final}} \quad (6)$$

Figura 56: Curvas cinéticas dos óxidos em pH 1. a) Nb_2O_5 , b) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%)$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(1\%)$, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,5\%)$, f) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,8\%)$, g) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(1\%)$, h) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiCe}(0,5\%)$.

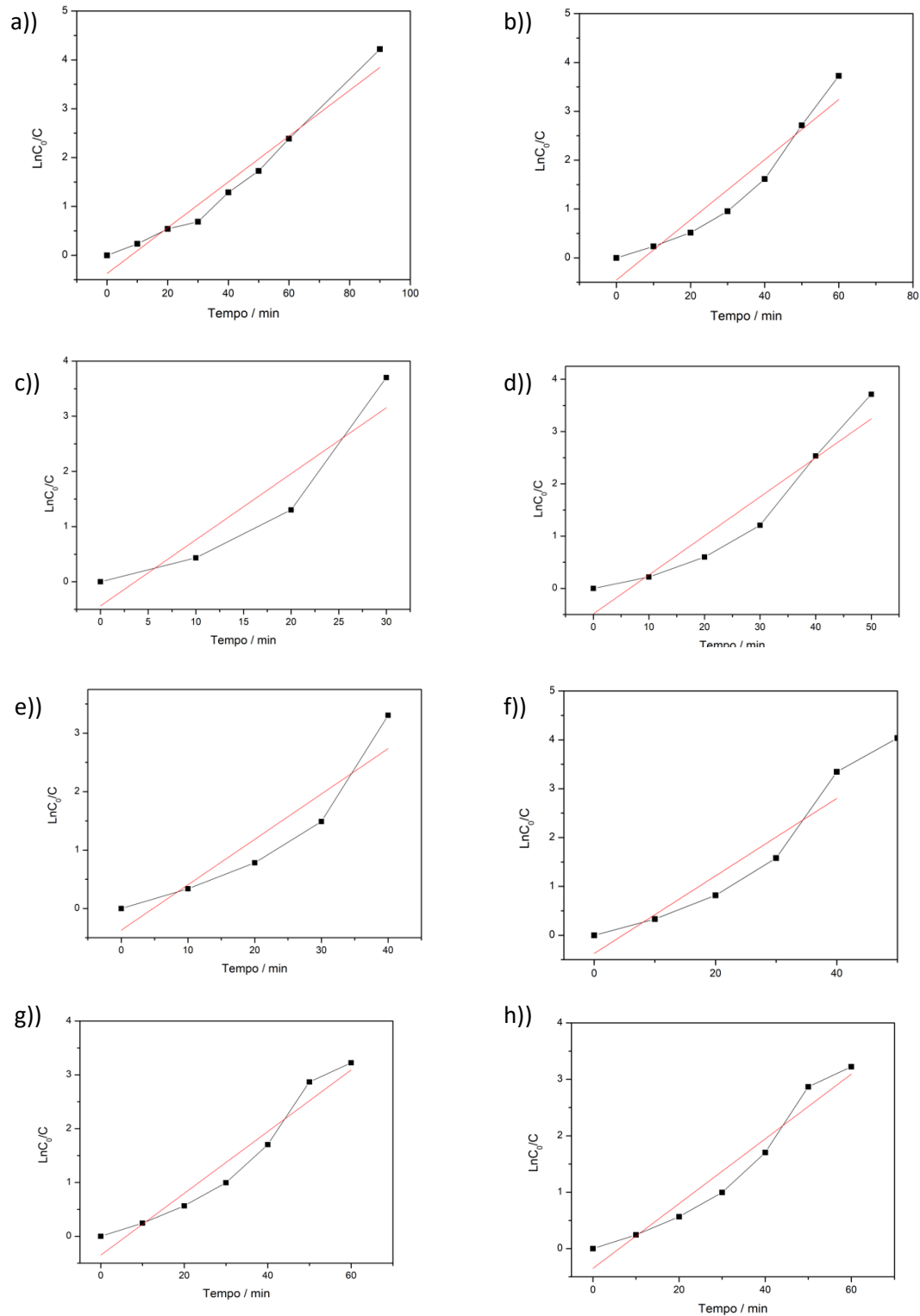
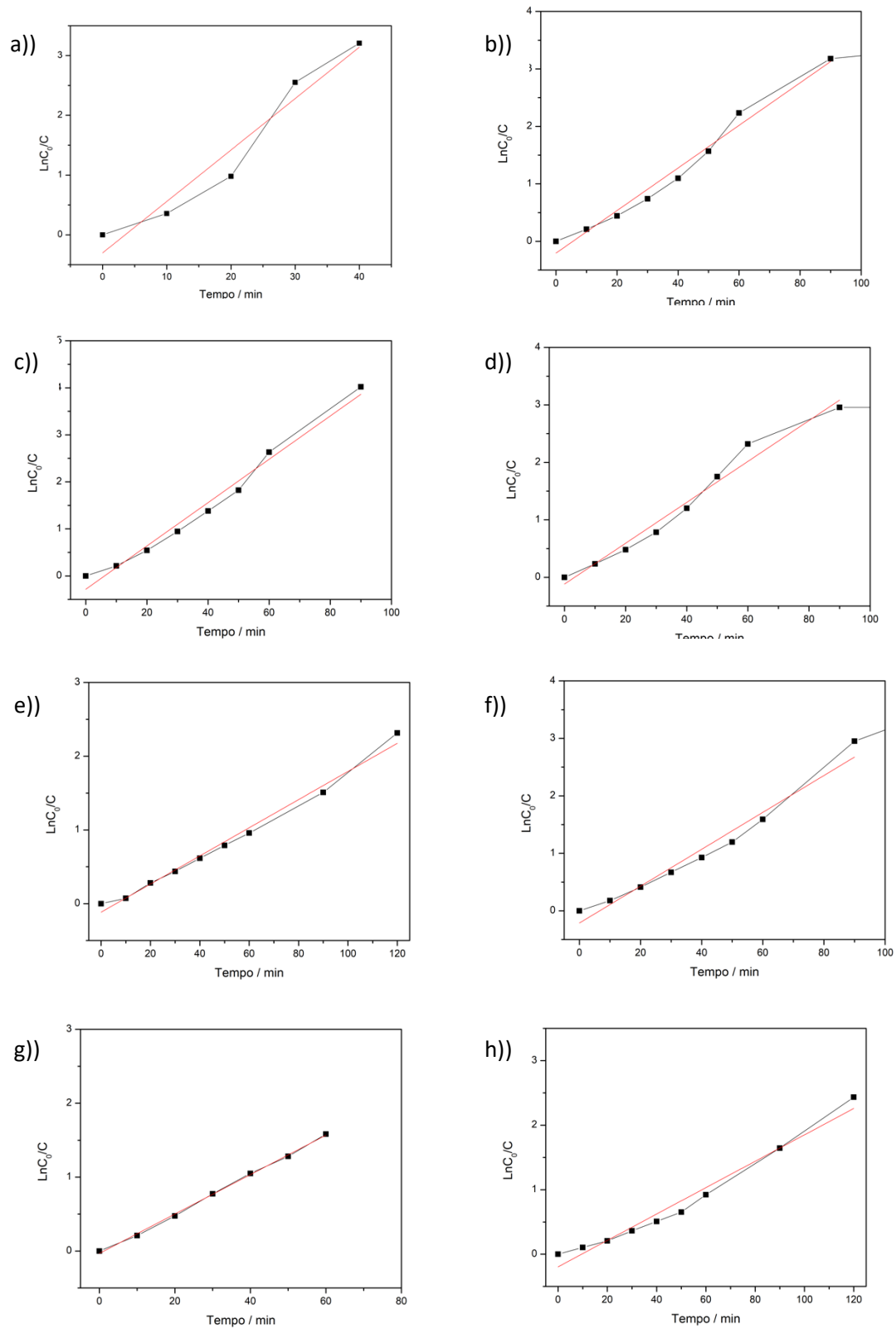


Figura 57: Curvas cinéticas dos óxidos em pH 3. a) Nb_2O_5 , b) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%)$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,8\%)$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(1\%)$, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,5\%)$, f) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(0,8\%)$, g) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}(1\%)$, h) $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiCe}(0,5\%)$.



Fonte: O autor, 2022

Tabela 26: Estudo cinético completo dos materiais em pH=1 e 3

pH	Amostra	Ordem de Reação	R ²	Taxa de Reação	% descoram.
1	Nb ₂ O ₅	Pseudo-primeira	0,95486	0,04687 min ⁻¹	98,6
	Nb ₂ O ₅ :Ce0,5%	Pseudo-primeira	0,90884	0,01704 min ⁻¹	97,6
		Zero	0,97015	-0,06154 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	
	Nb ₂ O ₅ :Ce0,8%	Pseudo-primeira	0,81248	0,11974 min ⁻¹	98,6
		Zero	0,98923	-0,03302 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	
	Nb ₂ O ₅ :Ce1%	Pseudo-primeira	0,8922	0,07466 min ⁻¹	98,2
		Zero	0,97301	-0,02087 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	
	Nb ₂ O ₅ :Ti0,5%	Pseudo-primeira	0,83521	0,07767 min ⁻¹	99,0
		Zero	0,99212	-0,02415 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	
	Nb ₂ O ₅ :Ti0,8%	Pseudo-primeira	0,85295	0,07937 min ⁻¹	98,9
		Zero	0,98813	-0,02441 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	
	Nb ₂ O ₅ :Ti1%	Pseudo-primeira	0,97133	0,02597 min ⁻¹	90,4
	Nb ₂ O ₅ :Ce:Ti	Pseudo-primeira			96,1
		Zero	0,95645	-0,0168 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	
3	Nb ₂ O ₅	Pseudo-primeira	0,93117	0,08608 min ⁻¹	96,9
		Zero	0,94025	-0,0254 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	
	Nb ₂ O ₅ :Ce0,5%	Pseudo-primeira	0,97661	0,03703 min ⁻¹	96,5
	Nb ₂ O ₅ :Ce0,8%	Pseudo-primeira	0,97881	0,04606 min ⁻¹	98,2
	Nb ₂ O ₅ :Ce1%	Pseudo-primeira	0,97253	0,03556 min ⁻¹	95,0
	Nb ₂ O ₅ :Ti0,5%	Pseudo-primeira	0,98697	0,01909 min ⁻¹	90,2
	Nb ₂ O ₅ :Ti0,8%	Pseudo-primeira	0,96212	0,03208 min ⁻¹	97,1
	Nb ₂ O ₅ :Ti1%	Pseudo-primeira	0,99836	0,02666 min ⁻¹	80,0
	Nb ₂ O ₅ :Ce:Ti	Pseudo-primeira	0,96970	0,02045 min ⁻¹	91,3

Fonte: O autor, 2022

4.8.3 Teste fotocatalítico do fármaco ibuprofeno

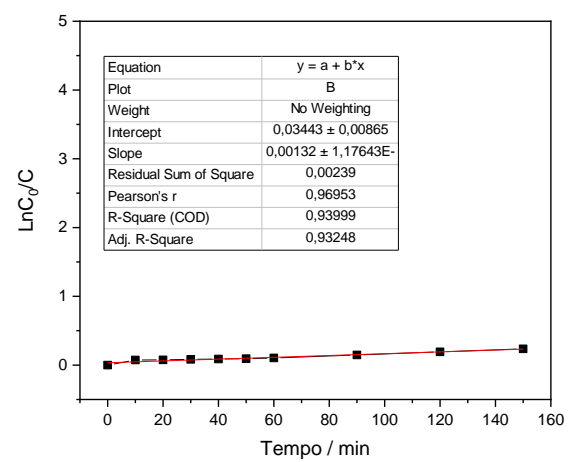
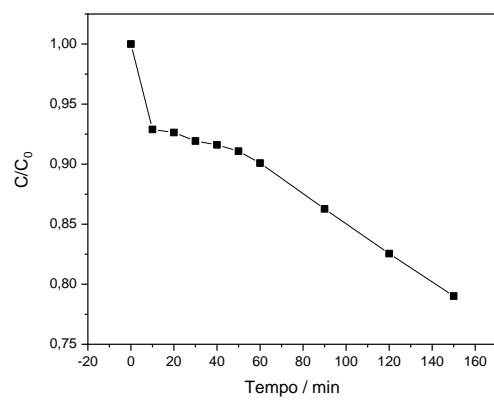
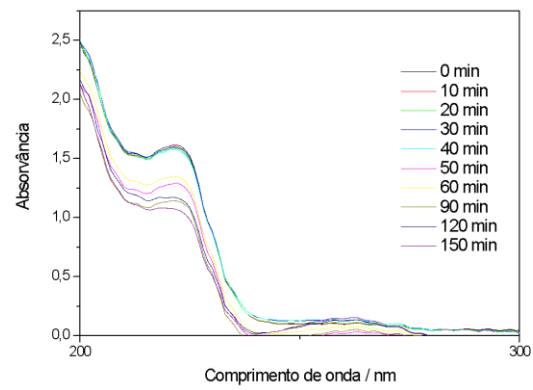
Ao analisar os testes fotocatalíticos do fármaco ibuprofeno na presença dos fotocatalisadores, é possível observar que nenhum dos materiais apresentou uma degradação completa após 150 minutos na radiação ultravioleta.

No caso dos materiais em pH=1, as Figuras 58 a 65 apresentam o espectro no qual pode-se visualizar que a diminuição da banda em torno de 220 nm indica que o material está sendo degradado, e um aumento da banda na região de 260 nm mostra a formação de outros produtos menos tóxicos (NÚÑEZ-FLORES *et al.*, 2020)

Ao comparar o óxido de nióbio puro com os materiais dopados com cério em pH=1, o material puro apresentou uma taxa de degradação um pouco maior do que os materiais dopados com cério, e todos apresentaram um estudo cinético de pseudo 1ª ordem.

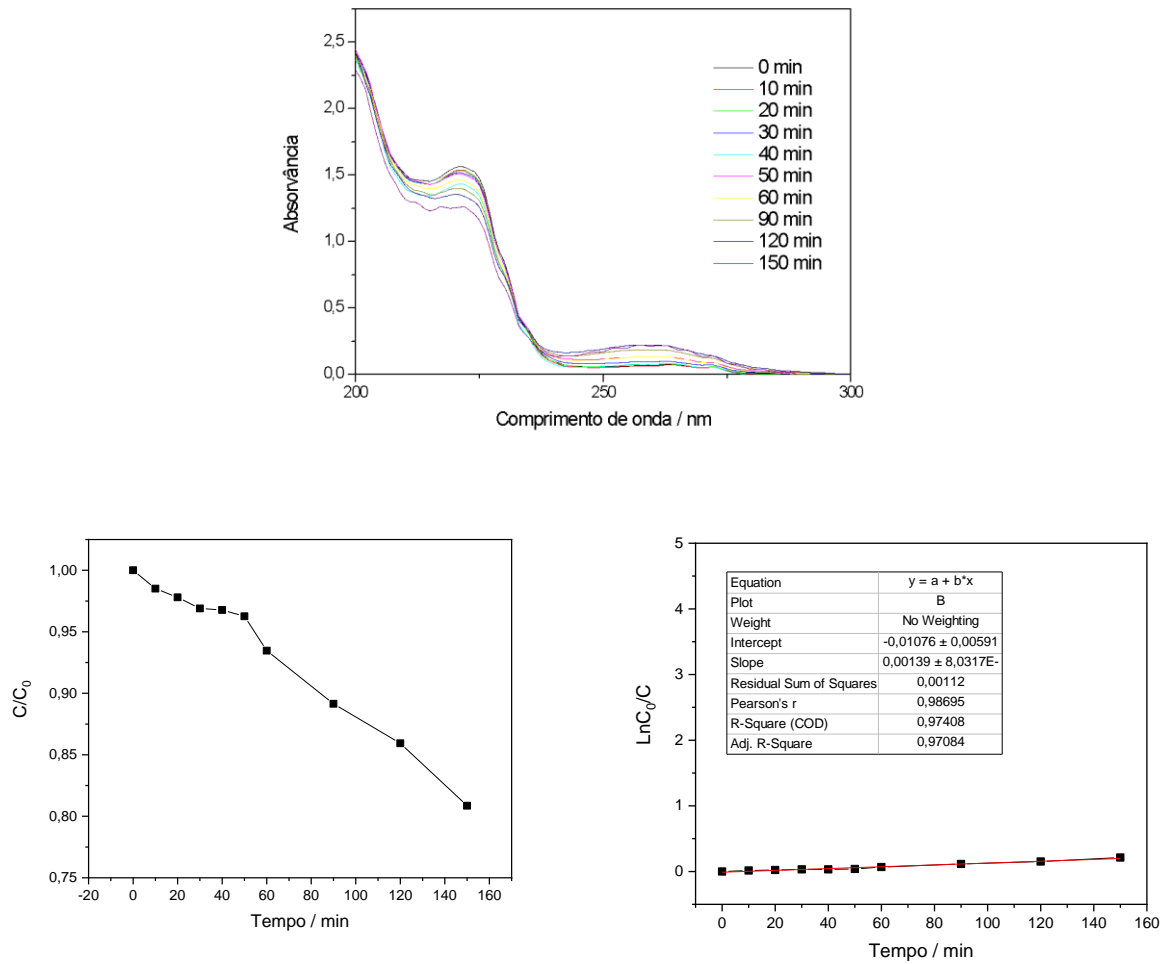
No caso dos materiais dopados com titânio em pH=1, o material dopado com 0,5% apresentou uma taxa de degradação levemente superior ao do óxido de nióbio puro. No caso dos dopados com 0,8 e 1%, apresentaram uma eficiência menor, como é mostrado nas Figuras 58 a 65, e suas cinéticas também foram de pseudo 1ª ordem. Destaca-se que os fármacos se mostraram mais persistentes à degradação e que os fotocatalisadores apresentaram maior eficiência para degradação do corante.

Figura 58: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb₂O₅ em pH=1



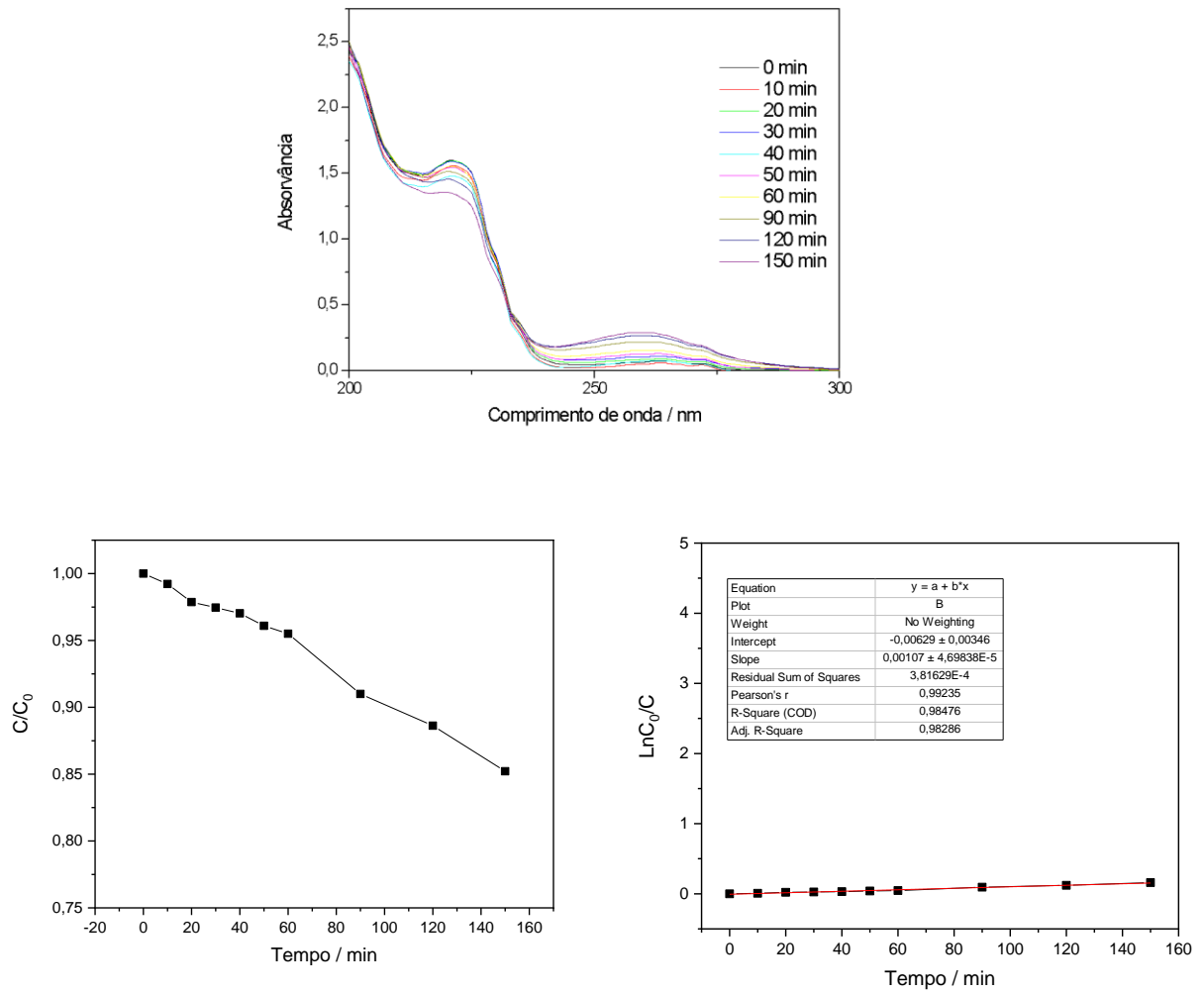
Fonte: O autor, 2022

Figura 59: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 1% de Cério em pH=1



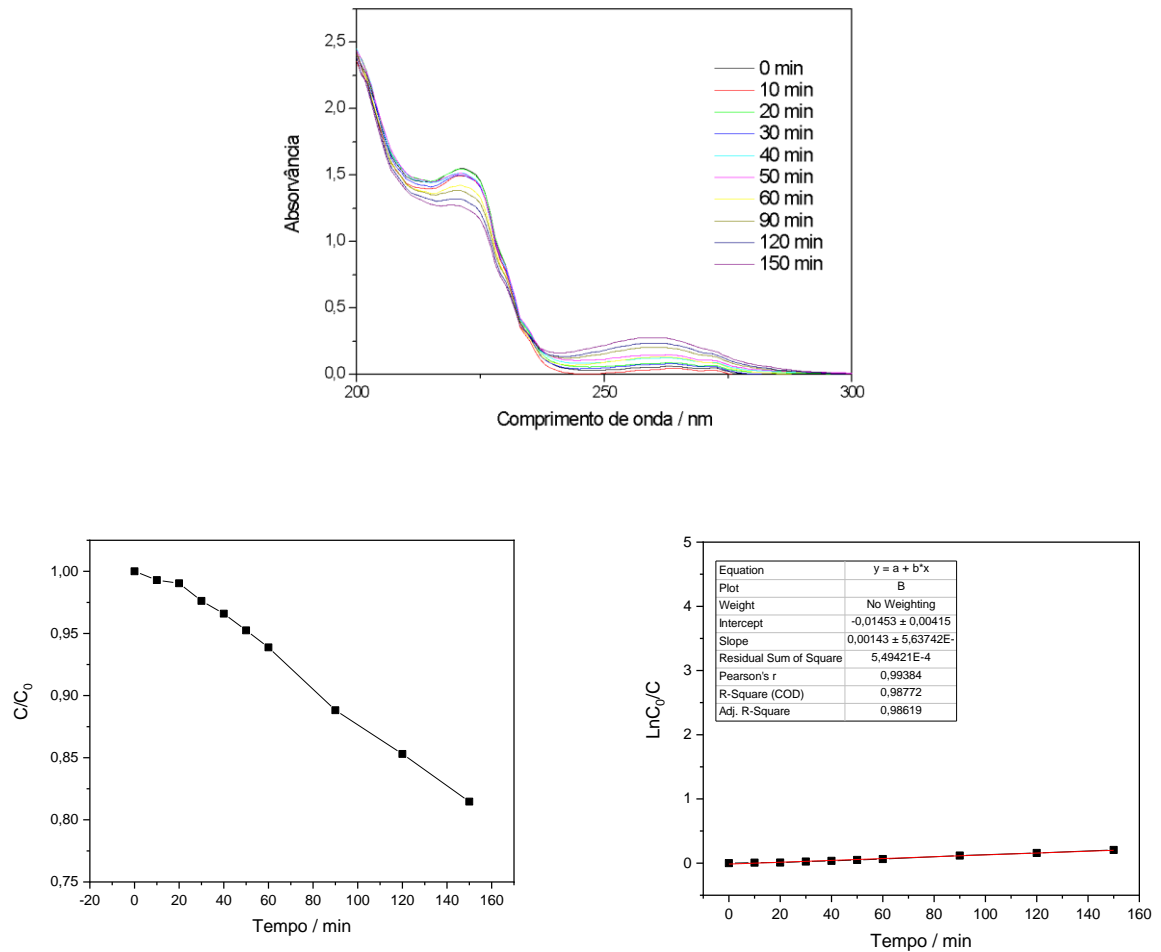
Fonte: O autor, 2022

Figura 60: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Cério em pH=1



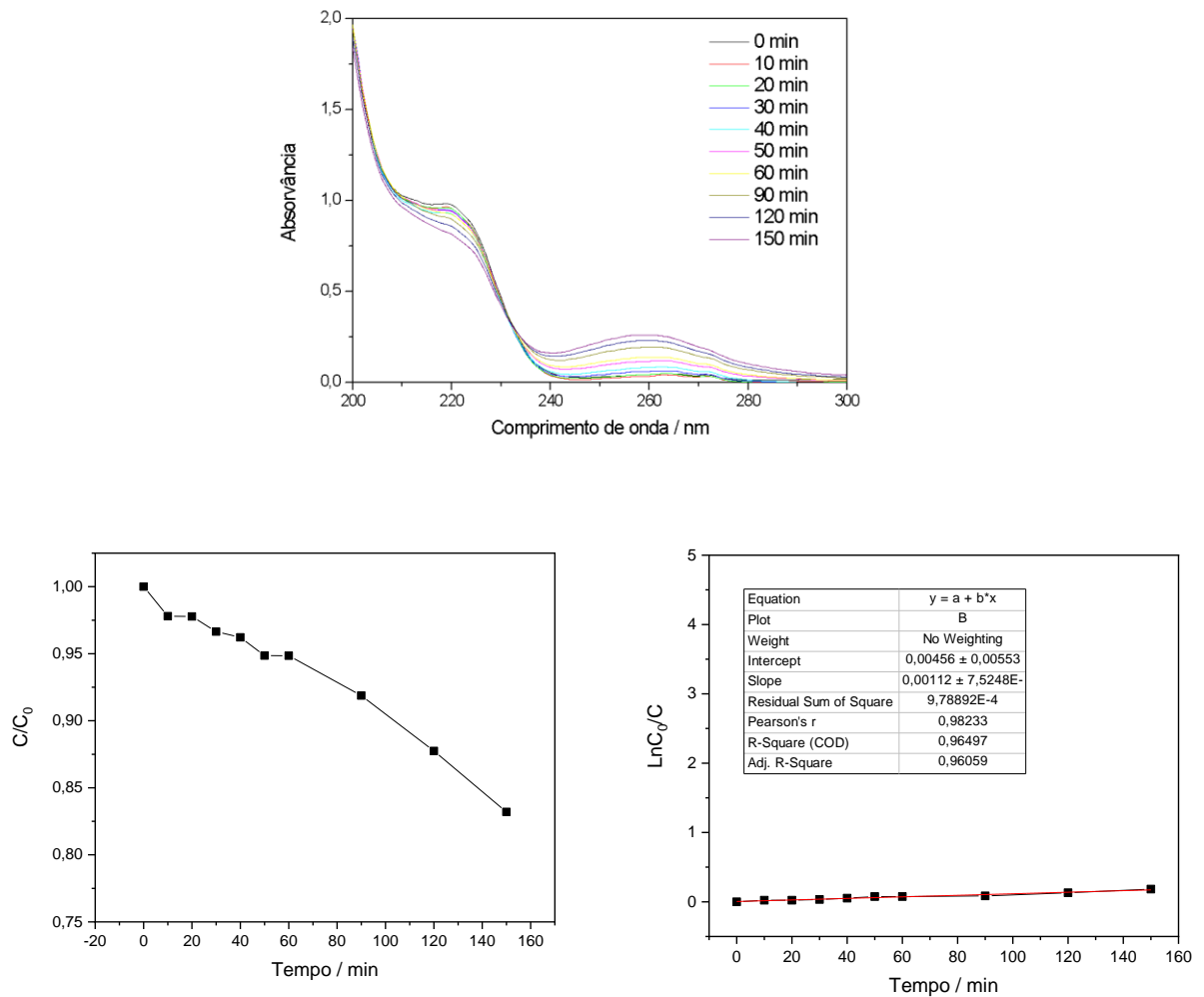
Fonte: O autor, 2022

Figura 61: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5% de Cério em pH=1



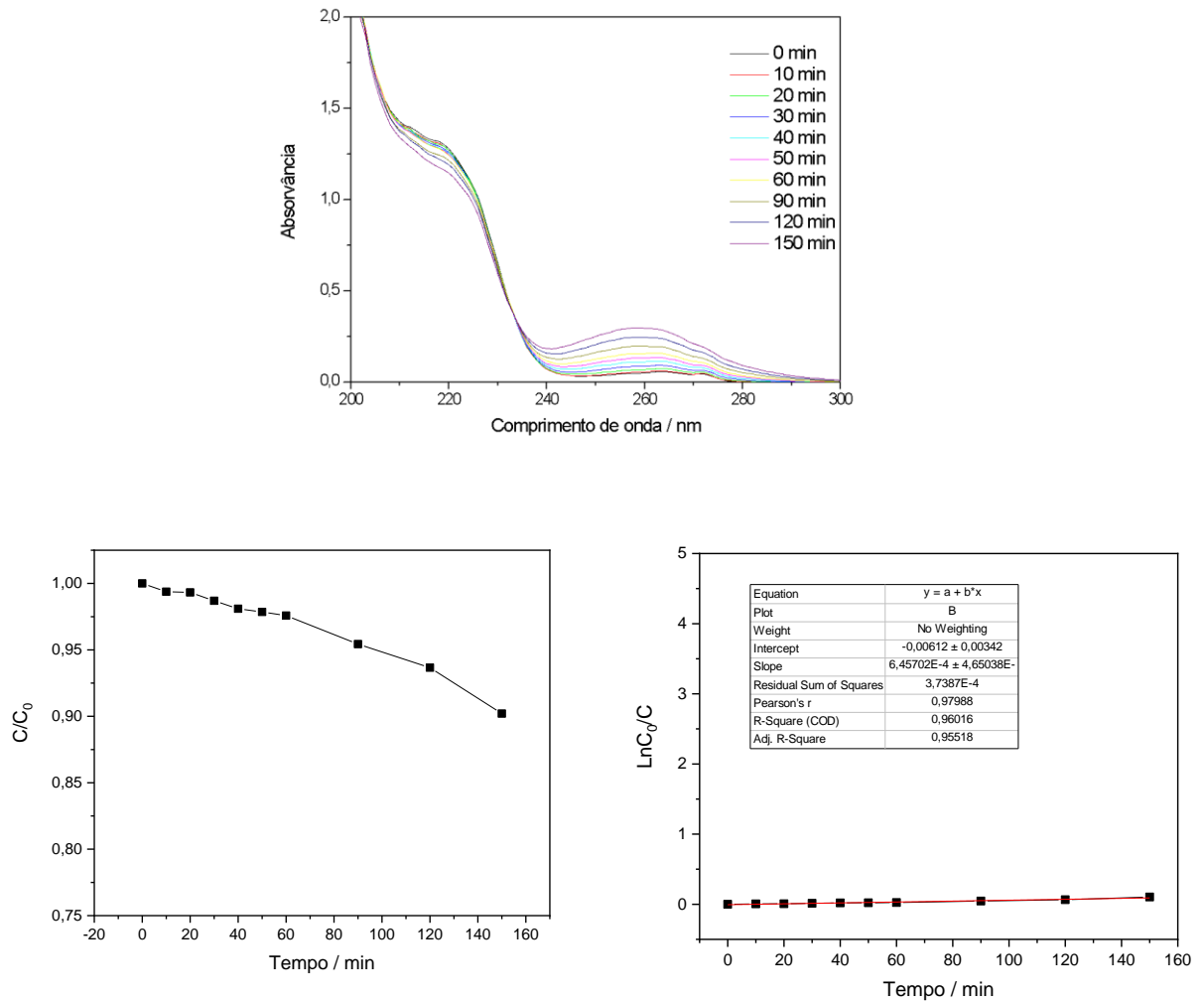
Fonte: O autor, 2022

Figura 62: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 1% de Titânio em pH=1



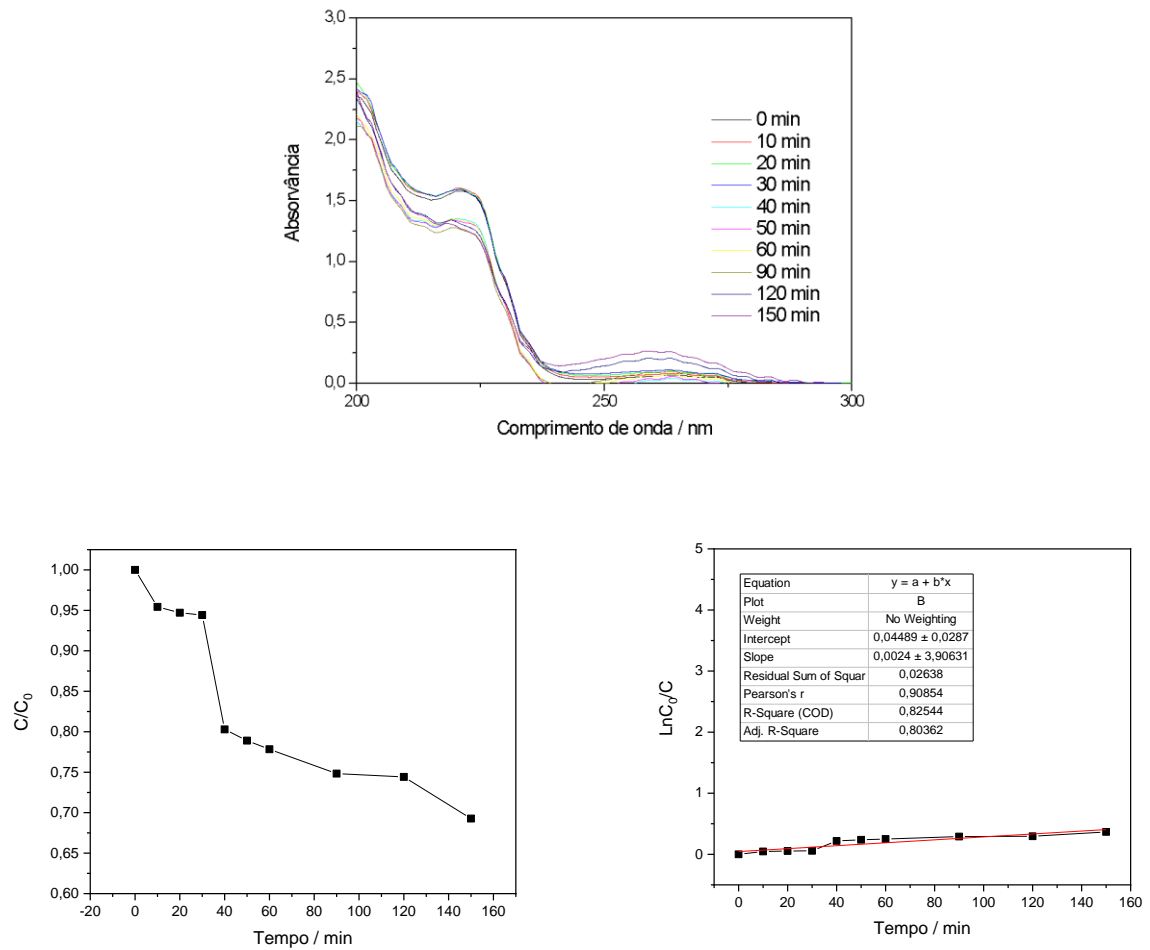
Fonte: O autor, 2022

Figura 63: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb₂O₅ dopado com 0,8% de Titânio em pH=1



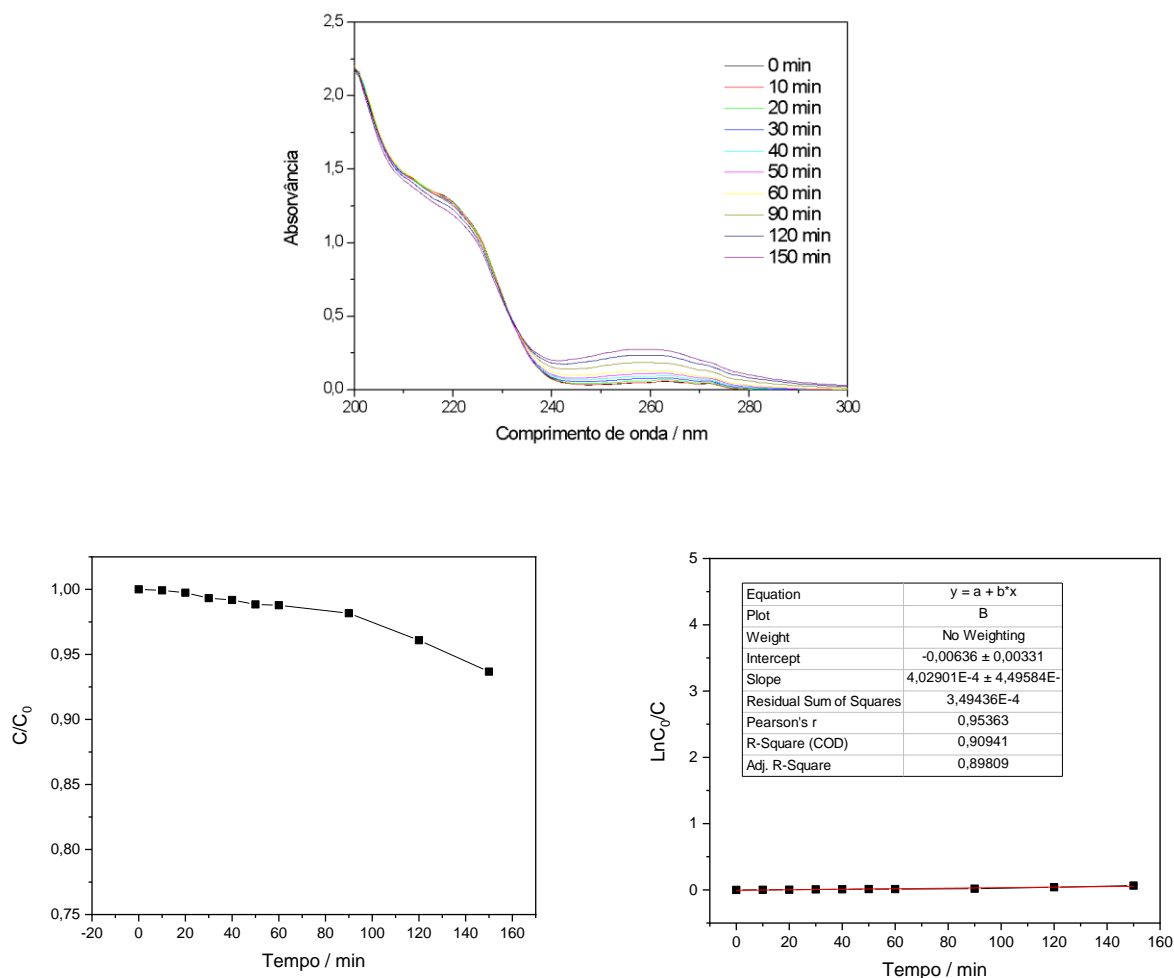
Fonte: O autor, 2022

Figura 64: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5%% de Titânio em pH=1



Fonte: O autor, 2022

Figura 65: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5%% de Titânio e 0,5% de Cério em pH=1



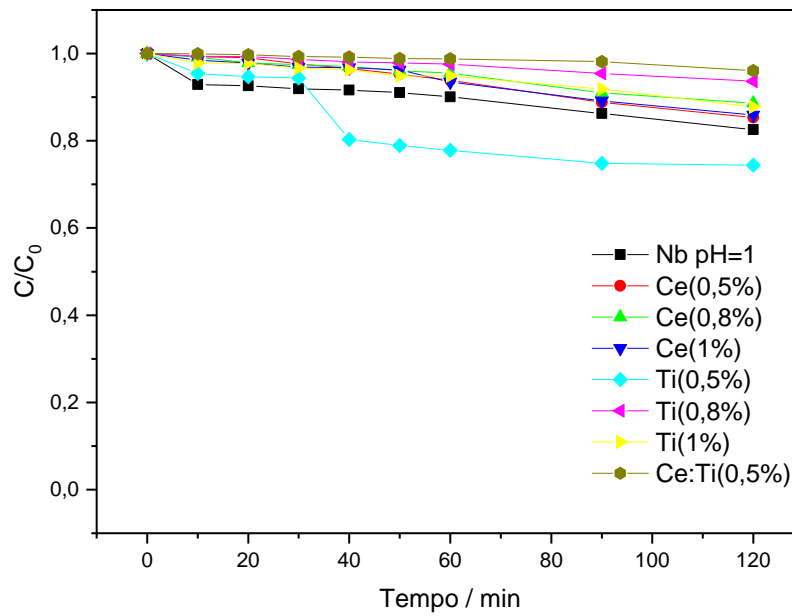
Fonte: O autor, 2022

Diferente dos óxidos em pH=1, os materiais dopados em pH=3 apresentaram uma maior eficiência de degradação em relação ao Nb_2O_5 puro. Dentre os materiais dopados com cério em pH=3, o composto com 0,8% de cério apresentou a melhor degradação do fármaco, degradando em torno de 25% do material, sendo o único material apresentando uma cinética de 2ª ordem. Na Figura 66 é mostrado a degradação de todos os materiais.

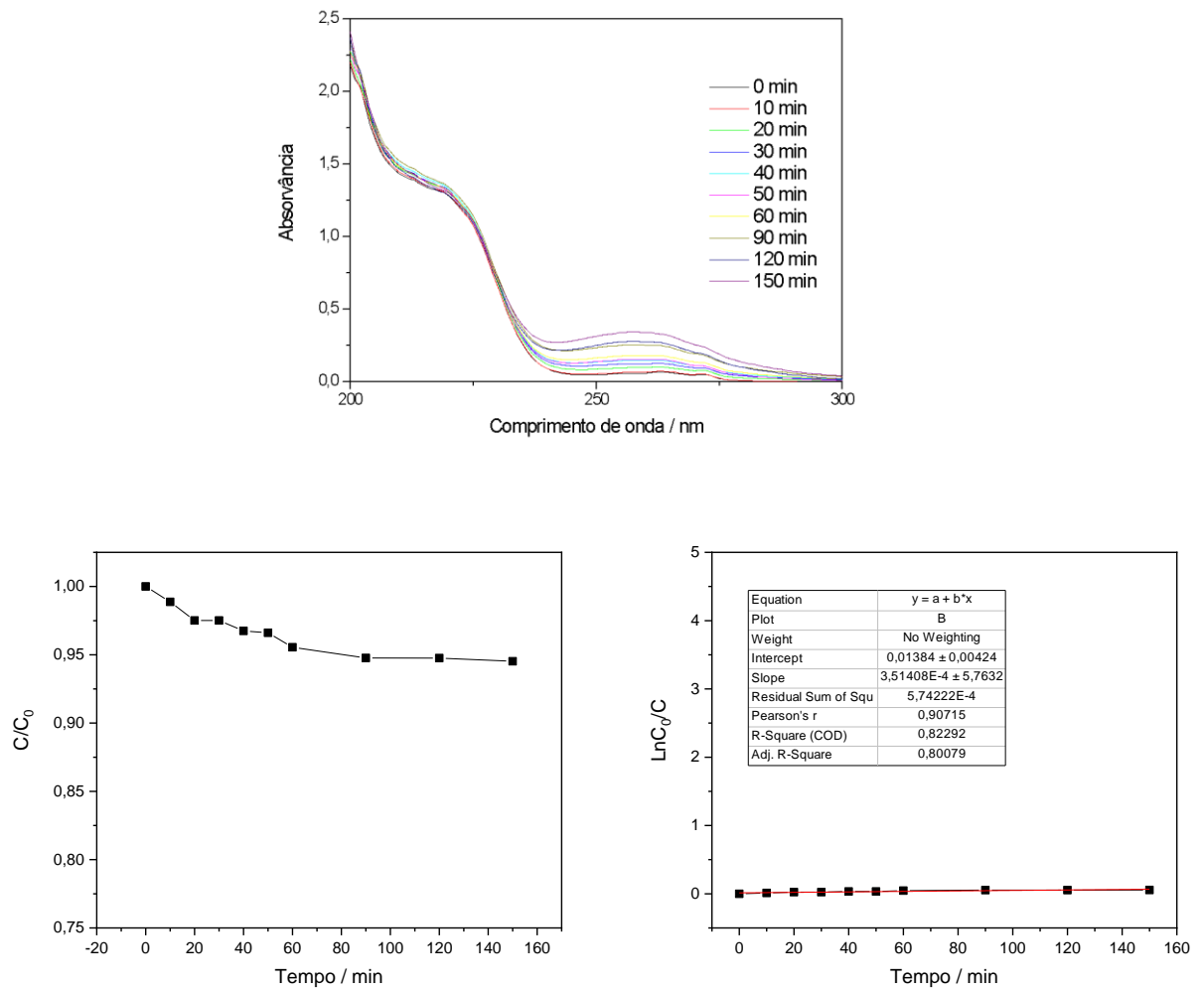
Os materiais dopados com titânio em pH=3 apresentaram uma menor taxa de degradação do fármaco, ressalta-se que estes materiais apresentam bandgap mais alto e morfologias não favoráveis a catálise, com formação de

placas. As curvas de degradação para os materiais dopados com titânio em pH=3 foram ajustados seguindo cinéticas de pseudo 1ª ordem tudo pode ser visto nas Figuras 67 a 74.

Figura 66: Perfil cinético da relação C/C_0 de todos os materiais em pH=1

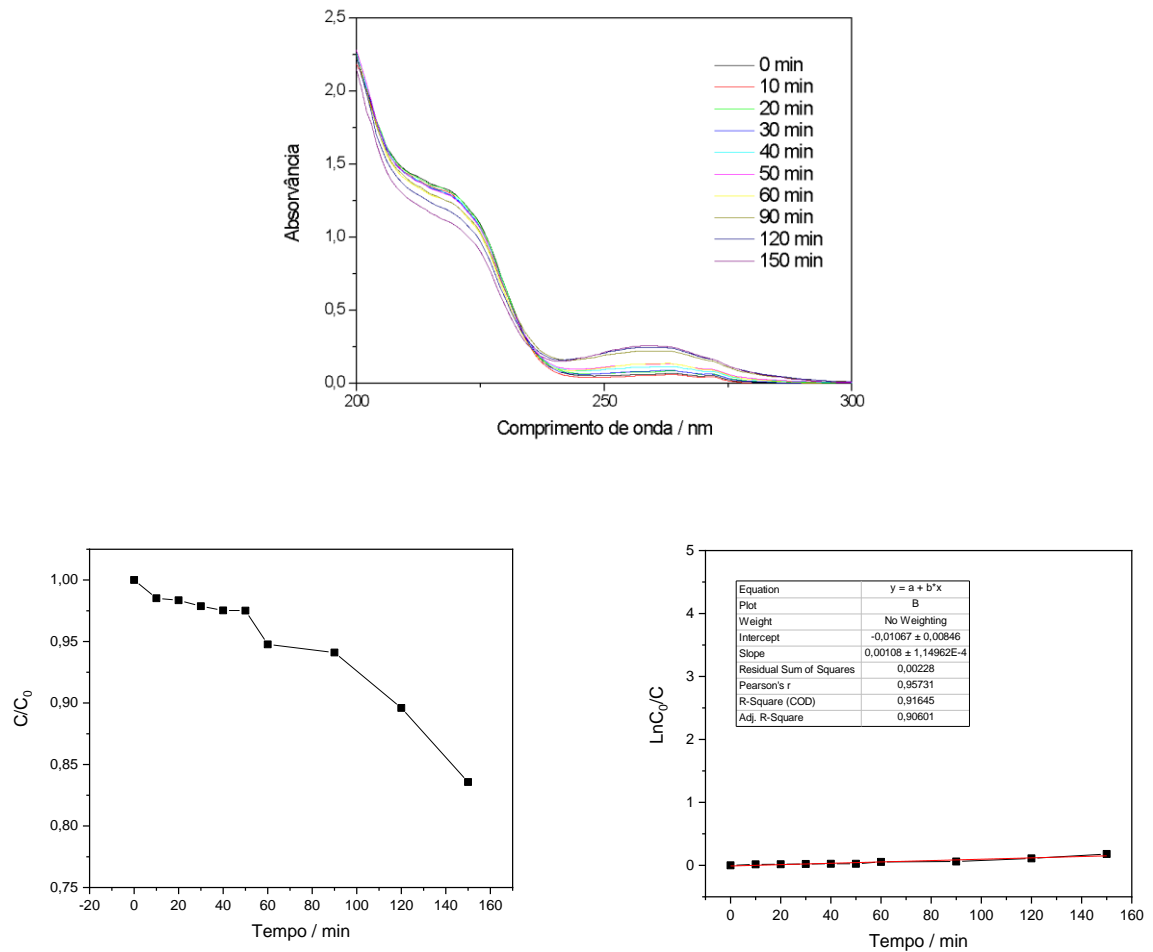


Fonte: O autor, 2022

Figura 67: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 em pH=3

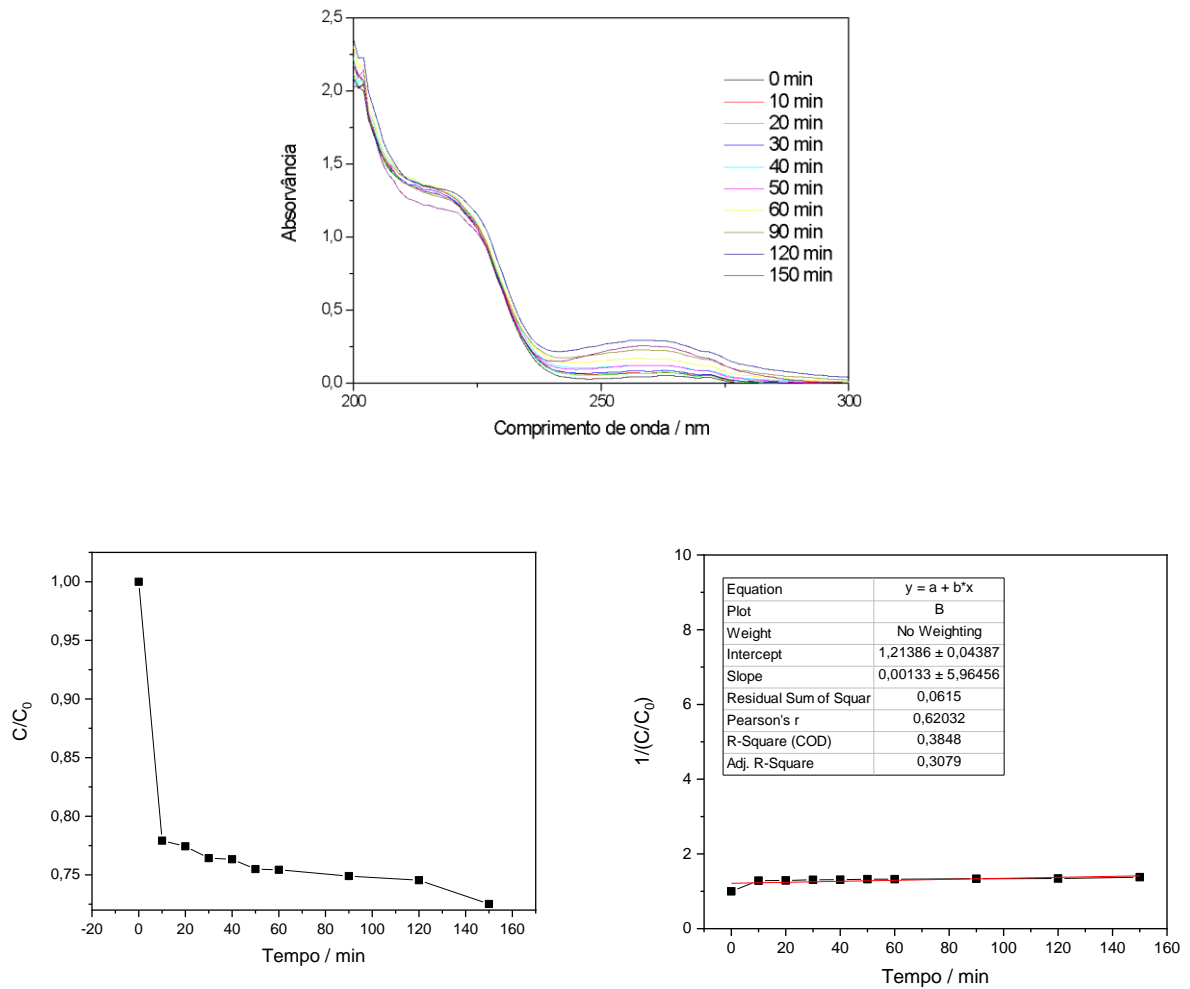
Fonte: O autor, 2022

Figura 68: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 1% de Cério em pH=3



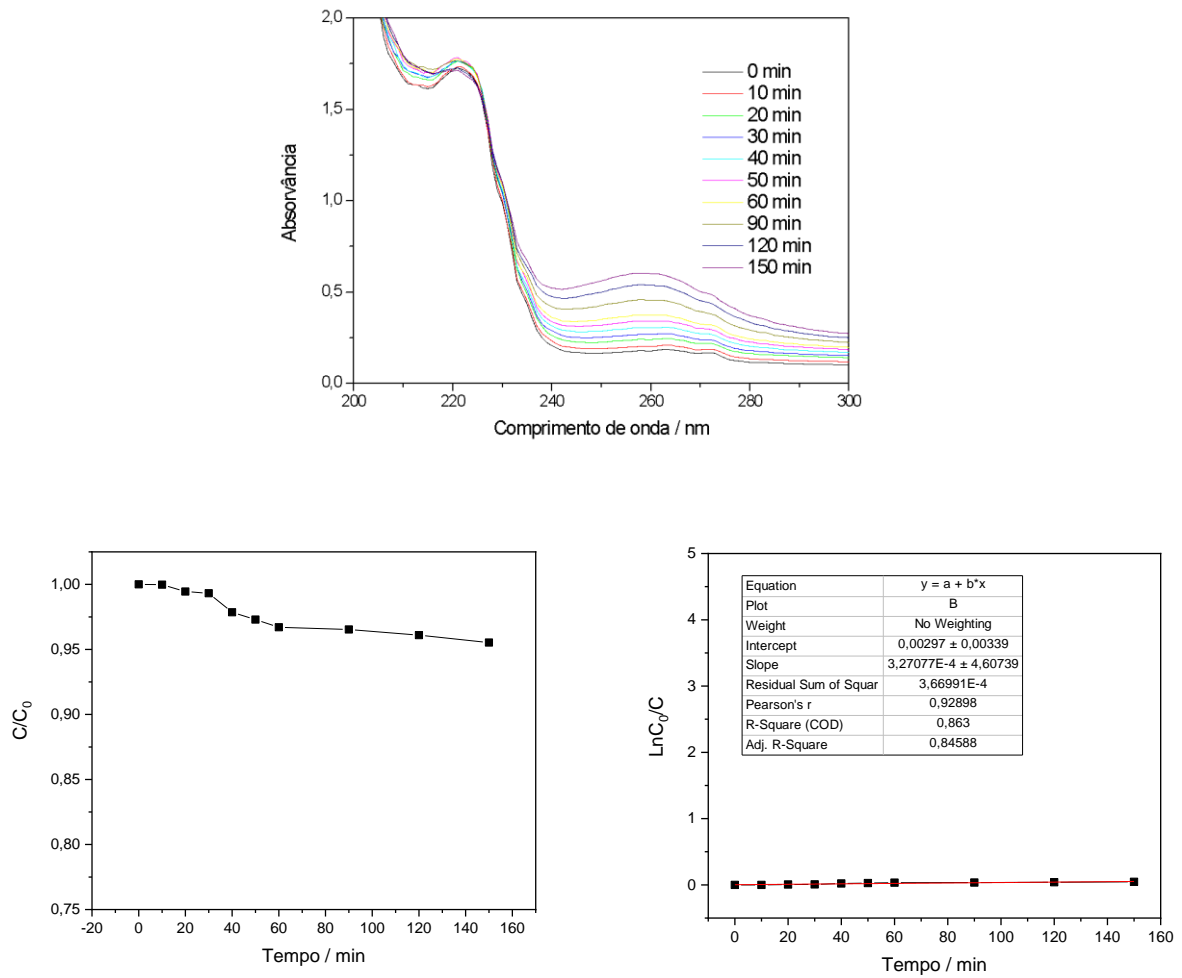
Fonte: O autor, 2022

Figura 69: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Cério em pH=3



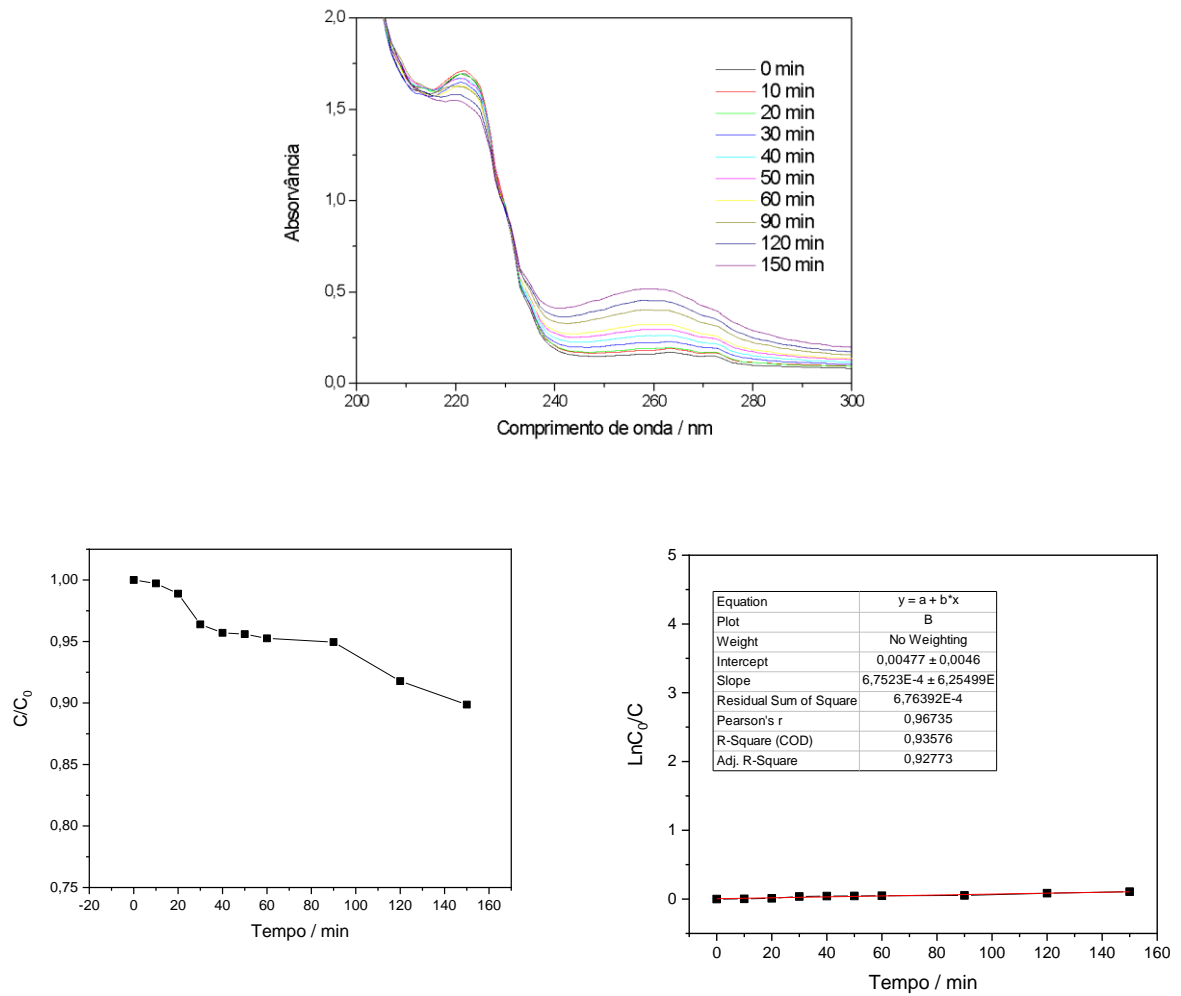
Fonte: O autor, 2022

Figura 70: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5% de Cério em pH=3



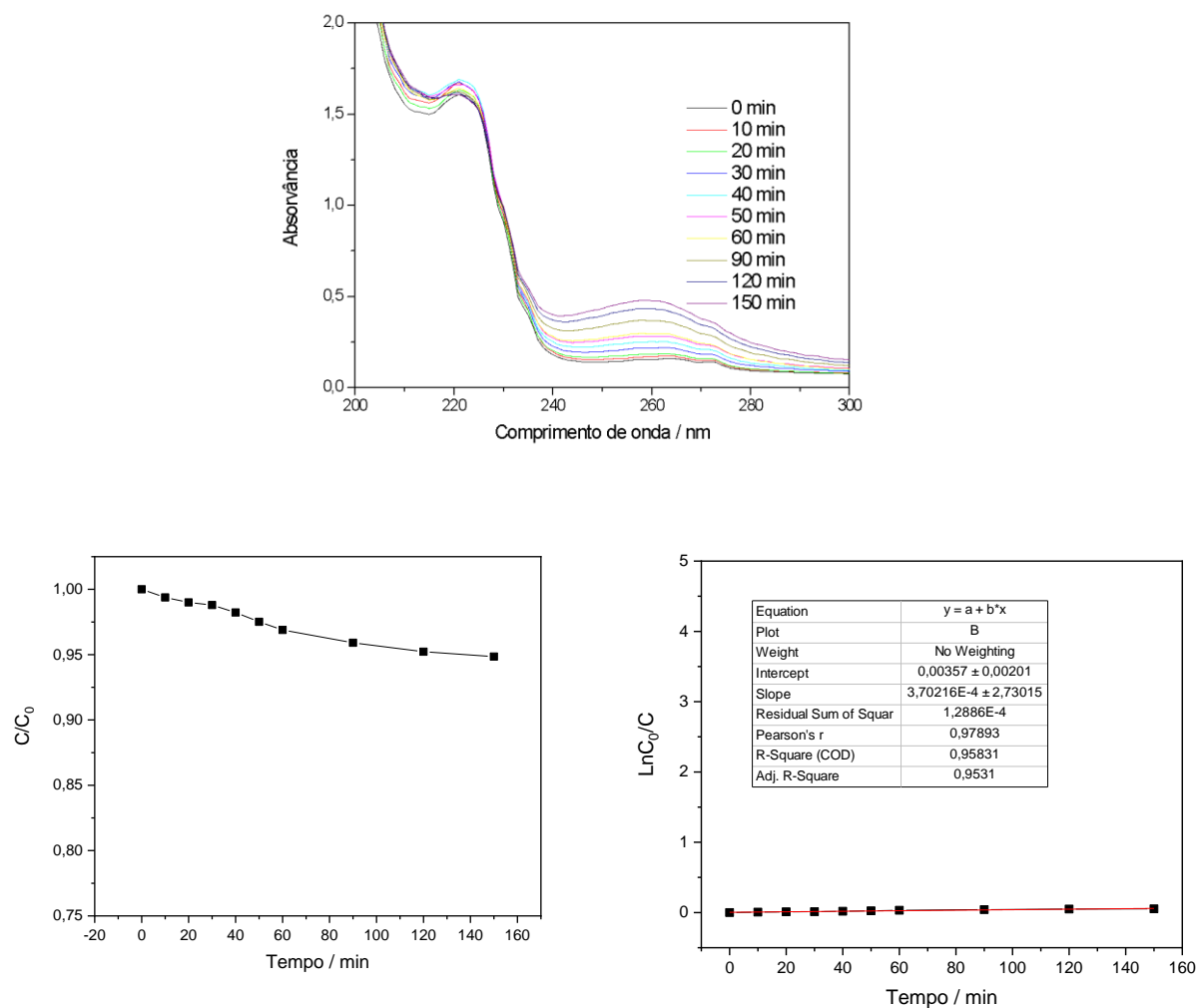
Fonte: O autor, 2022

Figura 71: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 1% de Titânio em pH=3



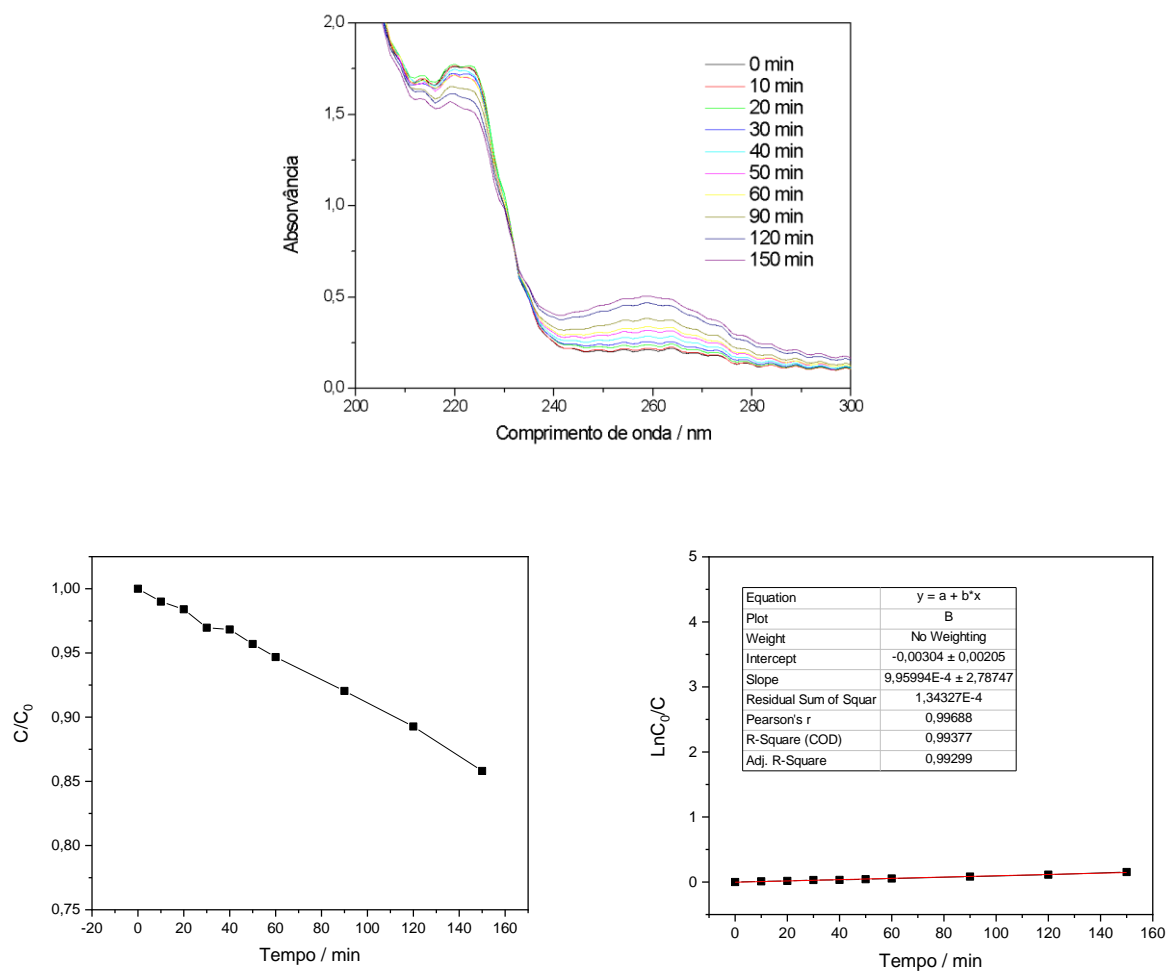
Fonte: O autor, 2022

Figura 72: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Titânio em pH=3



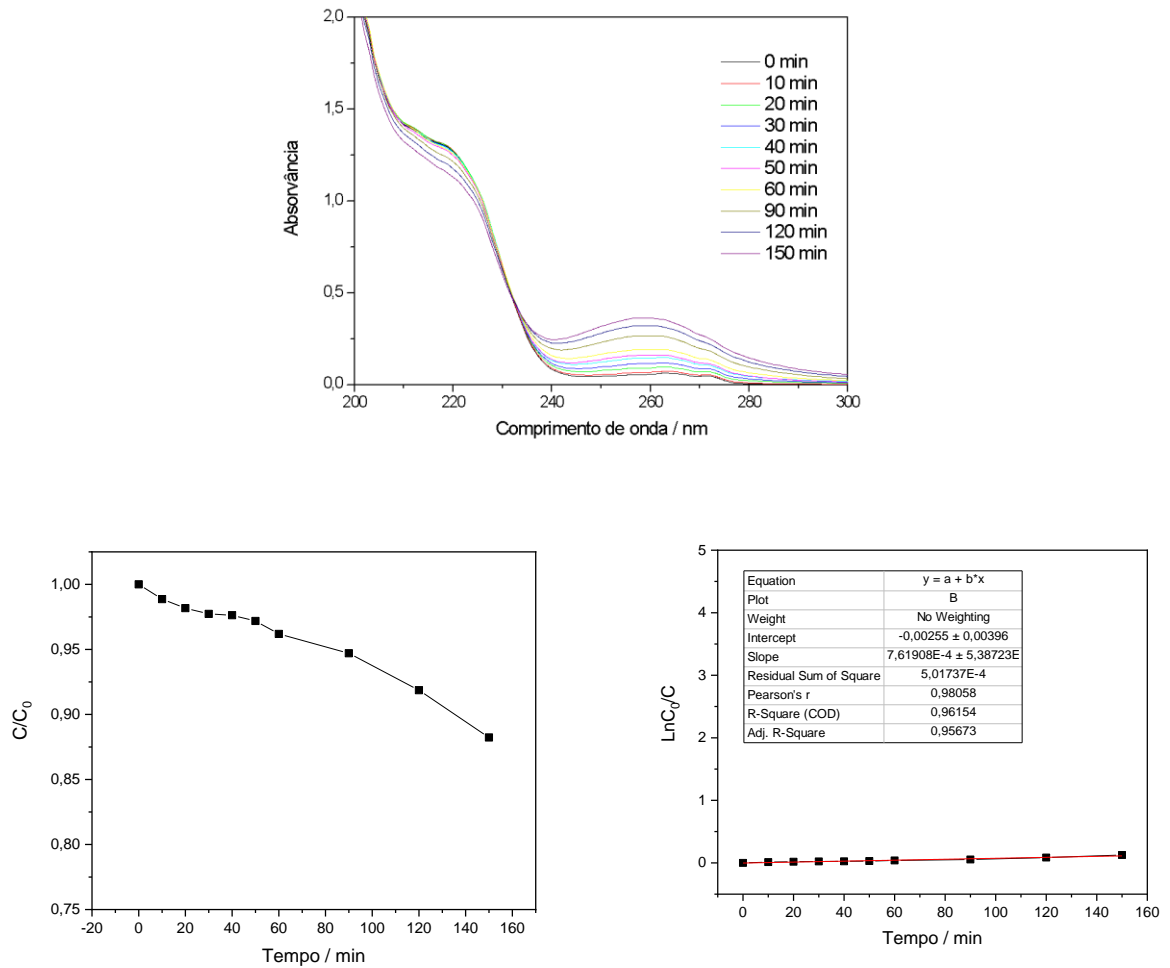
Fonte: O autor, 2022

Figura 73: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5% de Titânio em $\text{pH}=3$



Fonte: O autor, 2022

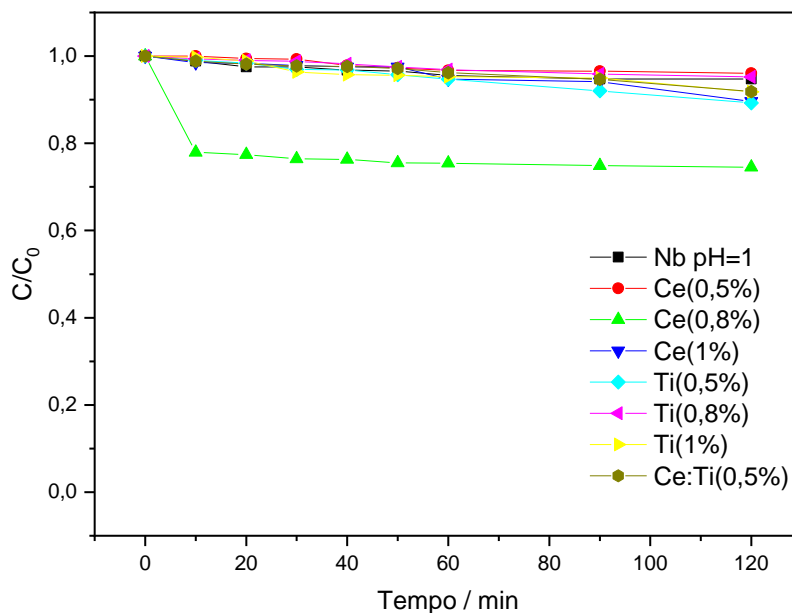
Figura 74: Fotocatálise do Ibuprofeno com o Nb_2O_5 dopado com 0,5% de Titânio e 0,5% de Cério em pH=3



Fonte: O autor, 2022

E os resultados podem ser visto na Figura 75, onde todos os perfis cinéticos estão junto, onde é possível ter uma melhor visualização de que nos materiais dopados em pH=3.

Figura 75: Perfil cinético da relação C/C_0 de todos os materiais em pH=3



Fonte: O autor, 2022

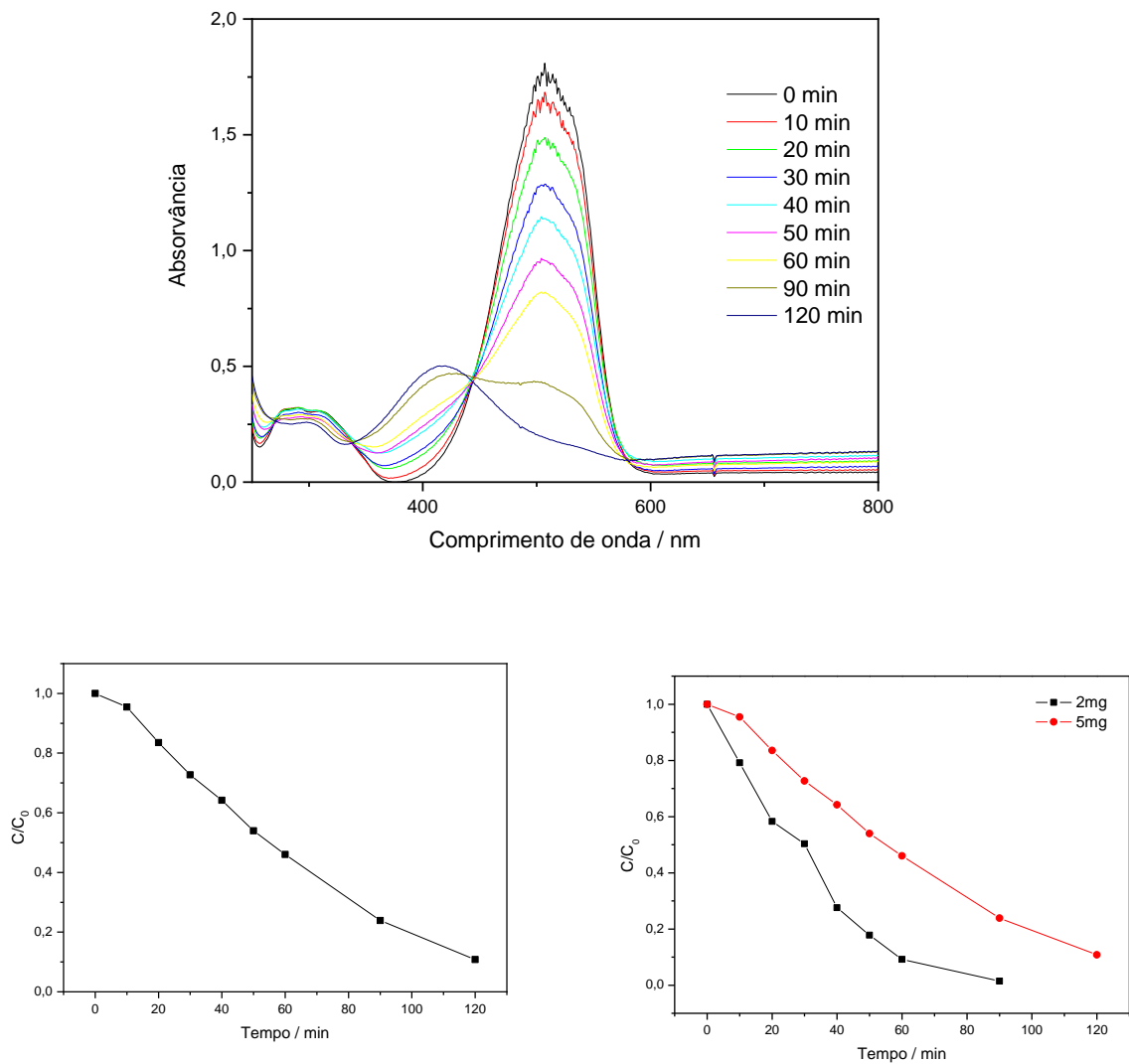
4.8.4 Variações de parâmetros para a fotocatalise do Alaranjado de Metila Fotocatalise com alteração da massa do fotocatalisador

Após todos os testes fotocatalíticos dos materiais no corante alaranjado de metila, foram feitas mudanças da massa dos óxidos, aumentando de 2 mg para 5 mg, mantendo o volume da solução do corante alaranjado de metila, para avaliar sua influência na degradação.

Para esse teste, foram escolhidos os melhores materiais em pH=1 e pH=3, e nota-se que ao aumentar da massa do fotocatalisador, tem-se também um aumento do tempo de degradação, diminuindo a eficiência do processo,

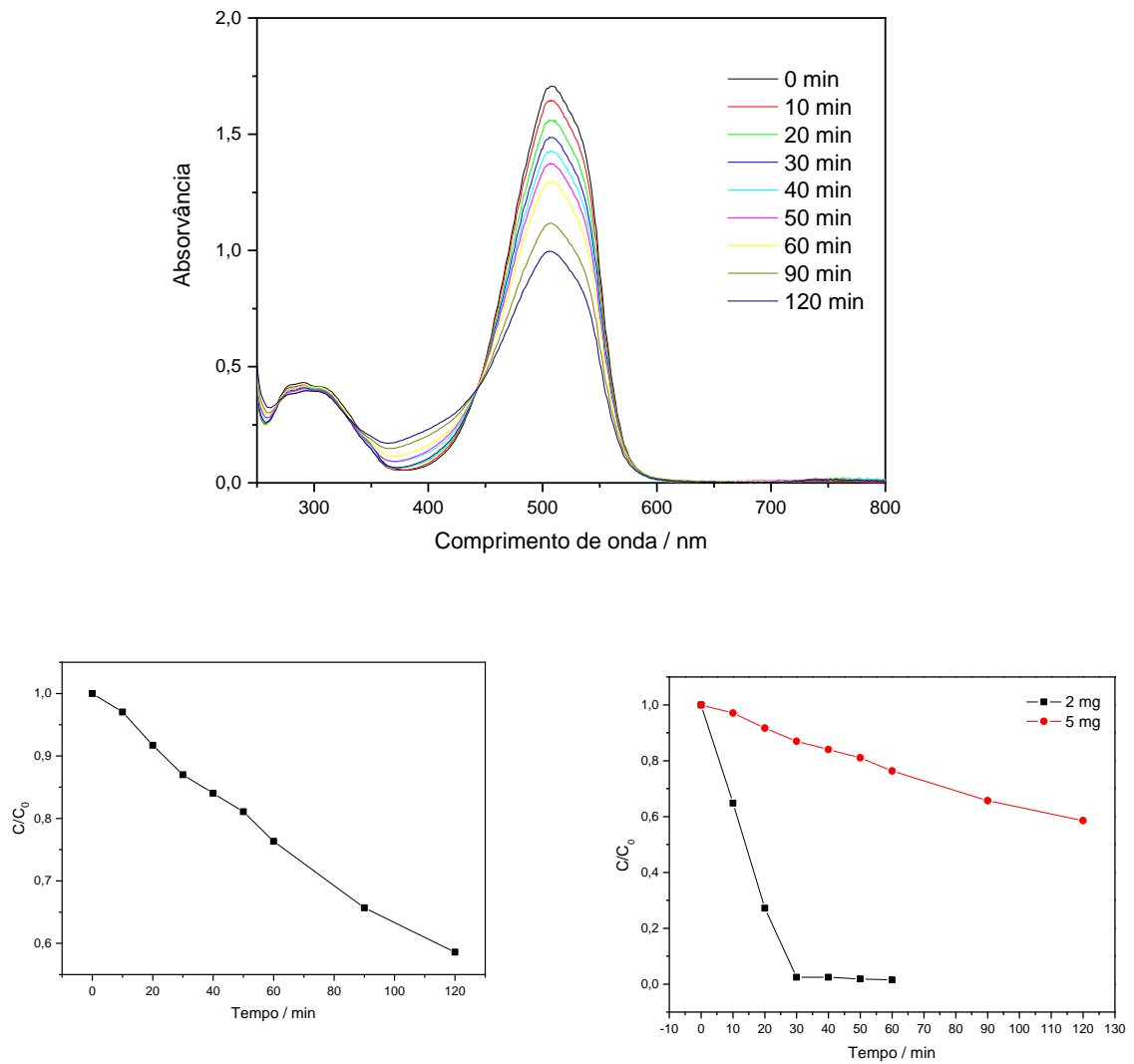
como pode ser visto nas Figuras 76 a 80 com as curvas de UV-VIS e do estudo cinético.

Figura 76: Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb_2O_5 pH=1



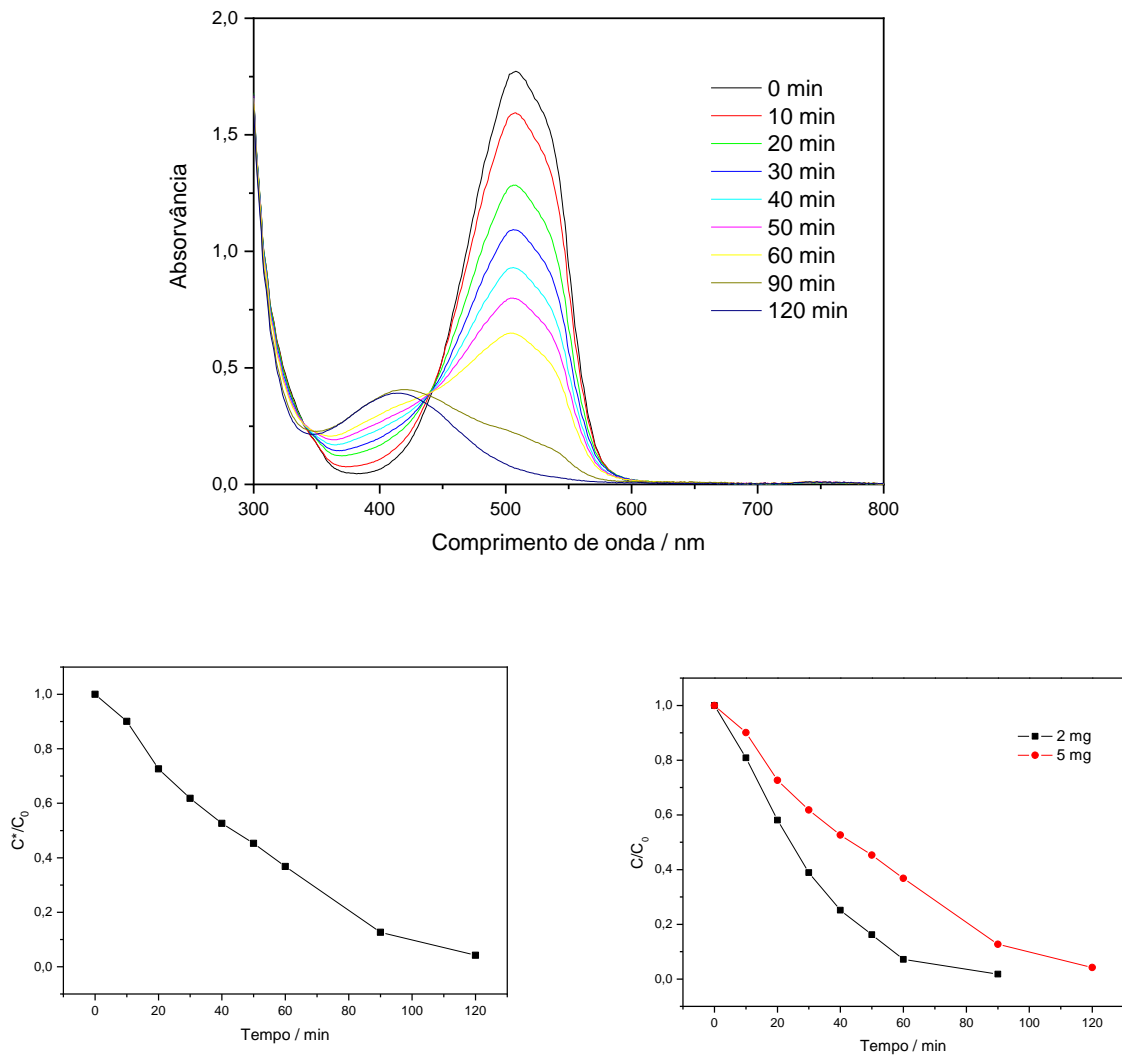
Fonte: O autor, 2022

Figura 77: Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Cério em pH=1



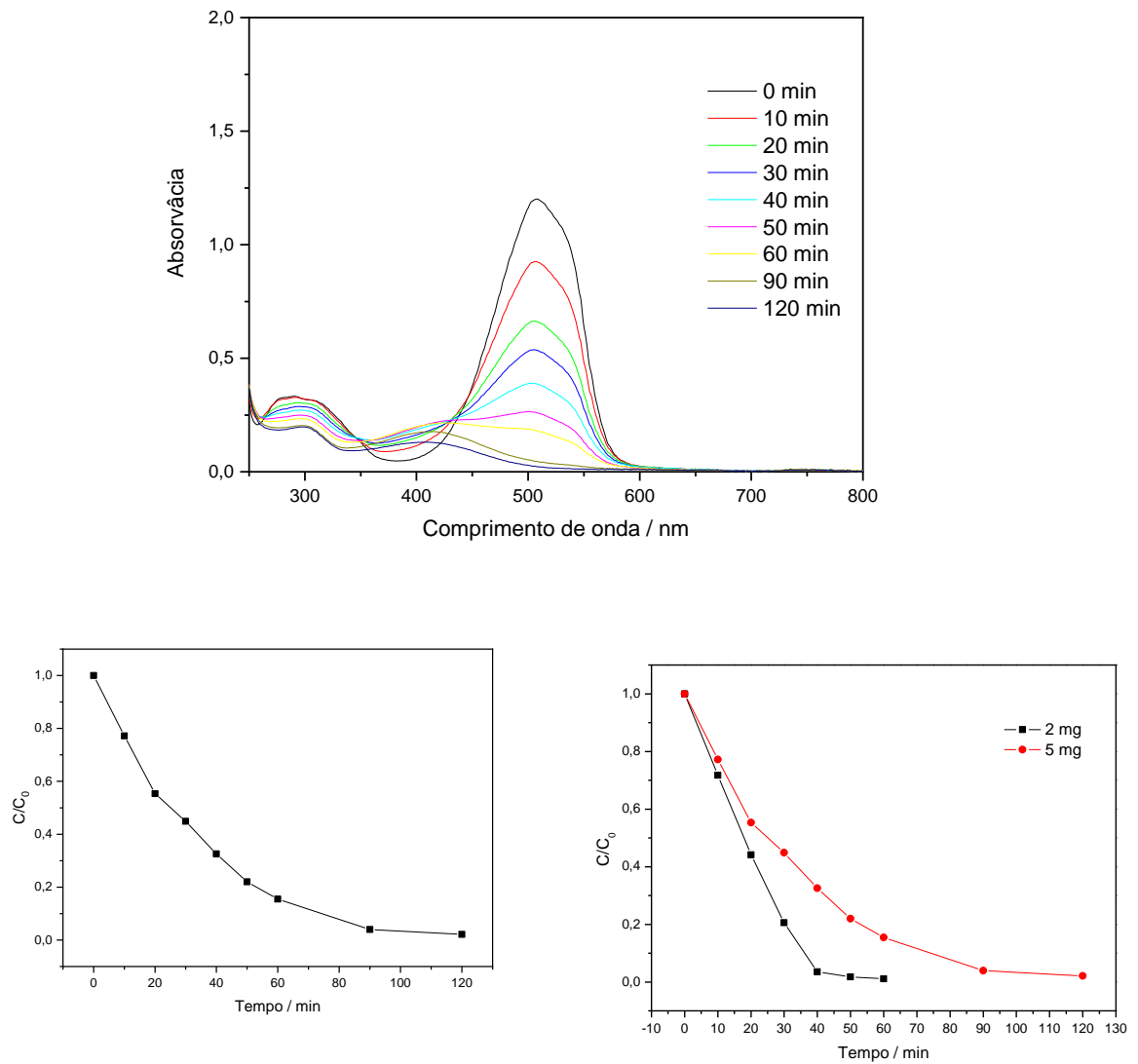
Fonte: O autor, 2022

Figura 78: Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Cério em pH=3



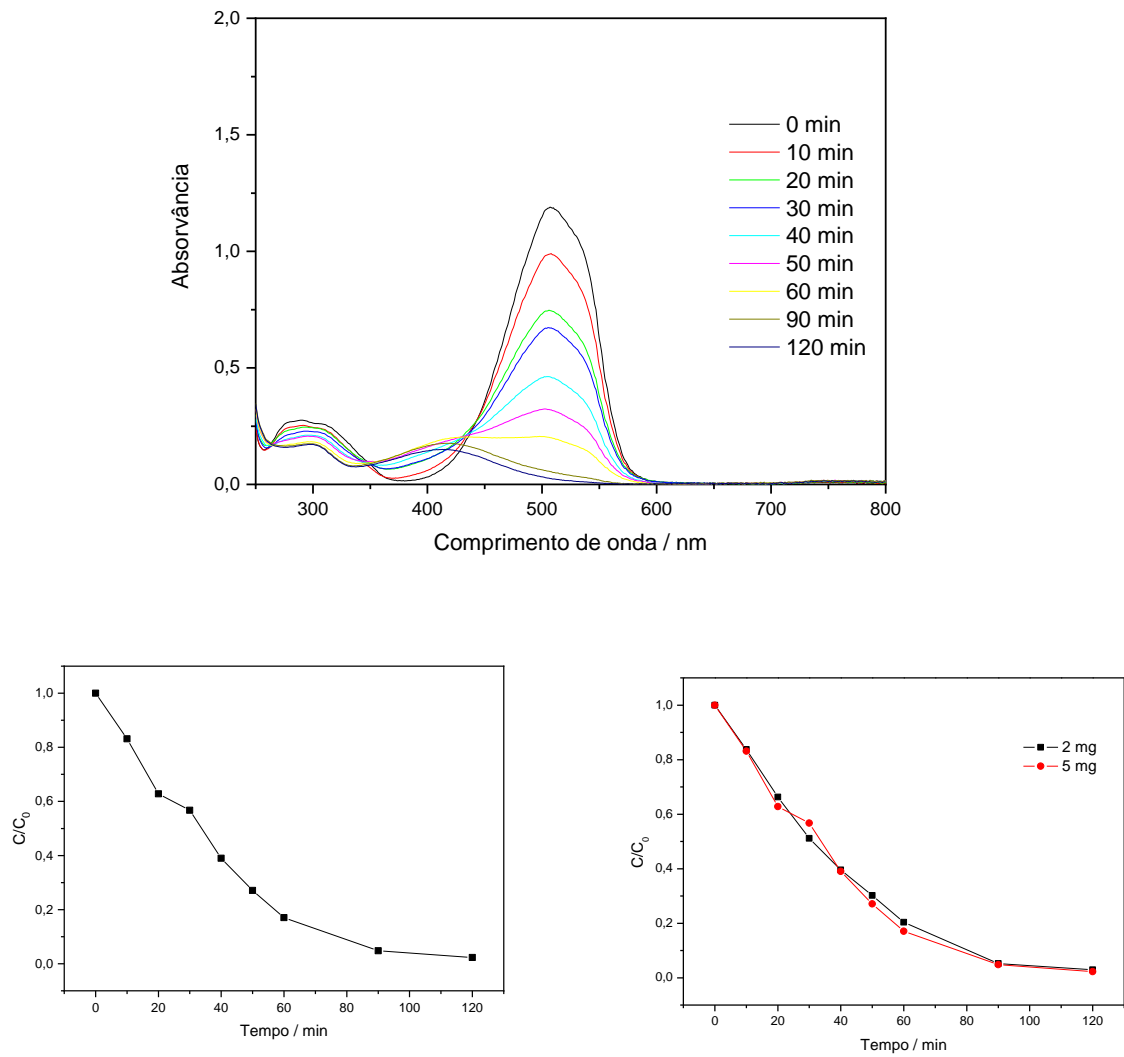
Fonte: O autor, 2022

Figura 79: Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb₂O₅ dopado com 0,8% de Titânio em pH=1



Fonte: O autor, 2022

Figura 80: Fotocatálise do Alaranjado de Metila com 5mg de Nb_2O_5 dopado com 0,8% de Titânio em pH=3

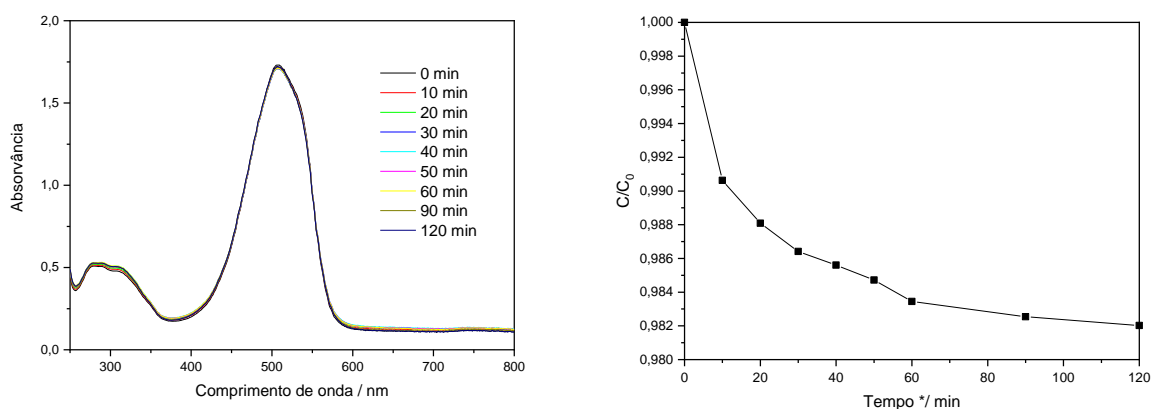


Fonte: O autor, 2022

4.8.5 Fotocatálise com lâmpada com radiação na região do visível

Para o teste utilizando a lâmpada com emissão somente na região do visível, foi utilizado o material com a maior faixa de absorção e o menor bandgap, o óxido de nióbio puro o sintetizado em pH=3. Porém, somente com um tipo de radiação, o material não apresentou uma taxa de descoloração considerada (Figura 81), pois sua faixa de absorção na região do visível ainda é muito próxima a região ultravioleta.

Figura 81: Fotocatálise do Alaranjado de Metila com Nb_2O_5 pH=3 na lâmpada Visível

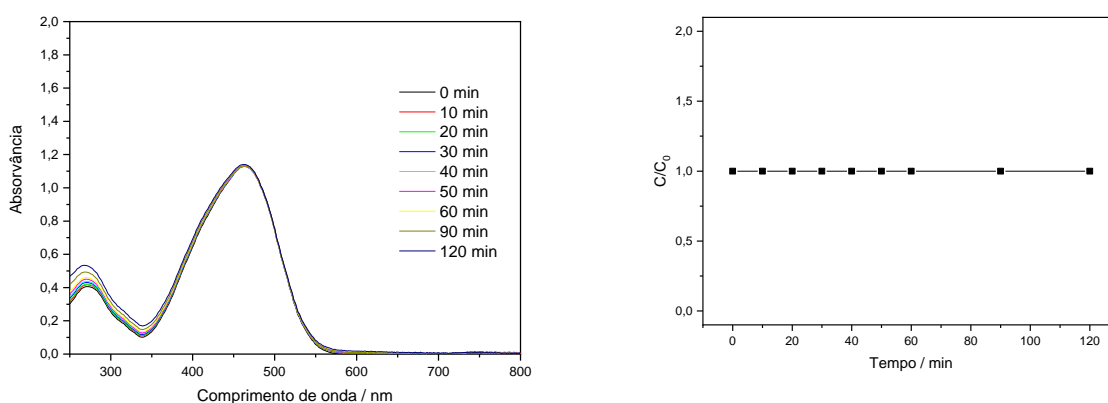


Fonte: O autor, 2022

4.8.6 Fotocatálise com mudança do pH do Alaranjado de Metila

Como já é conhecido na literatura, os óxidos de nióbio possuem sítios básicos, que podem interagir melhor em compostos ácidos, logo, ao realizar testes com o corante em seu pH neutro, o resultado foi que não houve nenhuma degradação do corante nos 120 minutos de teste (Figura 82).

Figura 82: Fotocatálise do Alaranjado de Metila em pH=7 com Nb_2O_5 pH=3



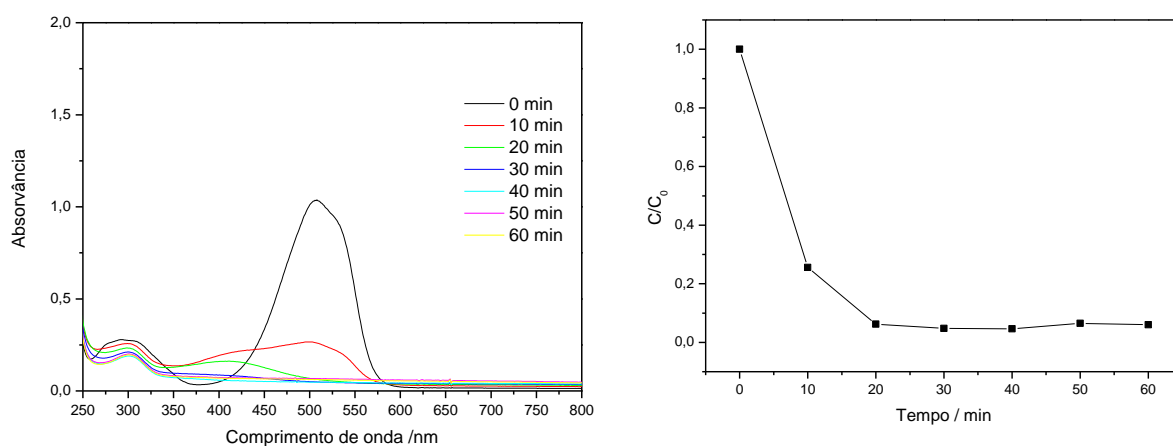
Fonte: O autor, 2022

4.8.7 Reciclo do material para a fotocatalise do Alaranjado de Metila

Para o teste de reciclo do material, foram feitos cinco testes fotocatalíticos usando o óxido de nióbio puro em pH=3 com a mesma proporção de material e corante, após cada teste, o material era filtrado, lavado com água e seco lentamente na estufa para posterior reutilização (Figura 83 a 87).

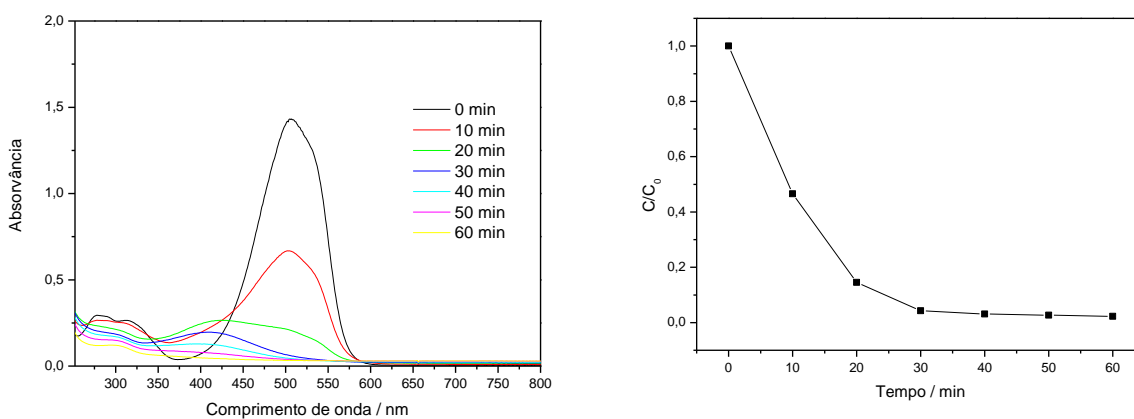
É visto que o material não perde suas propriedades fotocatalíticas após cada uso, fazendo com que o material possa ser reutilizado, e além do mais, é observado um aumento nas propriedades fotocatalíticas dos materiais ao fim de cada ciclo, indicando que seus sítios continuam ativos (Figura 88).

Figura 83: Ciclo 1 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o Nb_2O_5 em pH=3



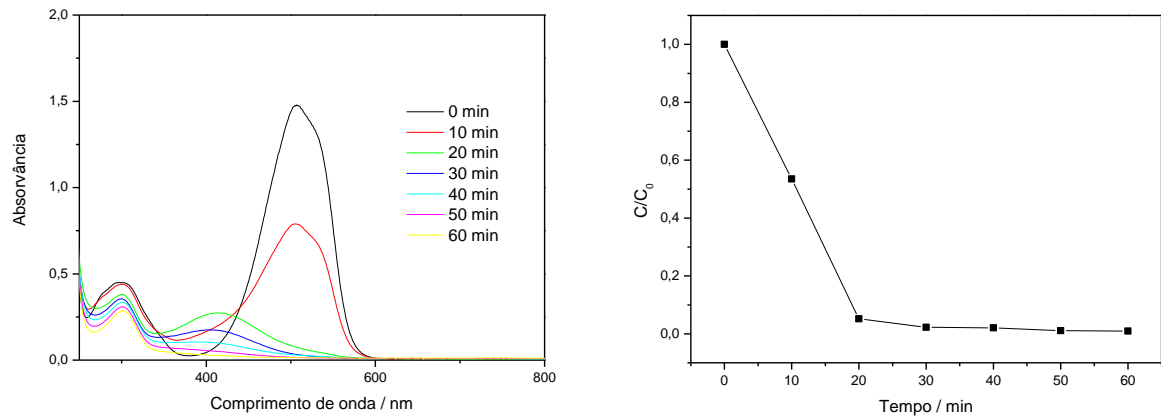
Fonte: O autor, 2022

Figura 84: Ciclo 2 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o Nb_2O_5 em pH=3



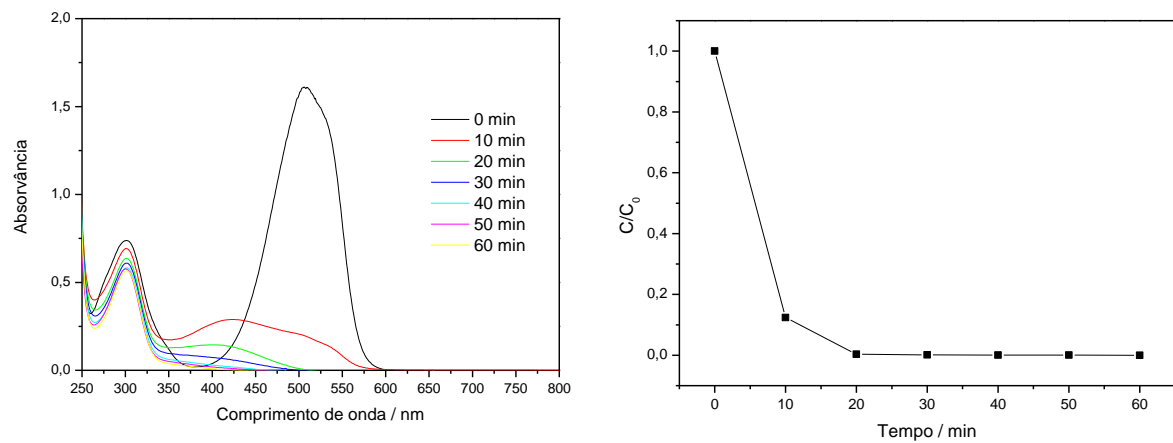
Fonte: O autor, 2022

Figura 85: Ciclo 3 da fotocatálise do alaranjado de metila utilizando o Nb_2O_5 pH=3



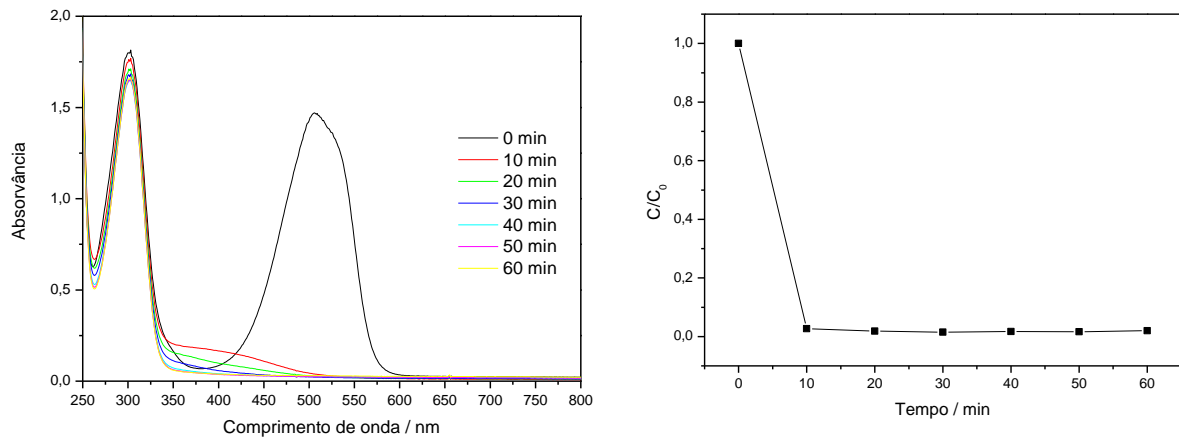
Fonte: O autor, 2022

Figura 86: Ciclo 4 da fotocatálise do alaranjado de metila utilizando o Nb_2O_5 pH=3



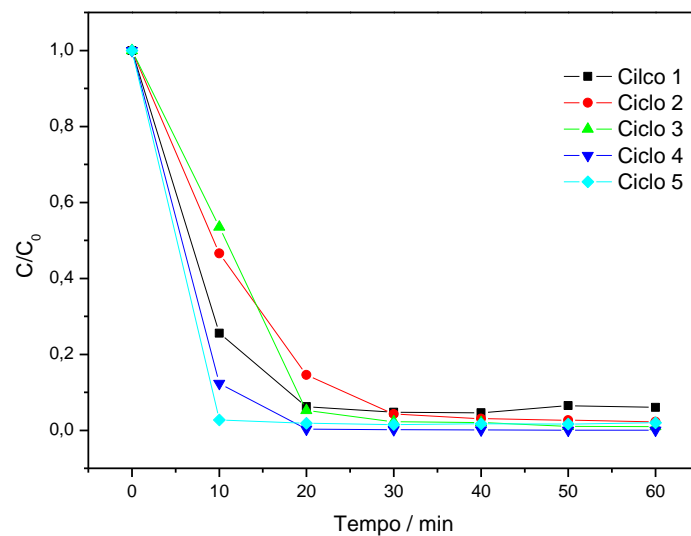
Fonte: O autor, 2022

Figura 87: Ciclo 5 da fotocatalise do alaranjado de metila utilizando o Nb_2O_5 pH=3



Fonte: O autor, 2022

Figura 88: Perfil cinético da relação C/C_0 de todos os ciclos do material de Nb_2O_5 em pH=3



Fonte: O autor, 2022

CONCLUSÃO

A síntese de óxido de nióbio pelo método hidrotermal se apresentou eficaz tanto no óxido puro quanto no processo de dopagem dos materiais, sem alterar a estrutura deles. As técnicas de caracterização utilizadas no trabalho, permitiram avaliá-los e compará-los com dados previamente discutidos na literatura.

O FTIR foi essencial para verificar a necessidade de calcinar os materiais para eliminar matéria orgânica e através do TGA determinou-se a temperatura ideal de calcinação. A espectroscopia Raman confirmou a formação dos pentóxidos de nióbio, complementando os resultados obtidos no DRX, que mostrou a cristalinidade dos materiais, além de confirmar a formação das fases ortorrômbica e monoclinica. Os refinamentos dos difratogramas confirmaram que a inclusão de cério ou titânio na estrutura causam pequenas alteração na rede cristalina, corroboraram a obtenção de nanomateriais e tamanhos de cristalitos variando de 60 a 297 nm dependendo do material e metodologia de obtenção.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os materiais sintetizados apresentam morfologias e tamanho de partículas variadas, e foi observado que a adição de cério alterou completamente a morfologia do material, enquanto a adição de titânio manteve a morfologia na forma de esfera no pH=1. Em pH=3, a adição de titânio levou a formação de placas porosas. A espectroscopia por dispersão de raios X confirmou a presença de cério ou titânio na superfície do material fornecendo uma análise qualitativa nas quantidades de dopantes, prevendo uma melhor relação entre nióbio e cério ou nióbio e titânio. Enquanto a técnica de XPS confirmou a predominância de espécies de Ce^{3+} em relação ao Ce^{4+} , além da presença de Ti^{4+} , reforçando a confirmação das dopagens nos materiais.

A reflectância difusa dos materiais mostrou que as amostras possuem alta capacidade de absorção no ultravioleta, ao comparar os materiais preparados em diferentes pH e com adição de cério ou titânio, observou-se que os materiais passaram a absorver radiação em faixa maiores, ou seja no início da região do visível, com isso os bandgaps apresentados mostram que os

materiais podem ser aplicados no aproveitamento de luz solar para a fotodegradação. Em pH=1,0 o bandgap foi reduzido de 2,97 eV para 2,01 eV quando realizada a dopagem do óxido de nióbio, por outro lado, em pH=3,0 o óxido puro apresentou menor energia de bandgap, em torno de 1,78 eV.

As análises de área específica por BET mostraram curvas típicas de materiais mesoporosos, em pH=1, a adição de cério ou titânio fez com que a área específica diminuísse, enquanto tem um aumento do diâmetro de poro, seguindo uma relação igual o visto com o tamanho de cristalito observando nos refinamentos dos difratogramas de raios X, diferente dos de pH=3, por apresentarem mistura de fases, houve bastante diferença entre a relação dos valores de área específica e diâmetro de poros, indicando que quando a fase ortorrômbica é predominante, o tamanho dos poros tendem a ser maior.

Neste trabalho foi confirmado que os materiais sintetizados possuem propriedades fotocatalíticas interessantes, os óxidos de nióbio contendo 0,8% de cério ou titânio apresentaram os melhores resultados para as atividades fotocatalíticas, tanto para o alaranjado de metila quanto para o ibuprofeno, materiais que tiveram a formação exclusiva da fase ortorrômbica, e seus baixos valores de energia de gap, maiores tamanhos de cristalito e diâmetros de poros, e apresentando a introdução de vacâncias de oxigênio que favorecem a fotocatalise.

Os resultados indicam que os materiais podem ser aplicados no aproveitamento de radiação solar para degradação de poluentes orgânicos apesar da utilização da parte visível da radiação ainda seja baixa, os fotocatalisadores de Nióbio contendo Cério e/ou Titânio em sua estrutura são promissores quando comparados a grande maioria de catalisadores ativos unicamente pela radiação UV, e o reciclo permitiu confirmar que o material pode ser reutilizado sem perder sua eficiência.

Apesar dos obstáculos enfrentados durante os anos de 2020 e 2021, por causa da pandemia da COVID-19, o trabalho pode ser finalizado e produziu resultados satisfatórios.

REFERÊNCIAS

AGASTI, Nityananda *et al.* Carbon nanotube based magnetic composites for decontamination of organic chemical pollutants in water: A review. **Applied Surface Science Advances**, [s. l.], v. 10, n. July, p. 100270, 2022.

AMRI, Abdelhay *et al.* Investigation of Typha Latifolia (TL) as potential biosorbent for removal of the methyl orange anionic dye in the aqueous solution. Kinetic and DFT approaches. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1272, p. 134098, 2023.

BEHNAJADY, M; MODIRSHAHLA, N; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 133, n. 1–3, p. 226–232, 2006.

BRITO, Núbia Natália; MARINHO SILVA, Victor Borges. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 36–47, 2012.

BROZINSKI, Jenny-Maria *et al.* The Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Naproxen and Ibuprofen are found in the Bile of Wild Fish Caught Downstream of a Wastewater Treatment Plant. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 342–348, 2013.

BRUZIQUESI, Carlos *et al.* NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. **Química Nova**, [s. l.], 2019.

BRUZIQUESI, Carlos G.O. *et al.* Synthesis of a highly active Nb₂O₅ for 1,2-cyclohexanediol production. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 171, p. 106511, 2022.

CABELLO, Gema; DAVOGLIO, Rogério A; PEREIRA, Ernesto C. Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO₂ nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 794, n. January, p. 36–42, 2017.

CAMPOS, Mayara Soares; ALCANTARA, Licinius D.S. Interpretação dos Efeitos de Tempo Nublado e Chuvoso Sobre a Radiação Solar em Belém/PA

Para Uso em Sistemas Fotovoltaicos. **Revista Brasileira de Meteorologia**, [s. l.], v. 31, n. 4 suppl 1, p. 570–579, 2016.

CHAN, Xiaojun *et al.* Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 97, p. 65–69, 2017.

CHEBANENKO, M. I. *et al.* Sorption-photocatalytic performance of NbOx nanocrystals synthesized via heat-stimulated oxidation of niobium carbide. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 582, n. October 2021, p. 1–9, 2022.

CHEN, Ran *et al.* Rational designing of dual-functional photocatalysts for simultaneous hydrogen generation and organic pollutants degradation over Cd_{0.5}Mn_{0.5}S/CoP. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 47, n. 77, p. 32921–32927, 2022.

CHRISTOFORIDIS, Konstantinos C.; FORNASIERO, Paolo. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 1523–1544, 2017.

CUSHING, Brian L.; KOLESNICHENKO, Vladimir L.; O'CONNOR, Charles J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.

DANIEL, Pedro *et al.* Paradigmas Da Energia Solar No Brasil E No Mundo. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 241–247, 2016.

DAUGHTON, C.G. Pharmaceuticals as Environmental Pollutants: The Ramifications for Human Exposure. *In: INTERNATIONAL ENCYCLOPEDIA OF PUBLIC HEALTH*. [S. l.]: Elsevier, 2008. p. 66–102. *E-book*.

ELOIRDI, R. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy study of the reduction and oxidation of uranium and cerium single oxide compared to (U-Ce) mixed oxide films. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 457, p. 566–571, 2018.

FAN, Zhenghua *et al.* Enhanced photocatalytic activity of hierarchical flower-like CeO₂ / TiO₂ heterostructures. [s. l.], v. 175, p. 36–39, 2016.

FAVERZANI MAGNAGO, Rachel *et al.* Polycaprolactone triol-based polyurethane film conjugated ibuprofen to sustained release: Synthesis,

physicochemical, cytotoxic, and release studies. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 179, n. August, p. 111533, 2022.

FERREIRA Paulo, Eduardo *et al.* **Improved microstructure of asymmetric niobium pentoxide hollow fiber membranes**. [S. l.: s. n.], 2019.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliana Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FREIRE, Renato Sanches *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

GHOSH, P.; BHOWMICK, B. Study of variability induced by random dopant fluctuation in Fe DS-SBTfET. **Microelectronics Journal**, [s. l.], v. 125, n. February, p. 105467, 2022.

GLASSMEYER, Susan T. *et al.* Disposal practices for unwanted residential medications in the United States. **Environment International**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 566–572, 2009.

GÓMEZ, J.M. Rodríguez *et al.* A irradiância solar: conceitos básicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 40, n. 3, 2018.

HAO, Oliver J.; KIM, Hyunook; CHIANG, Pen-Chi. Decolorization of Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 449–505, 2000.

HASHIMOTO, Satoshi; TANAKA, Akihiro. Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment. **Surface and Interface Analysis**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 262–265, 2002.

HU, Bin; LIU, Yinghua. Nitrogen-doped Nb₂O₅ nanobelt quasi-arrays for visible light photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 635, p. 1–4, 2015.

IDRIS, Mustapha Omenesa *et al.* Exploring the effectiveness of microbial fuel cell for the degradation of organic pollutants coupled with bio-energy

generation. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [s. l.], v. 52, n. PB, p. 102183, 2022.

JIANG, Feng *et al.* Extraordinary thermoelectric performance, thermal stability and mechanical properties of n-type Mg₃Sb_{1.5}Bi_{0.5} through multi-dopants at interstitial site. **Materials Today Physics**, [s. l.], v. 27, n. August, p. 100835, 2022.

KARTHICK RAJA NAMASIVAYAM, S. *et al.* Evaluation of methyl orange adsorption potential of green synthesized chitosan-silver nanocomposite (CS–AgNC) and its notable biocompatibility on freshwater Tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Chemosphere**, [s. l.], v. 308, n. P2, p. 135950, 2022.

KONG, Hui *et al.* Fe-Mo-O doping g-C₃N₄ exfoliated composite for removal of rhodamine B by advanced oxidation and photocatalysis. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 610, p. 155544, 2023.

KUWAHARA, Y.; AOYAMA, J.; MIYAKUBO, K.; EGUCHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. TiO₂ photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies. **J. Catal**, [s. l.], v. 285, p. 223–234, 2012.

KUWAHARA, Yasutaka *et al.* TiO₂ photocatalyst for degradation of organic compounds in water and air supported on highly hydrophobic FAU zeolite: Structural, sorptive, and photocatalytic studies. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 285, n. 1, p. 223–234, 2012.

LI, Jinghong; ZHANG, Jin Z. Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 253, n. 23–24, p. 3015–3041, 2009.

LIAO, Chi-Hung; HUANG, Chao-Wei; WU, Jeffrey C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. **Catalysts**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 490–516, 2012.

LIMA, Lígia *et al.* Life cycle assessment of ferroniobium and niobium oxides: Quantifying the reduction of environmental impacts as a result of production process improvements. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 348, p.

131327, 2022.

LIMA, Juliana *et al.* Control of chemical state of cerium in doped anatase TiO₂ by solvothermal synthesis and its application in photocatalytic water reduction. **J. Mater. Chem. A**, [s. l.], v. 3, n. 18, p. 9890–9898, 2015.

LIMA, Juliana *et al.* Investigation of the preparation and reactivity of metal–organic frameworks of cerium and pyridine-2,4,6-tricarboxylate. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 145–155, 2022.

LIN, Hsin-Yu; YANG, Hsien-Chang; WANG, Wei-Lin. Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 174, n. 1, p. 106–113, 2011.

LINCHO, João *et al.* TiO₂ nanotube catalysts for parabens mixture degradation by photocatalysis and ozone-based technologies. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 152, p. 601–613, 2021.

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

MALDI, Caroline Piza; MOREIRA, Ailton Jose; FRESCHI, Gian Paulo Giovanni. Aplicação de processo fotocatalítico mediado por dióxido de titânio para degradação de Sertralina. **Acta Brasiliensis**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 17, 2019.

MANESS, Pin-ching *et al.* Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction : toward an Understanding of Its Killing Mechanism. **APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY**, [s. l.], v. 65, n. 9, p. 4094–4098, 1999.

MELO, Marilane Gonzaga de *et al.* Trace-element composition of pyrite and its implications for hydrothermal process within the Mesoproterozoic metasedimentary sequences of the São Francisco Craton, northeastern Brazil. **Geologia USP. Série Científica**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 93–108, 2022.

MENEZES, Bruno *et al.* Solvothermal Synthesis of Cerium-Doped Titania Nanostructured Materials Modified with Acetylacetone for Solar-Driven Photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 153–161, 2020.

MOHAMMADI, Gh.; JAHANSHAHI, M.; RAHIMPOUR, A. Fabrication and evaluation of Nafion nanocomposite membrane based on ZrO₂–TiO₂ binary nanoparticles as fuel cell MEA. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 22, p. 9387–9394, 2013.

MOREIRA, Michelle A.N.S. *et al.* Photocatalytic performance of cementitious materials with addition of red mud and Nb₂O₅ particles. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 259, p. 119851, 2020.

MUÑOZ-BATISTA, Mario J. *et al.* Acetaldehyde degradation under UV and visible irradiation using CeO₂–TiO₂ composite systems: Evaluation of the photocatalytic efficiencies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 255, p. 297–306, 2014.

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

NILSSON, I., MOLLER, A., MATIASSON, B., RUBINDAMAYUGI, M.S.T., WELANDER, U. Decolorization of synthetic and real textile wastewater by the use of white-rot fungi. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 38, p. 94–100, 2006.

NOGUEIRA, Raquel F. P. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim. **Química Nova**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

NÚÑEZ-FLORES, A. *et al.* **Enhancement of photocatalytic degradation of ibuprofen contained in water using a static mixer.** [S. l.: s. n.], 2020.

OLIVEIRA, Marcia Maria Fernandes de. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA/ ÍNDICE ULTRAVIOLETA E CÂNCER DE PELE NO BRASIL: CONDIÇÕES AMBIENTAIS E VULNERABILIDADES SOCIAIS. **Revista Brasileira de Climatologia**, [s. l.], v. 13, 2014.

OLLIS, David F. Kinetics of Photocatalyzed Reactions: Five Lessons Learned. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 6, 2018.

PAOLA, Agatino *et al.* A survey of photocatalytic materials for environmental

remediation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 211–212, p. 3–29, 2012.

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

PRADO, Nayara T.; OLIVEIRA, Luiz C.A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 205, p. 481–488, 2017.

RAJESHWAR, K. *et al.* Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 171–192, 2008.

RIBEIRO, Marília C. M. *et al.* Development of Fe/Nb-based solar photocatalysts for water treatment: impact of different synthesis routes on materials properties. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 28, p. 27737–27747, 2018.

SAKAI, Hideki *et al.* Selective Killing of a Single Cancerous T24 Cell with TiO₂ Semiconducting Microelectrode under Irradiation. **Chemistry Letters**, [s. l.], n. 3, p. 185–186, 1995.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, [s. l.], v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.

SÁNCHEZ-CANTÚ, Manuel *et al.* Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 135, p. 1–8, 2017.

SANTOS, Natalie; ARAÚJO TAVARES DA SILVA, Flávia Luiza; SANTOS LEITE NETA, Maria Terezinha. CORANTES NATURAIS: IMPORTÂNCIA E FONTES DE OBTENÇÃO. **RECIMA21 - Revista Científica Multidisciplinar - ISSN 2675-6218**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. e331165, 2022.

SARAVANAN, A. *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in

treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, [s. l.], v. 308, p. 136524, 2022.

SOUZA, Renata P. *et al.* Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 14, p. 12691–12699, 2017.

STATHATOS, Elias; CHEN, Yongjun; DIONYSIOU, Dionysios D. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO₂ films made at low temperature. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 92, n. 11, p. 1358–1365, 2008.

SU, Kaiyi *et al.* Unveiling the highly disordered NbO₆ units as electron-transfer sites in Nb₂O₅ photocatalysis with N-hydroxyphthalimide under visible light irradiation. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 43, n. 7, p. 1894–1905, 2022.

ÜCKER, Cátia Liane *et al.* Facile preparation of Nb₂O₅/TiO₂ heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, [s. l.], v. 4, n. May, p. 0–6, 2022.

VITORETI, A. B.F. *et al.* Titanium dioxide application in solar cells. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 1481–1510, 2017.

WANG, Kai *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of new ternary Ni–Fe–Cr hydrotalcite-like compounds. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 14, p. 15981–15988, 2016.

WEBER, I T *et al.* microestrutura no desempenho do sensor (Development of gas sensors based on nanostructured SnO₂: the influence of microstructure on sensors performance). **Cerâmica**, [s. l.], v. 46, n. 299, p. 156–159, 2000.

WECK, P. F.; KIM, E. Assessing Hubbard-corrected AM05+U and PBEsol+U density functionals for strongly correlated oxides CeO₂ and Ce₂O₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 18, n. 38, p. 26816–26826, 2016.

WISNIAK, Jaime. Charles Hatchett: The discoverer of niobium. **Educacion Química**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 346–355, 2015.

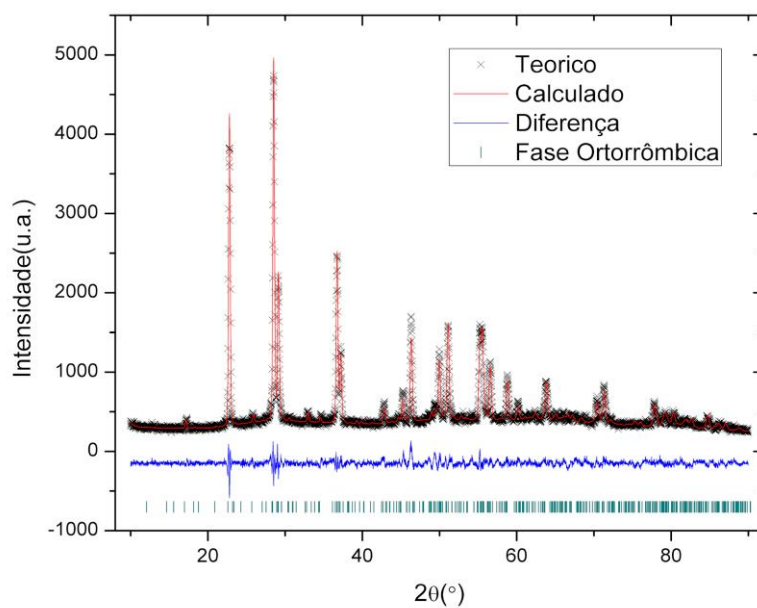
YASMINA, Mokhbi *et al.* Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 50, p. 559–566, 2014.

ZAYAT, Marcos; GARCIA-PAREJO, Pilar; LEVY, David. Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 36, n. 8, p. 1270, 2007.

ZHANG, Nai You *et al.* Ibuprofen treatment ameliorates memory deficits in rats with collagen-induced arthritis by normalizing aberrant MAPK/NF- κ B and glutamatergic pathways. **European Journal of Pharmacology**, [s. l.], v. 933, n. August, p. 175256, 2022.

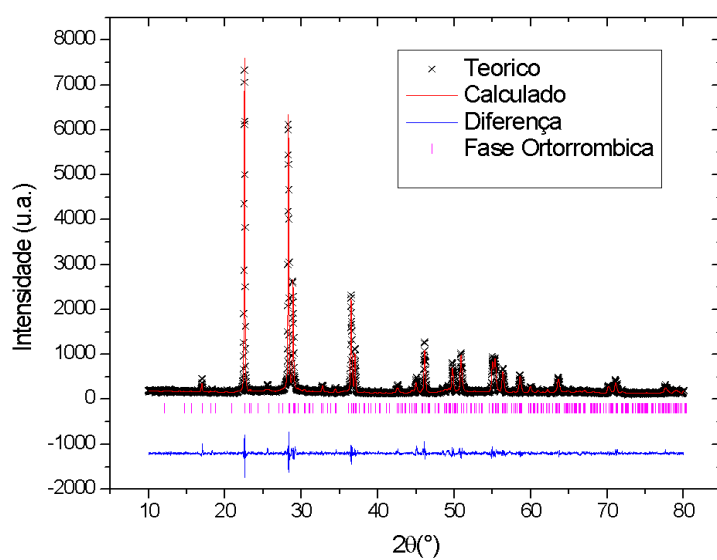
APÊNDICE A: Refinamento dos difratogramas de raios X

Figura A1: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio puro sintetizado e pH=1



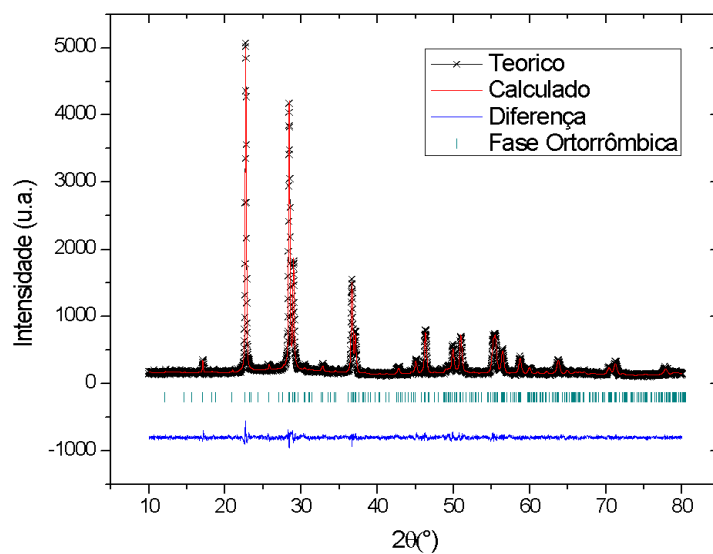
Fonte: O autor, 2022

Figura A2: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,5% de cério sintetizado em pH=1



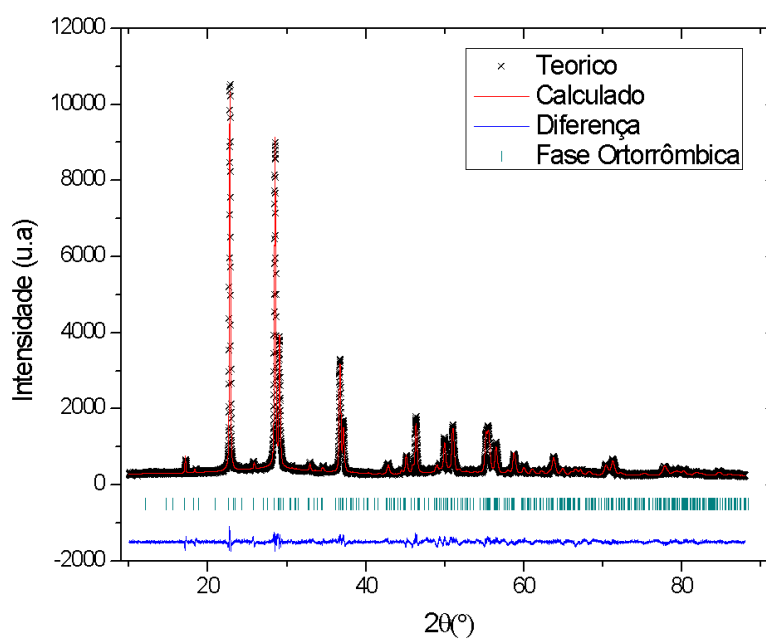
Fonte: O autor, 2022

Figura A3: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,8% de cério sintetizado em pH=1



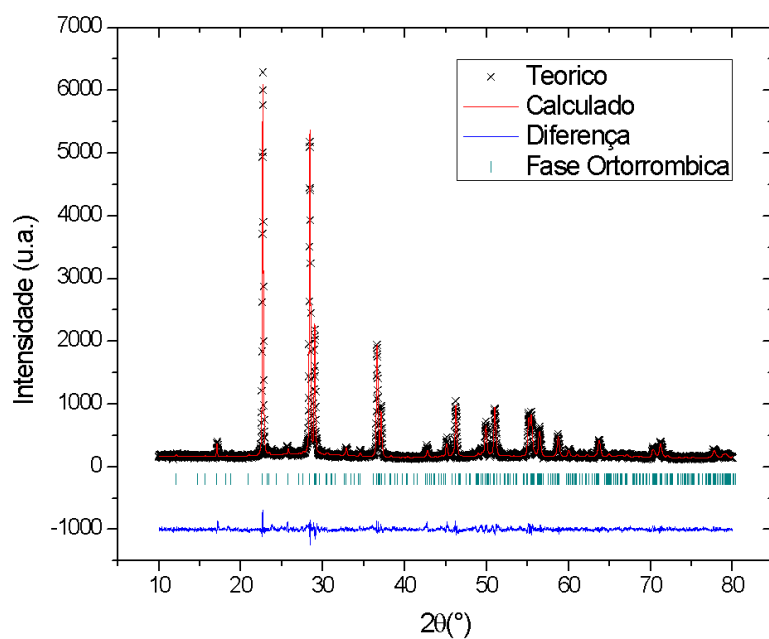
Fonte: O autor, 2022

Figura A4: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 1% de cério sintetizado em pH=1



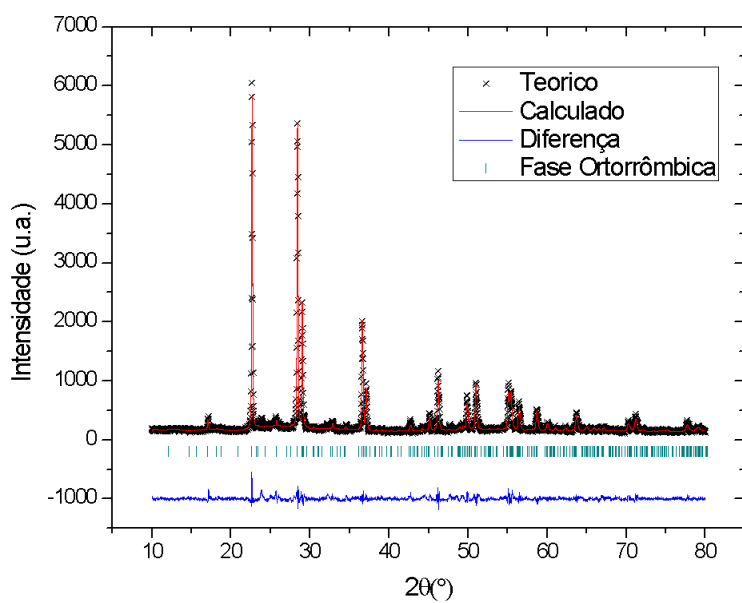
Fonte: O autor, 2022

Figura A5: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,5% de titânio sintetizado em pH=1



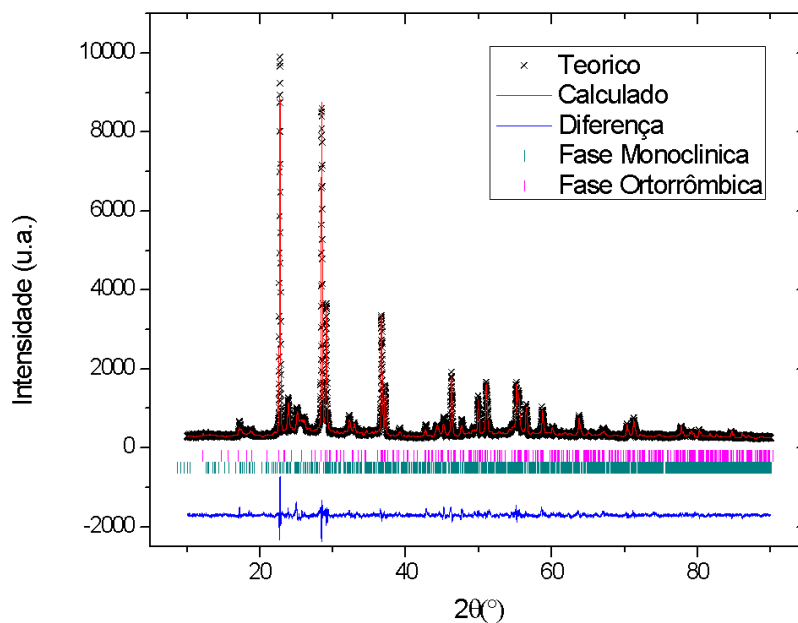
Fonte: O autor, 2022

Figura A6: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,8% de titânio sintetizado em pH=1



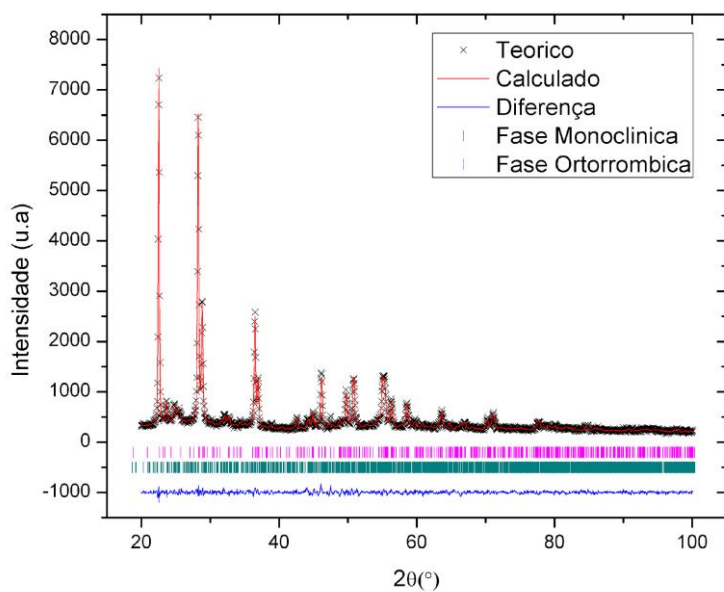
Fonte: O autor, 2022

Figura A7: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 1% de titânio sintetizado em pH=1



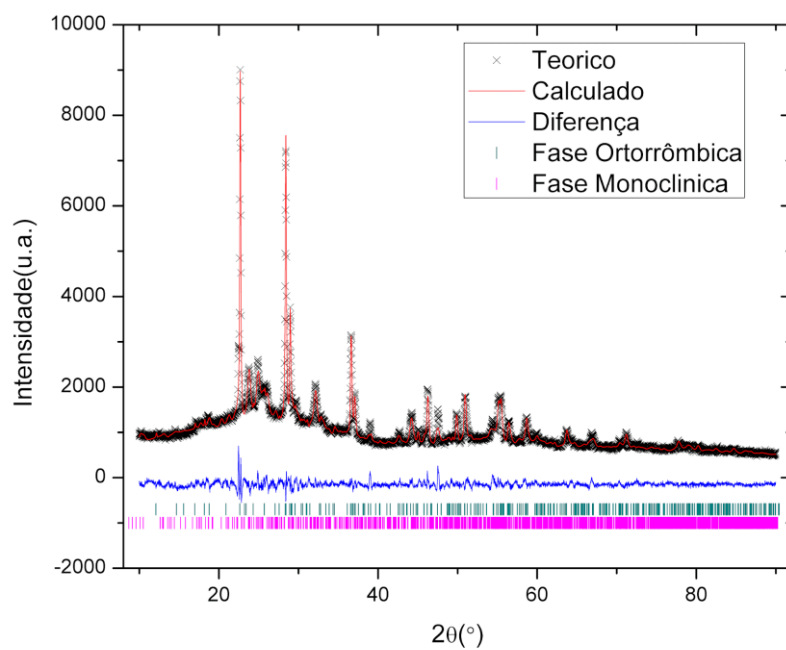
Fonte: O autor, 2022

Figura A8: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,5% de cério e 0,5% de titânio sintetizado em pH=1



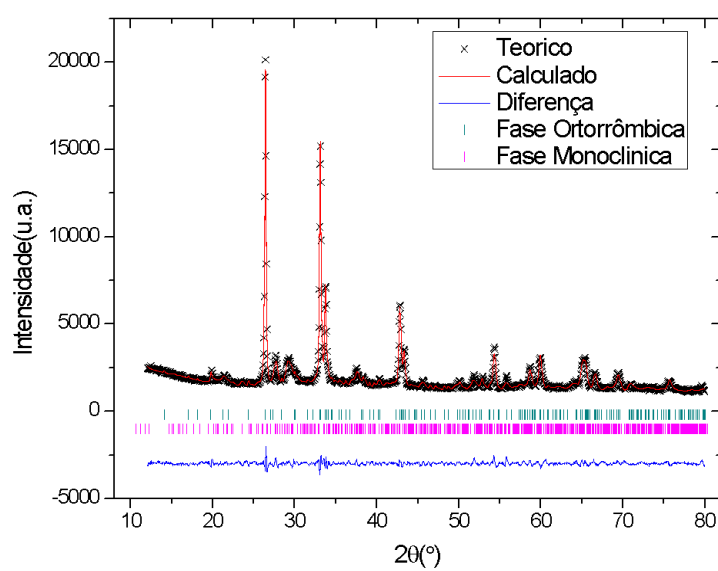
Fonte: O autor, 2022

Figura A9: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio puro sintetizado em pH=3



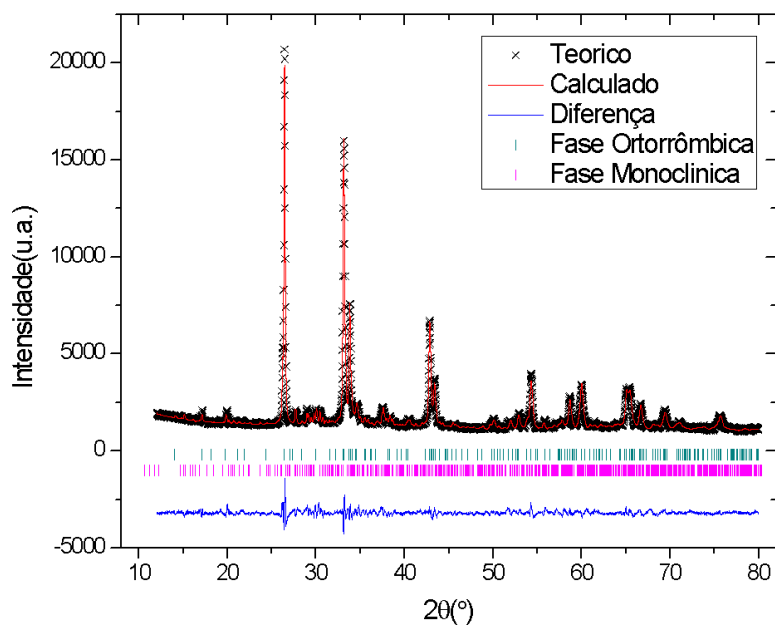
Fonte: O autor, 2022

Figura A10: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,5% de cério sintetizado em pH=3



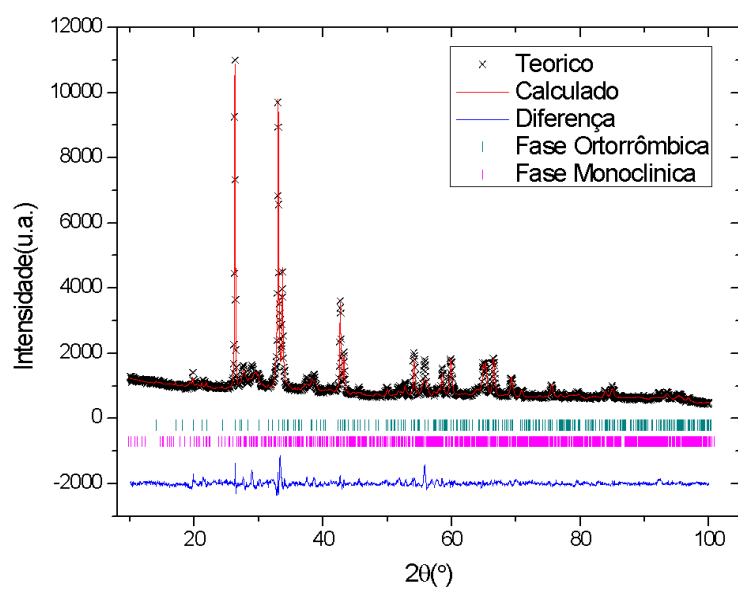
Fonte: O autor, 2022

Figura A11: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,8% de cério sintetizado em pH=3



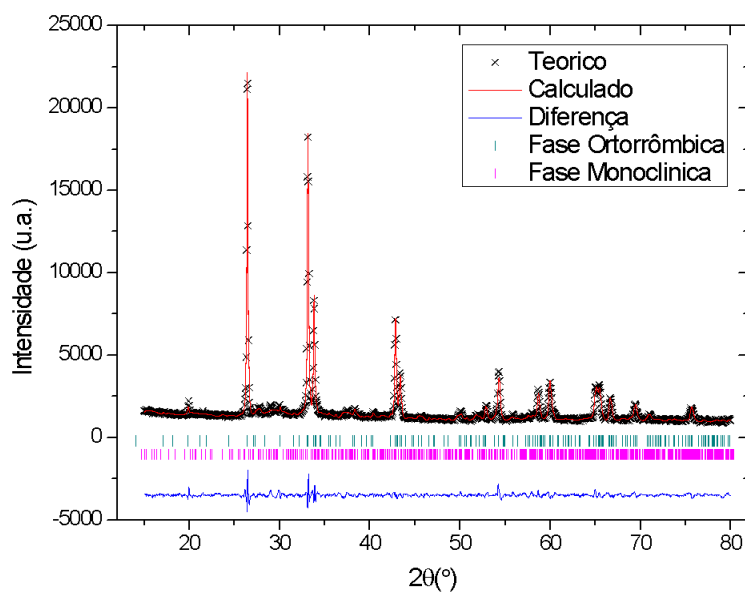
Fonte: O autor, 2022

Figura A12: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 1% de cério sintetizado em pH=3



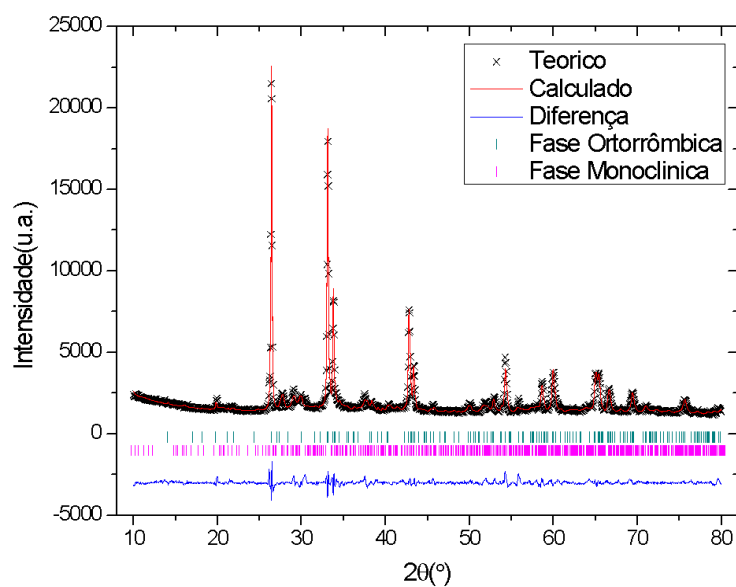
Fonte: O autor, 2022

Figura A13: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,5% de titânio sintetizado em pH=3



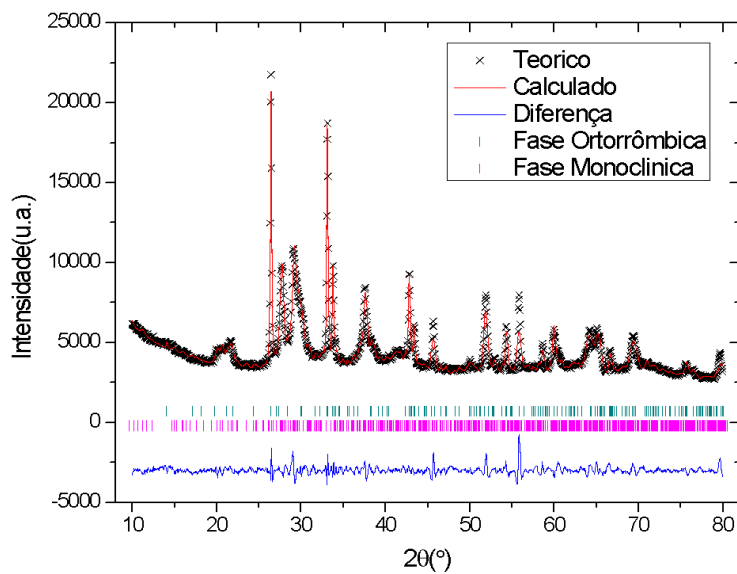
Fonte: O autor, 2022

Figura A14: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,8% de titânio sintetizado em pH=3



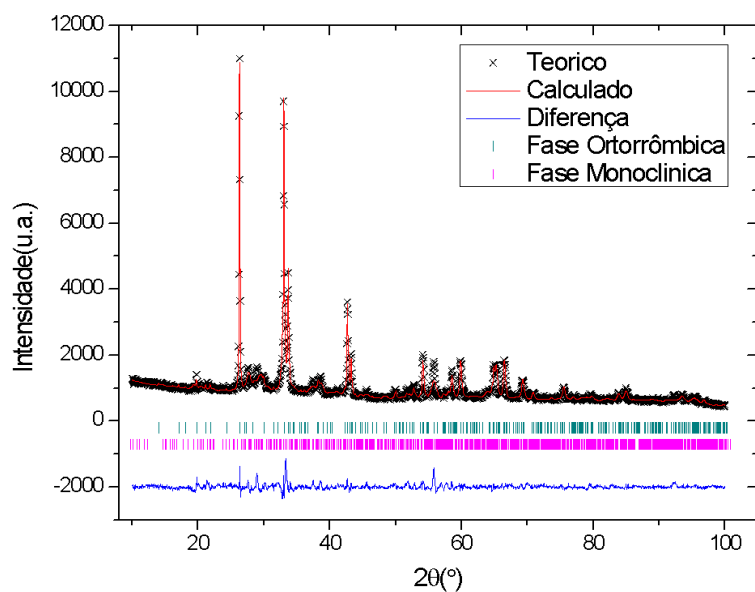
Fonte: O autor, 2022

Figura A15: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 1% de titânio sintetizado em pH=3

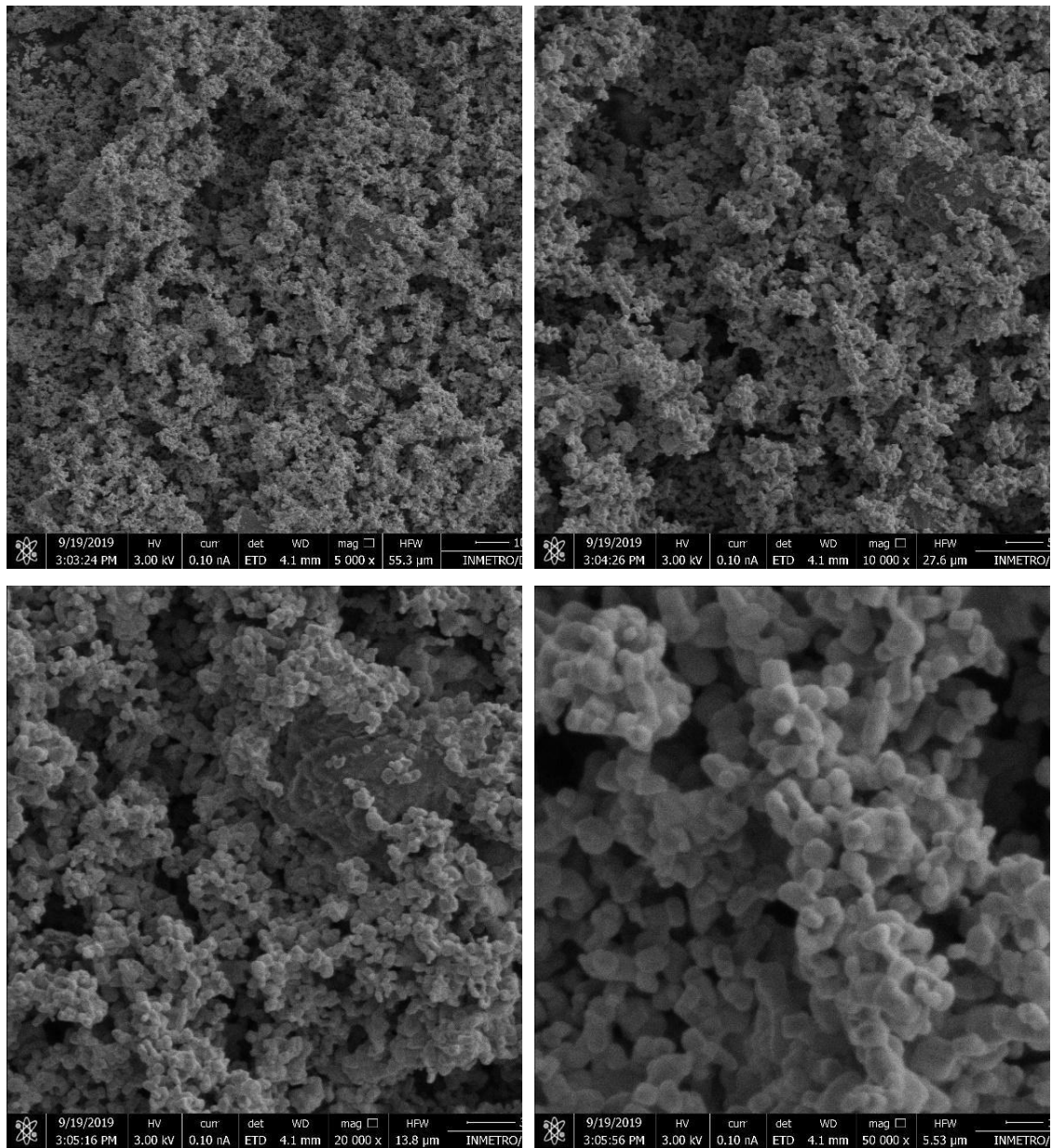


Fonte: O autor, 2022

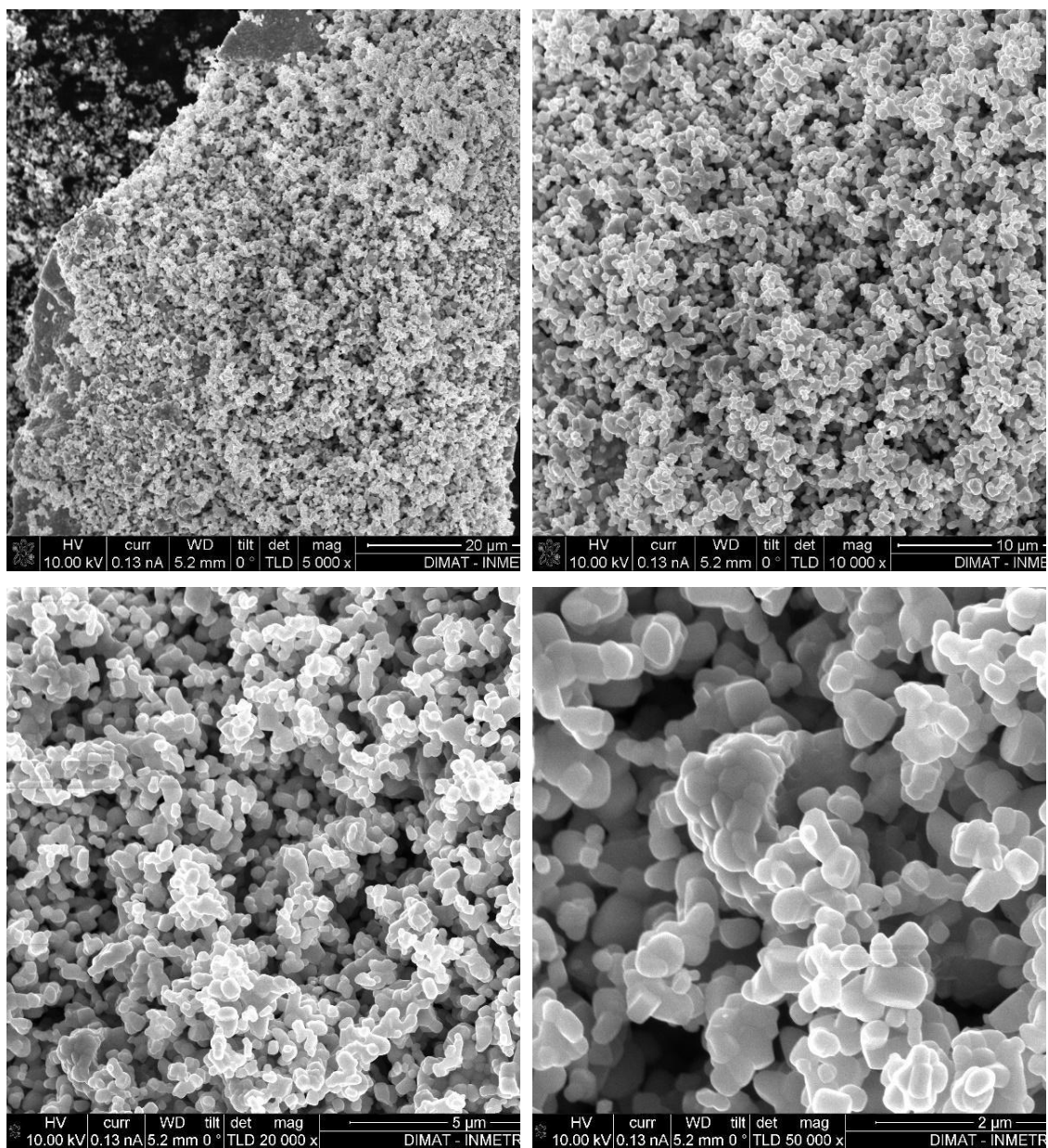
Figura A16: Refinamento do difratograma do óxido de nióbio dopado com 0,5% de cério e 0,5% de titânio sintetizado em pH=3



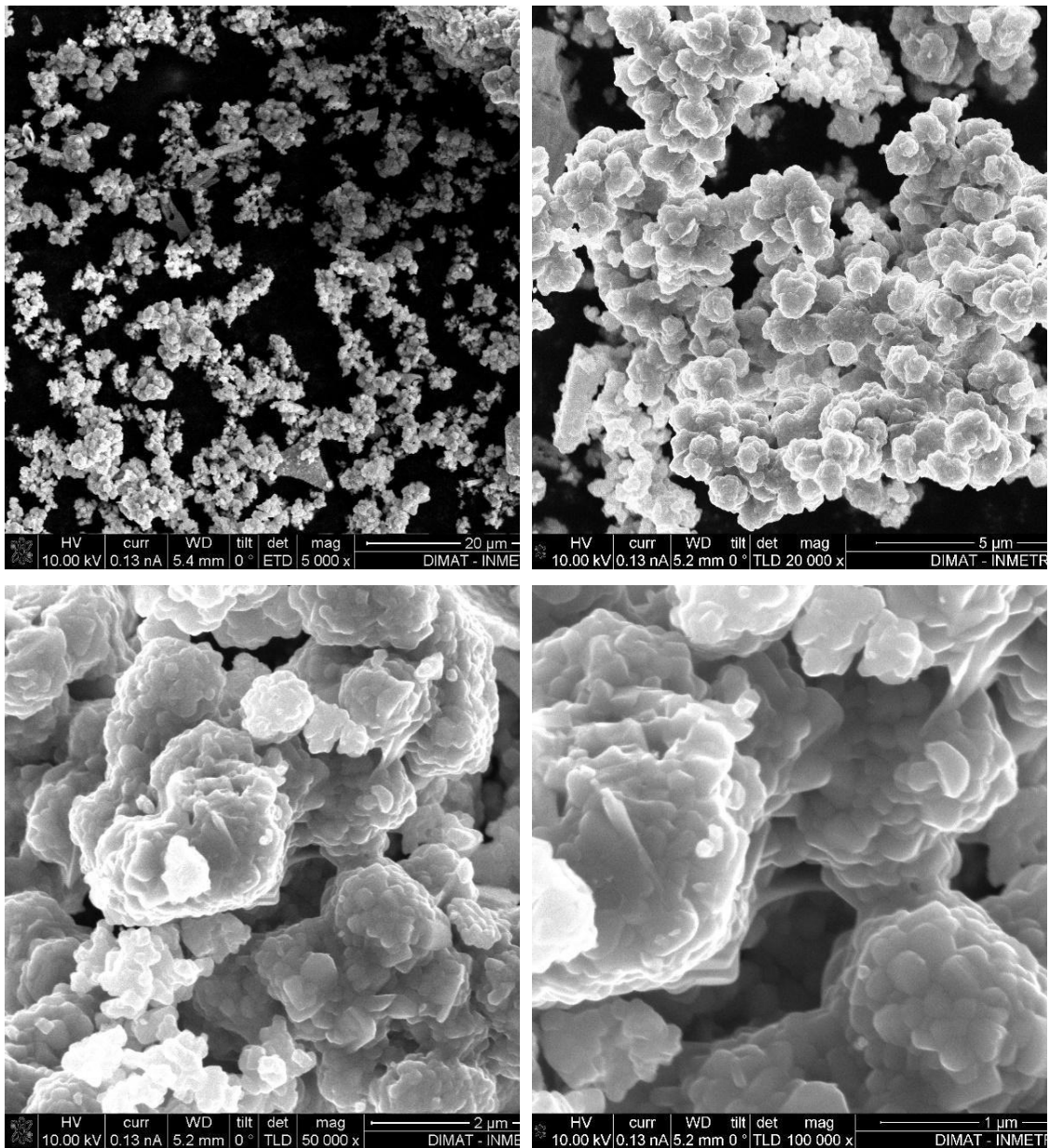
Fonte: O autor, 2022

APÊNDICE B: Imagens de MEVFigura B1-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅ no pH=1

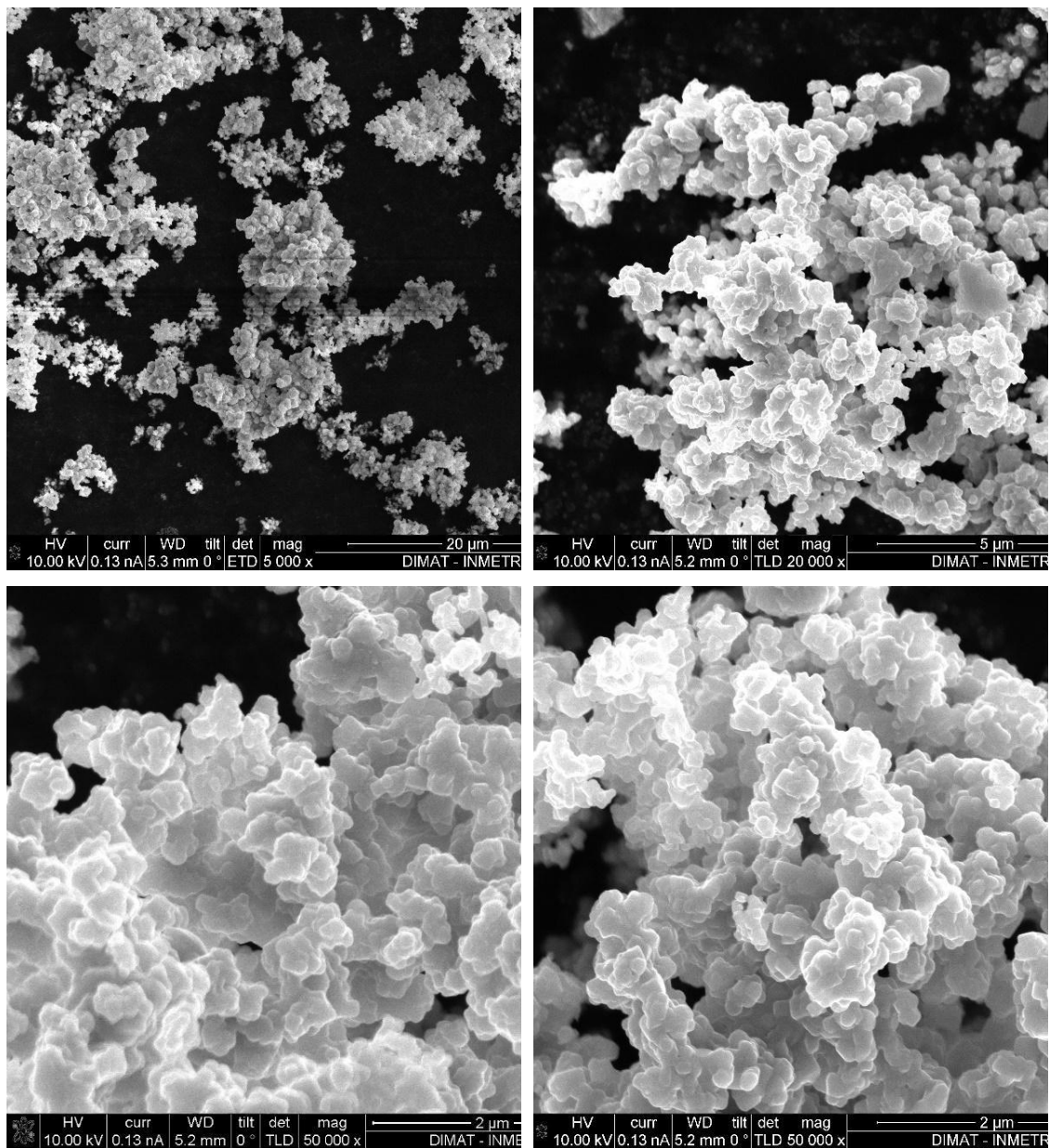
Fonte: O autor, 2022

Figura B2-Imagem de MEV da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}$ (0,5%) no pH=1

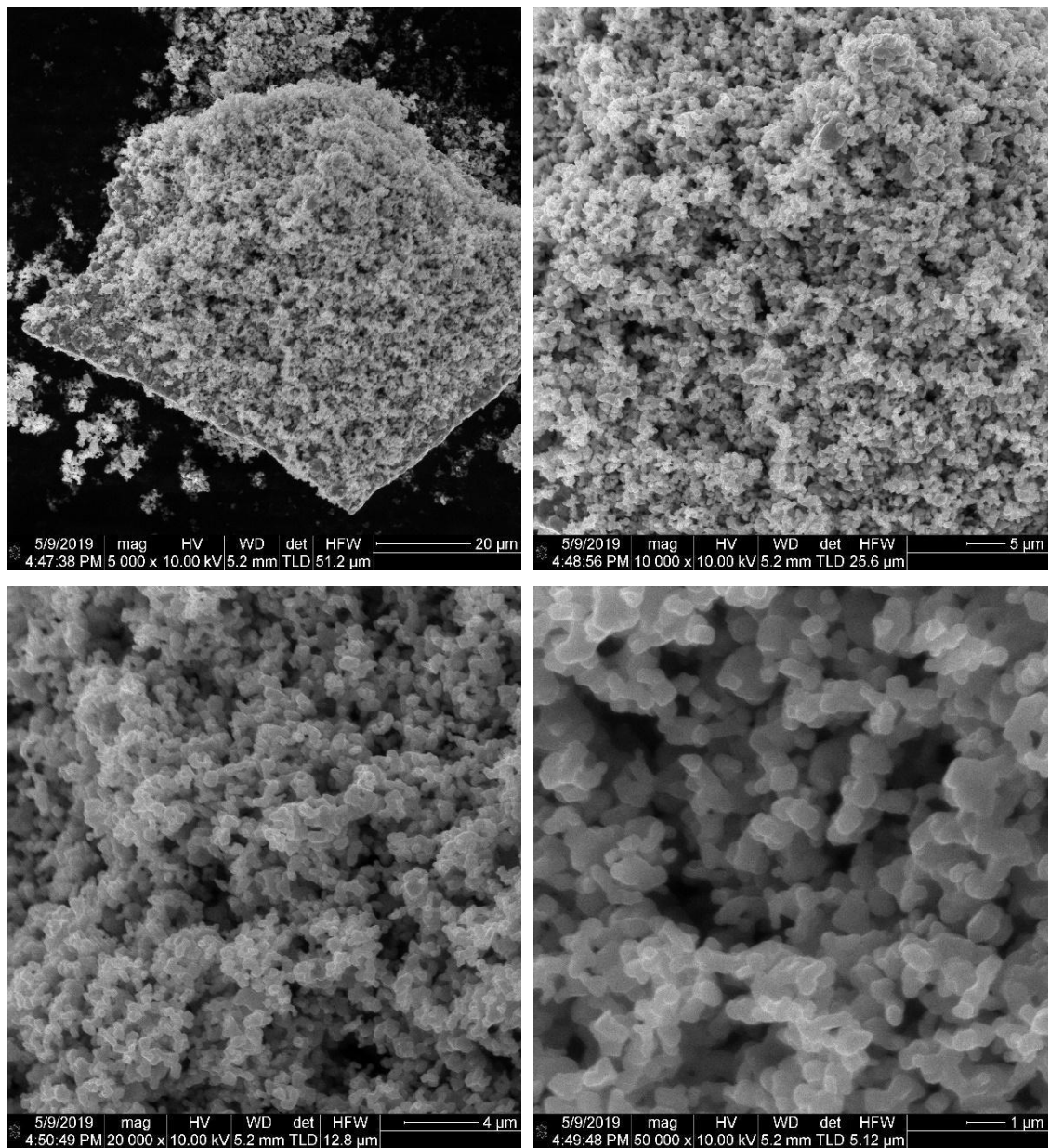
Fonte: O autor, 2022

Figura B3-Imagem de MEV da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}$ (0,8%) no pH=1

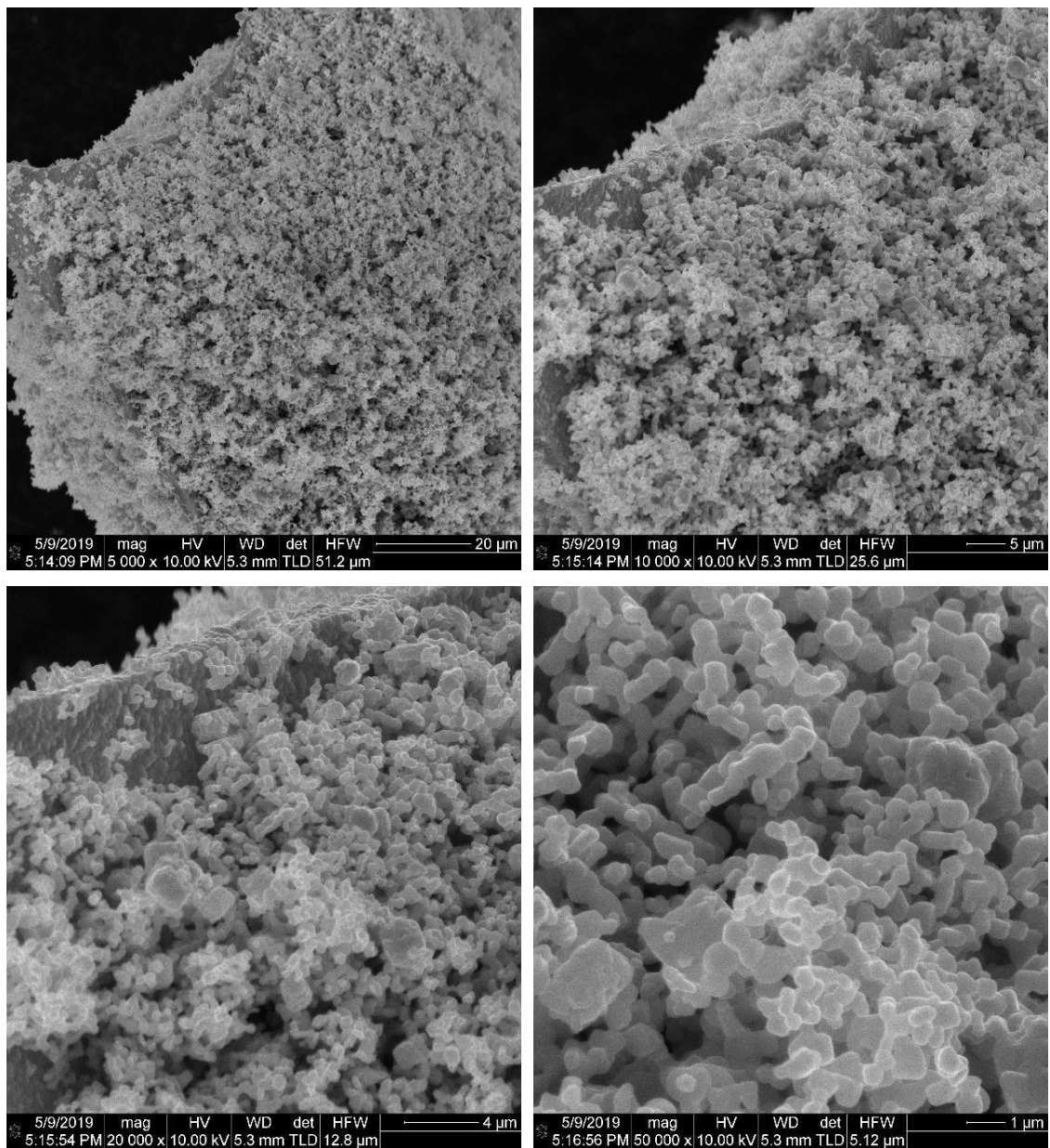
Fonte: O autor, 2022

Figura B4-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ce (1%) no pH=1

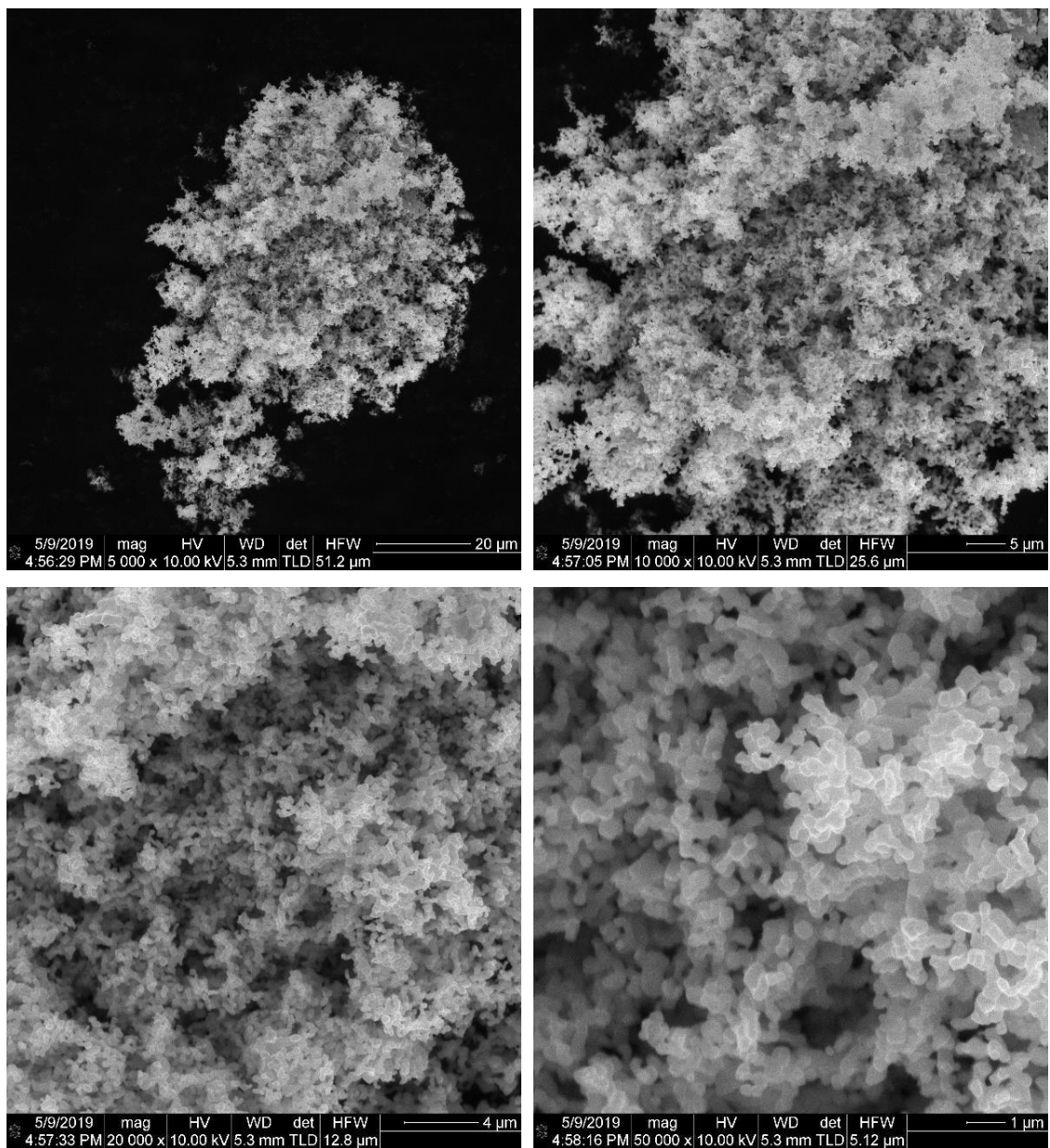
Fonte: O autor, 2022

Figura B5-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ti (0,5%) no pH=1

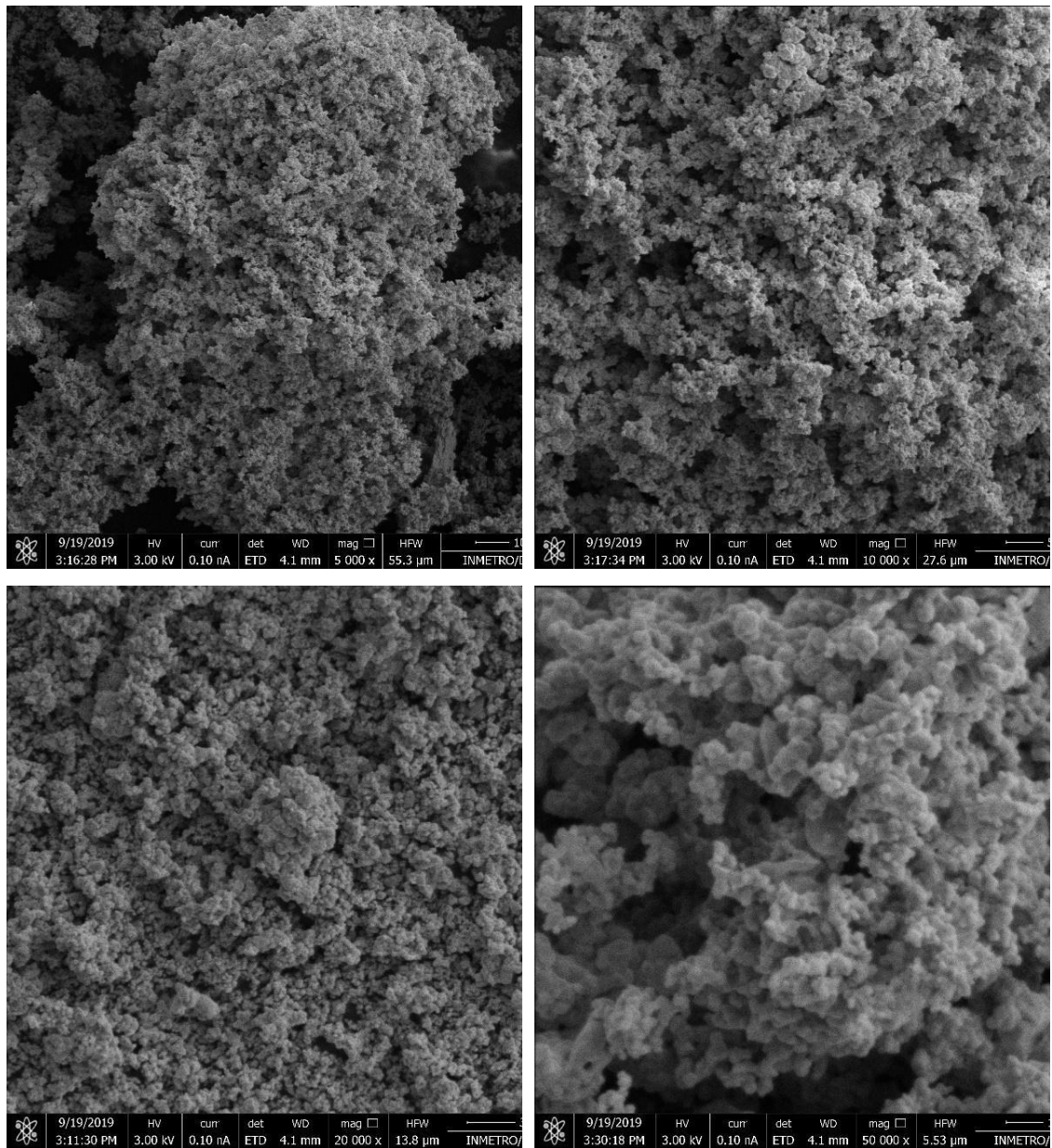
Fonte: O autor, 2022

Figura B6-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ti (0,8%) no pH=1

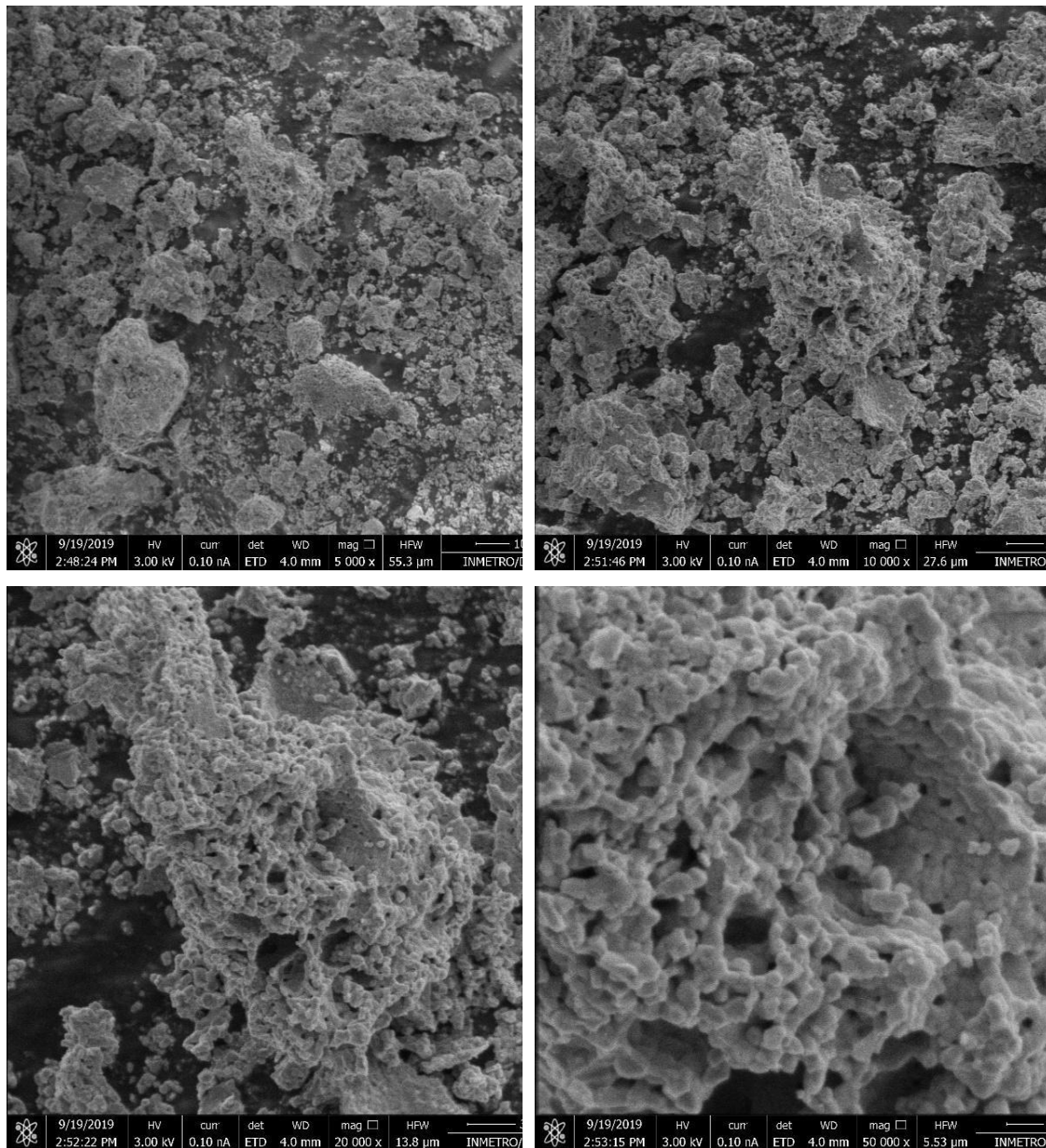
Fonte: O autor, 2022

Figura B7-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ti (1%) no pH=1

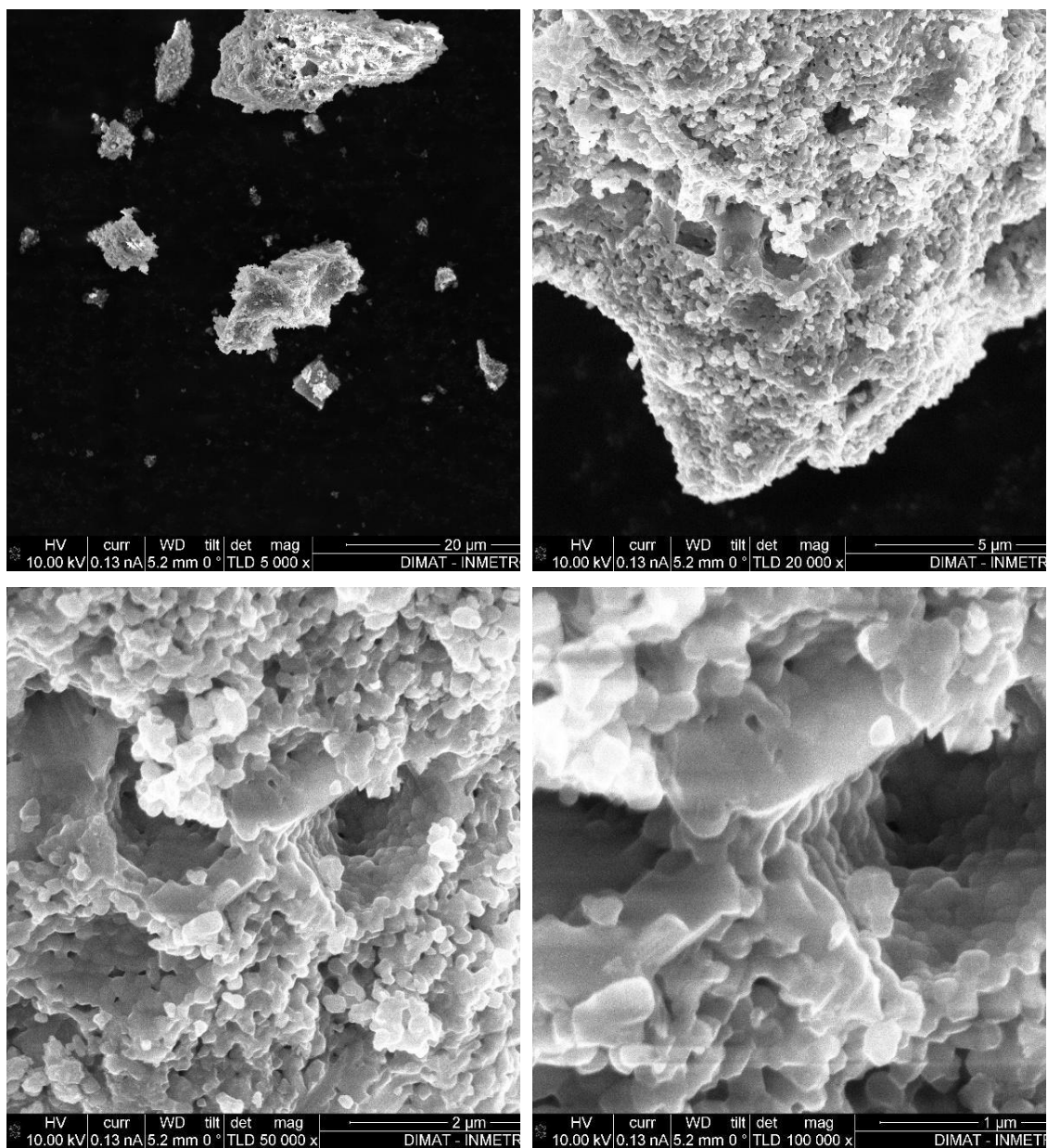
Fonte: O autor, 2022

Figura B8-Imagem de MEV da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%):\text{Ti}(0,5\%)$ no $\text{pH}=1$ 

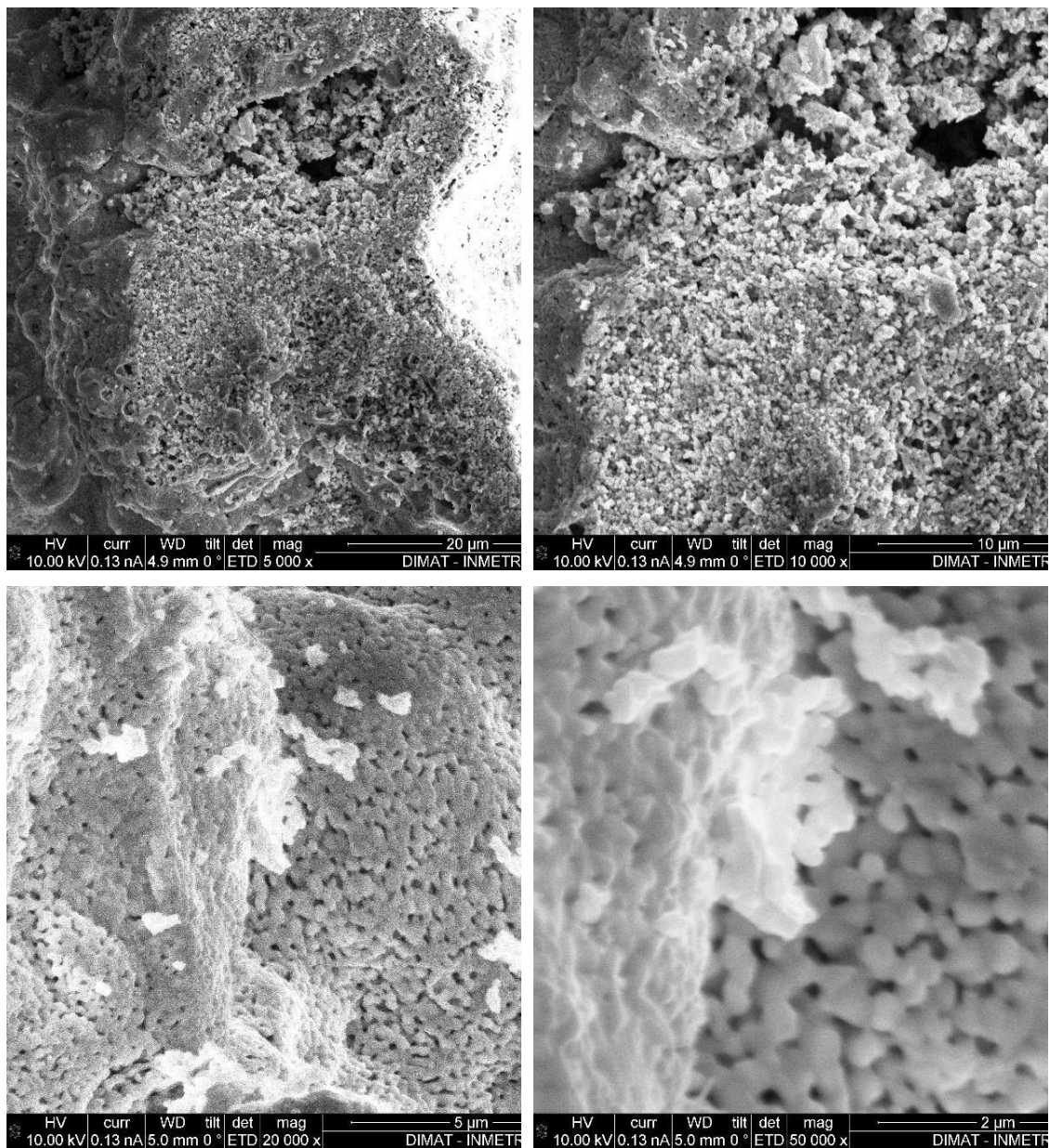
Fonte: O autor, 2022

Figura B9-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅ no pH=3

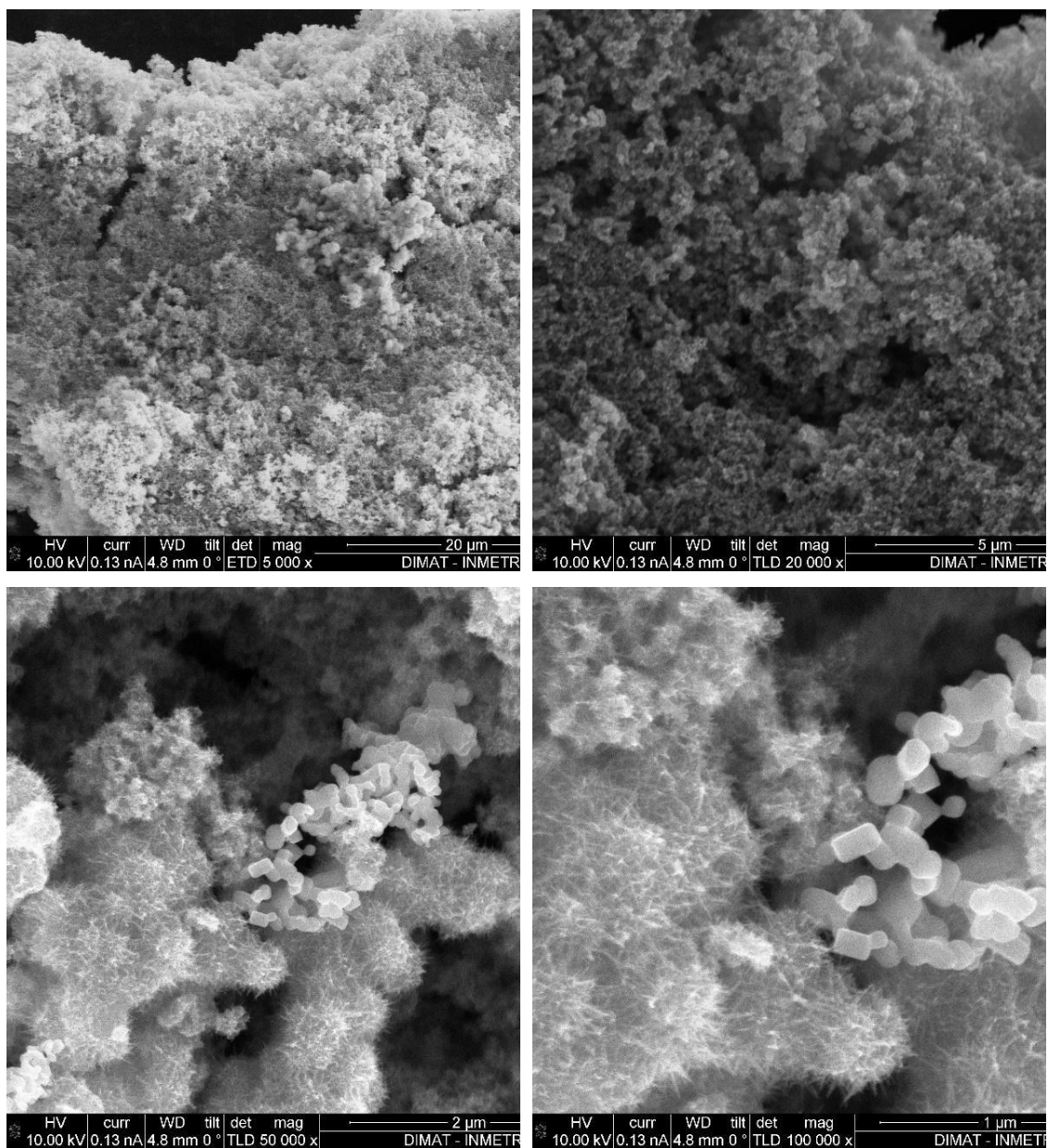
Fonte: O autor, 2022

Figura B10-Imagem de MEV da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}$ (0,5%) no pH=3

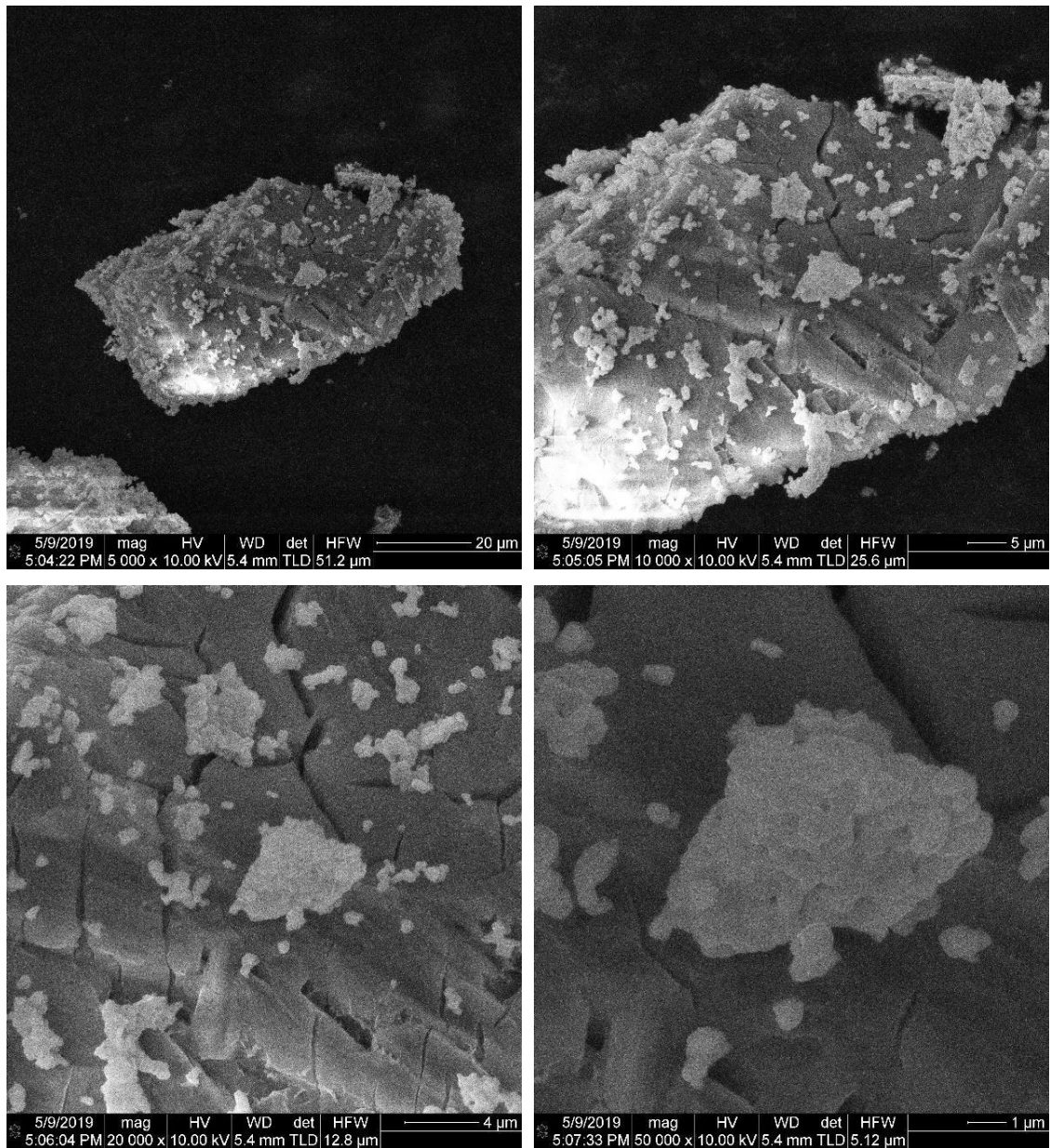
Fonte: O autor, 2022

Figura B11-Imagem de MEV da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}$ (0,8%) no pH=3

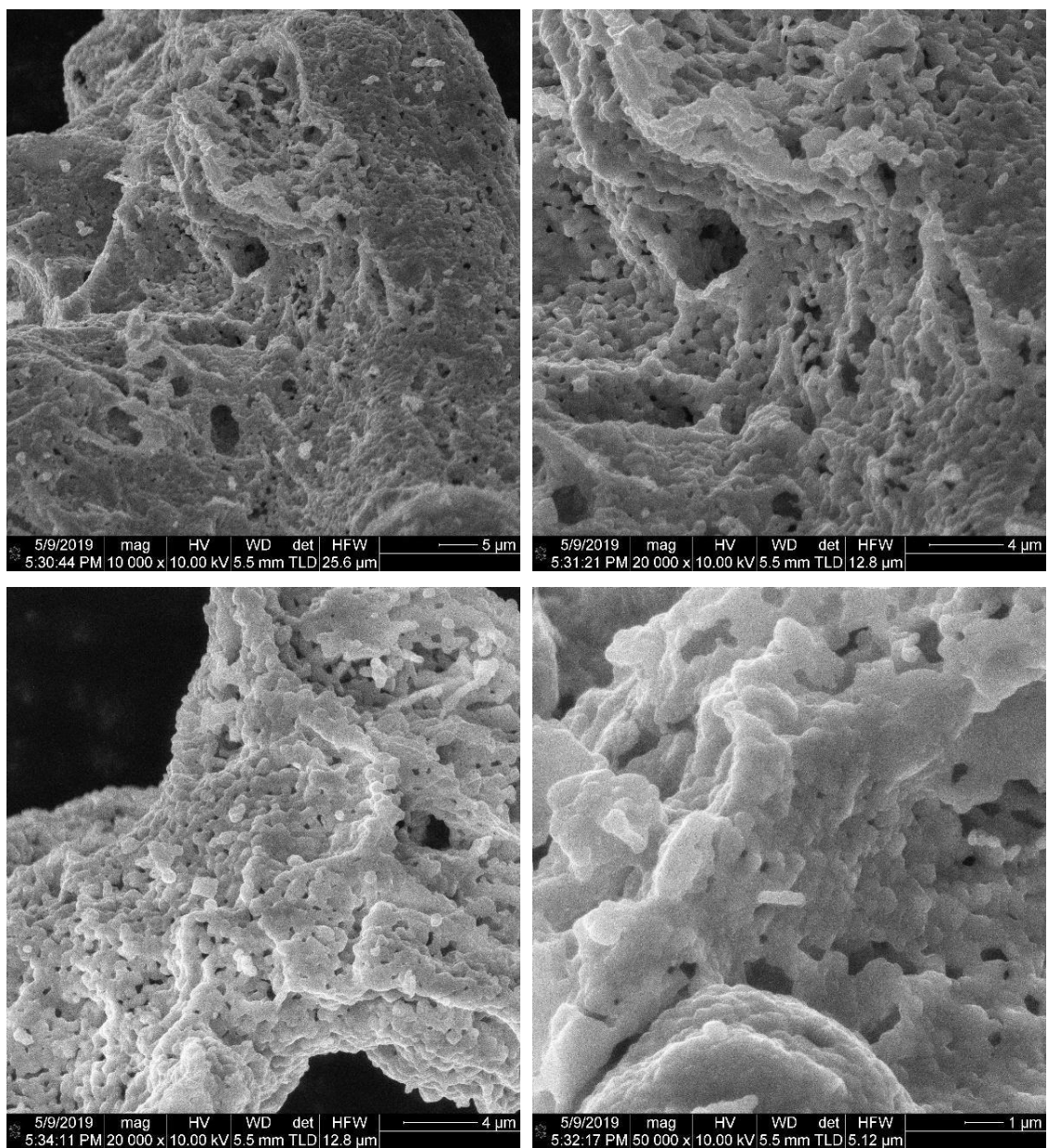
Fonte: O autor, 2022

Figura B12-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ce (1%) no pH=3

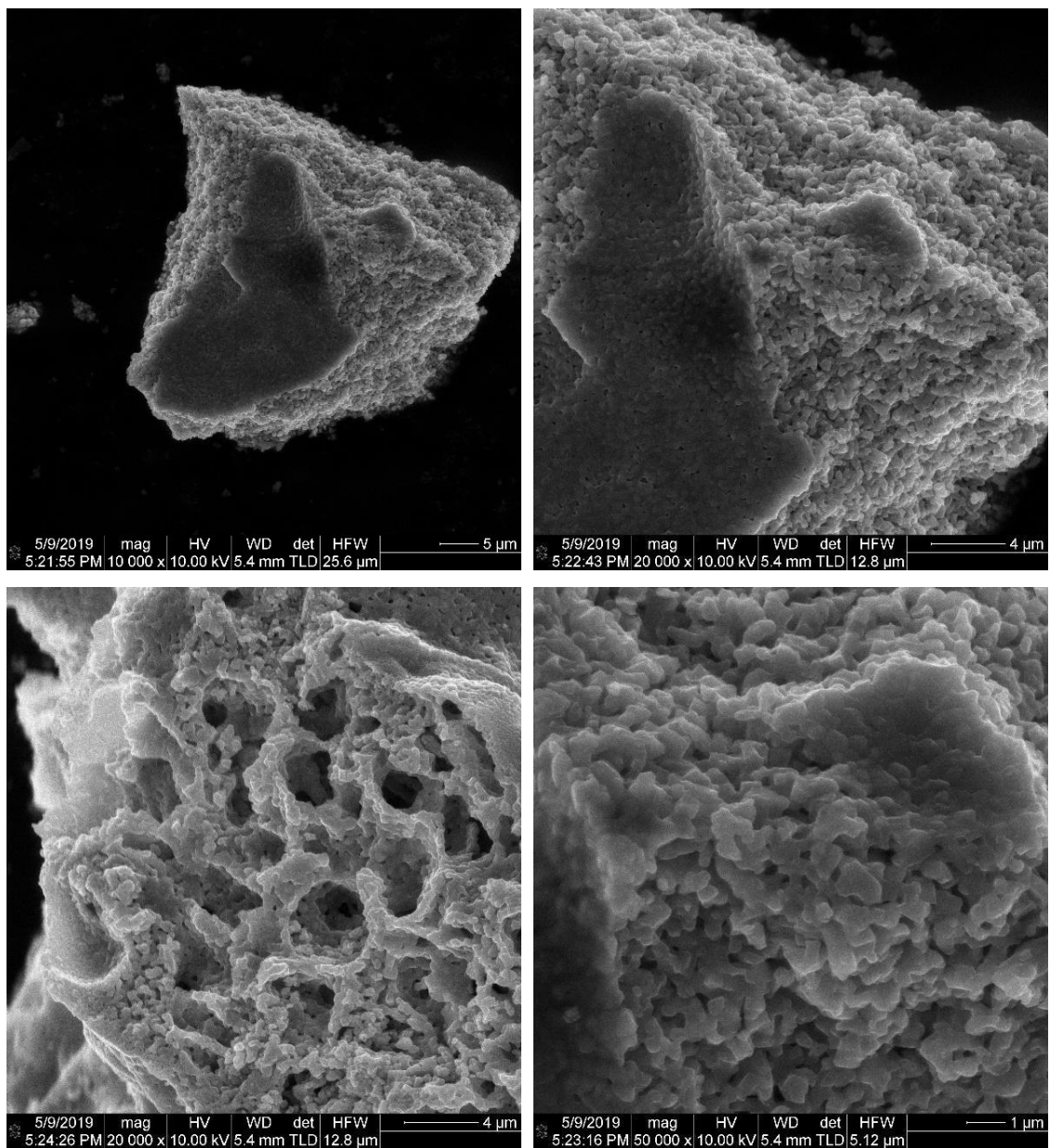
Fonte: O autor, 2022

Figura B13-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ti (0,5%) no pH=3

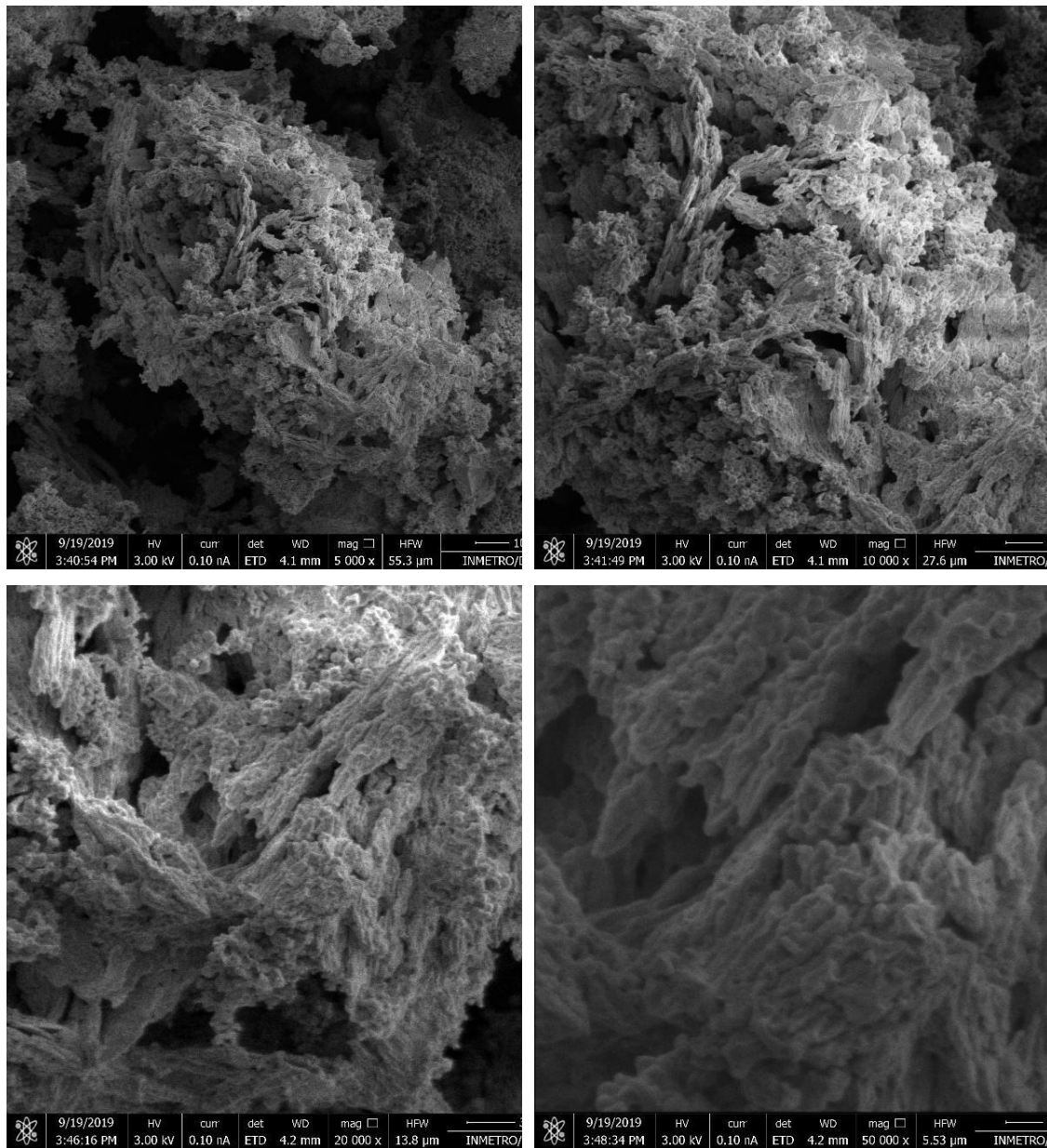
Fonte: O autor, 2022

Figura B14-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ti (0,8%) no pH=3

Fonte: O autor, 2022

Figura B15-Imagem de MEV da amostra de Nb₂O₅:Ti (1%) no pH=3

Fonte: O autor, 2022

Figura B16-Imagem de MEV da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ce}(0,5\%):\text{Ti}(0,5\%)$ no $\text{pH}=3$ 

Fonte: O autor, 2022

APÊNDICE C: Espectros de XPS dos materiais dopados com Cério e Titânio em pH=1

Figura C1: Espectros de XPS para o óxido dopado com 0,5% de Cério

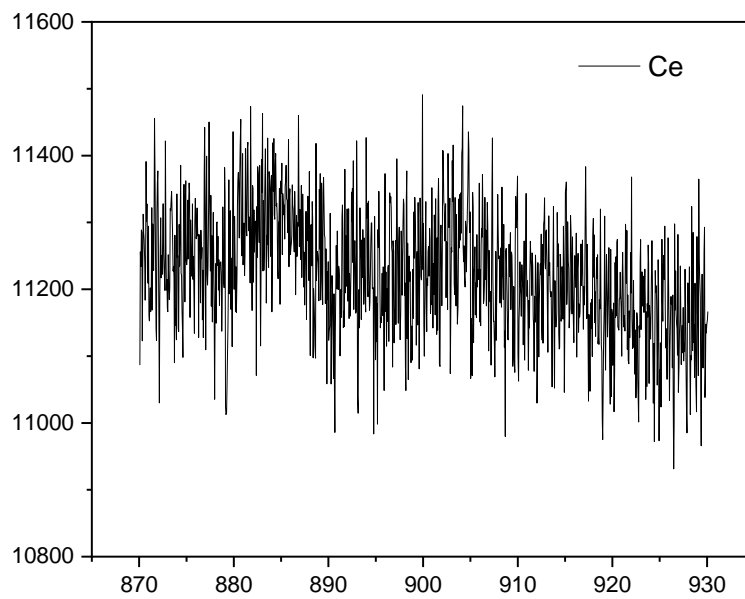
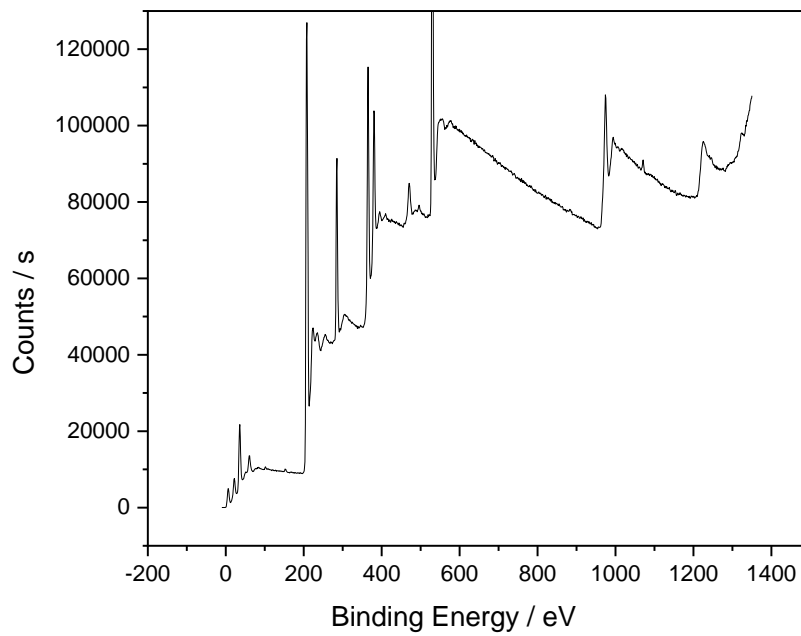
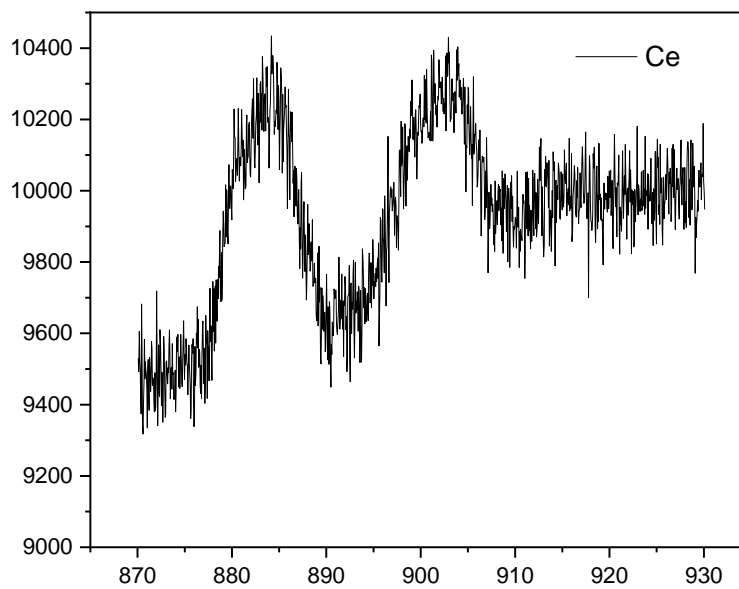
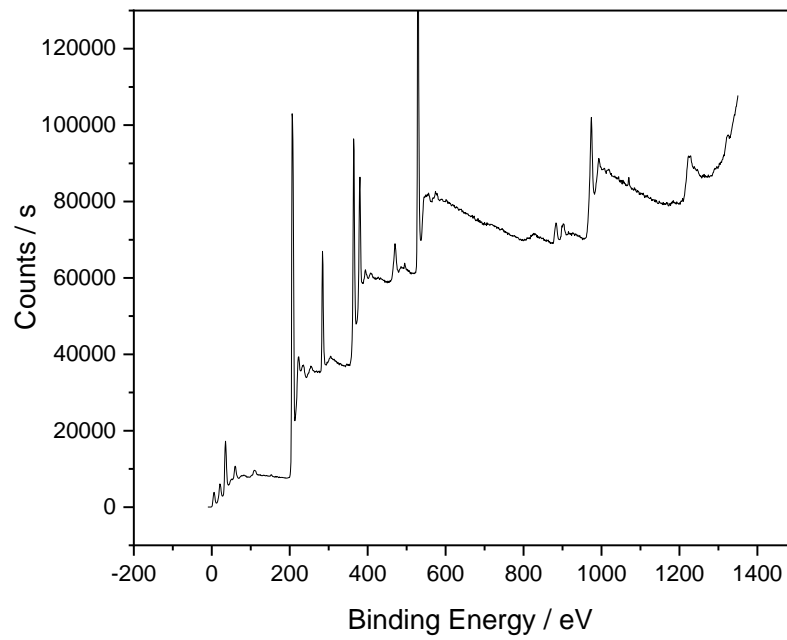
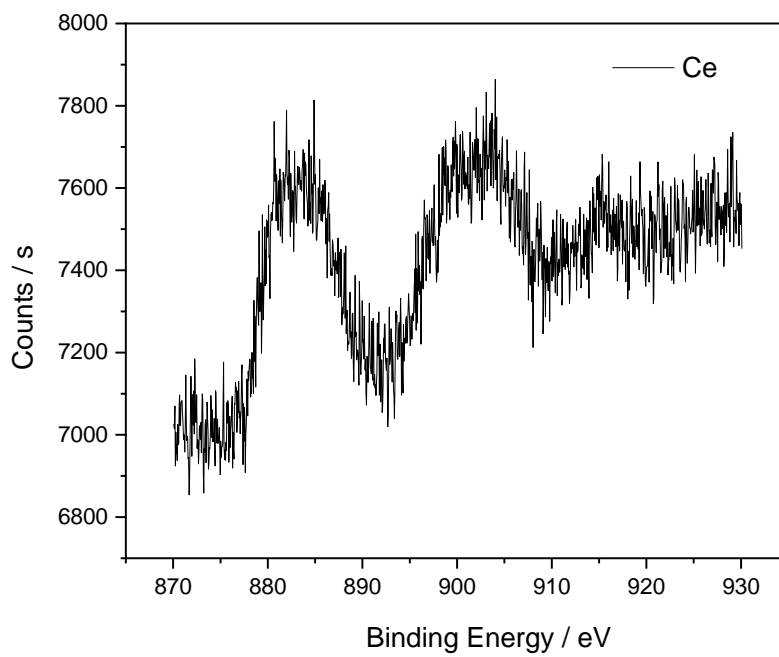
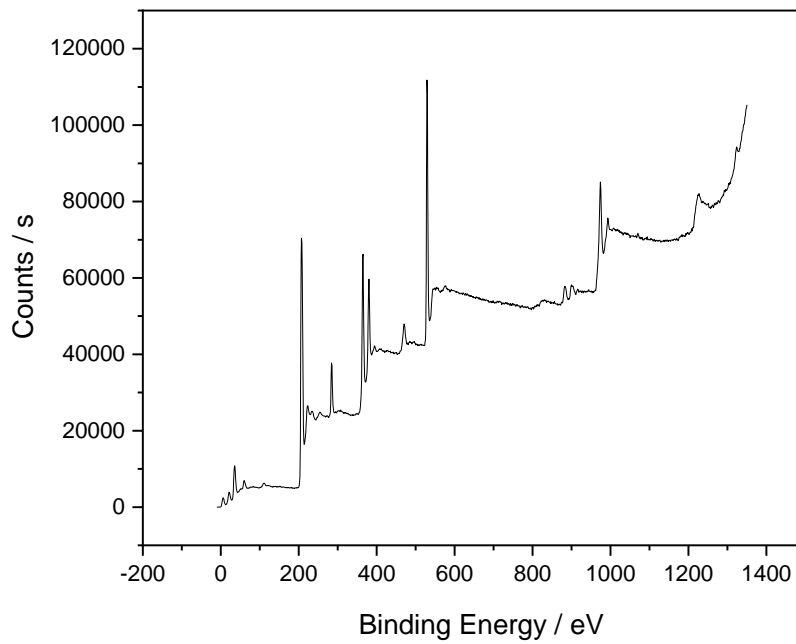


Figura C2: Espectros de XPS para o óxido dopado com 0,8% de Cério



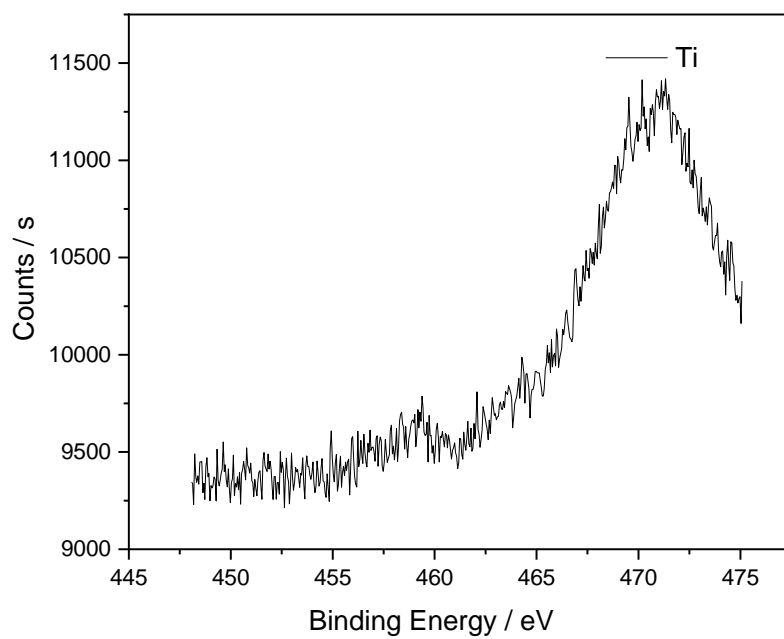
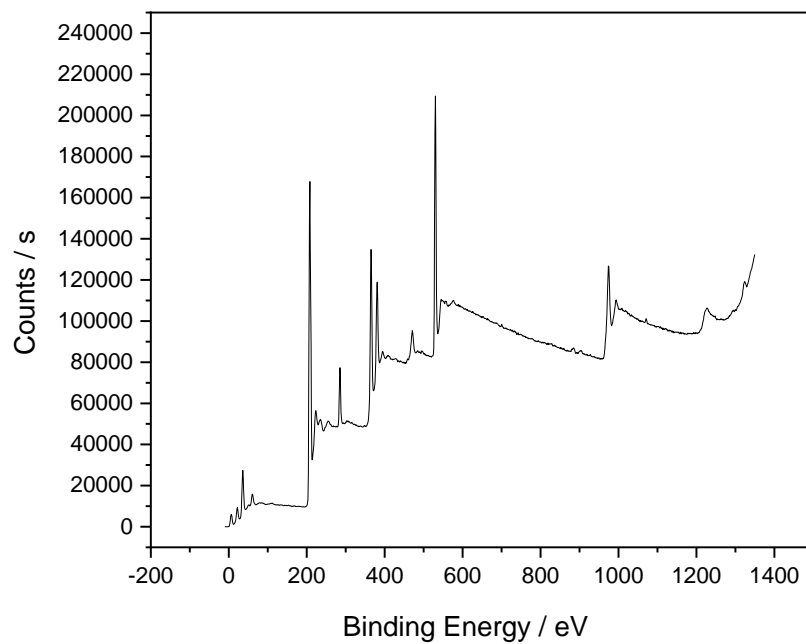
Fonte: O autor, 2022

Figura C3: Espectros de XPS para o óxido dopado com 1% de Cério



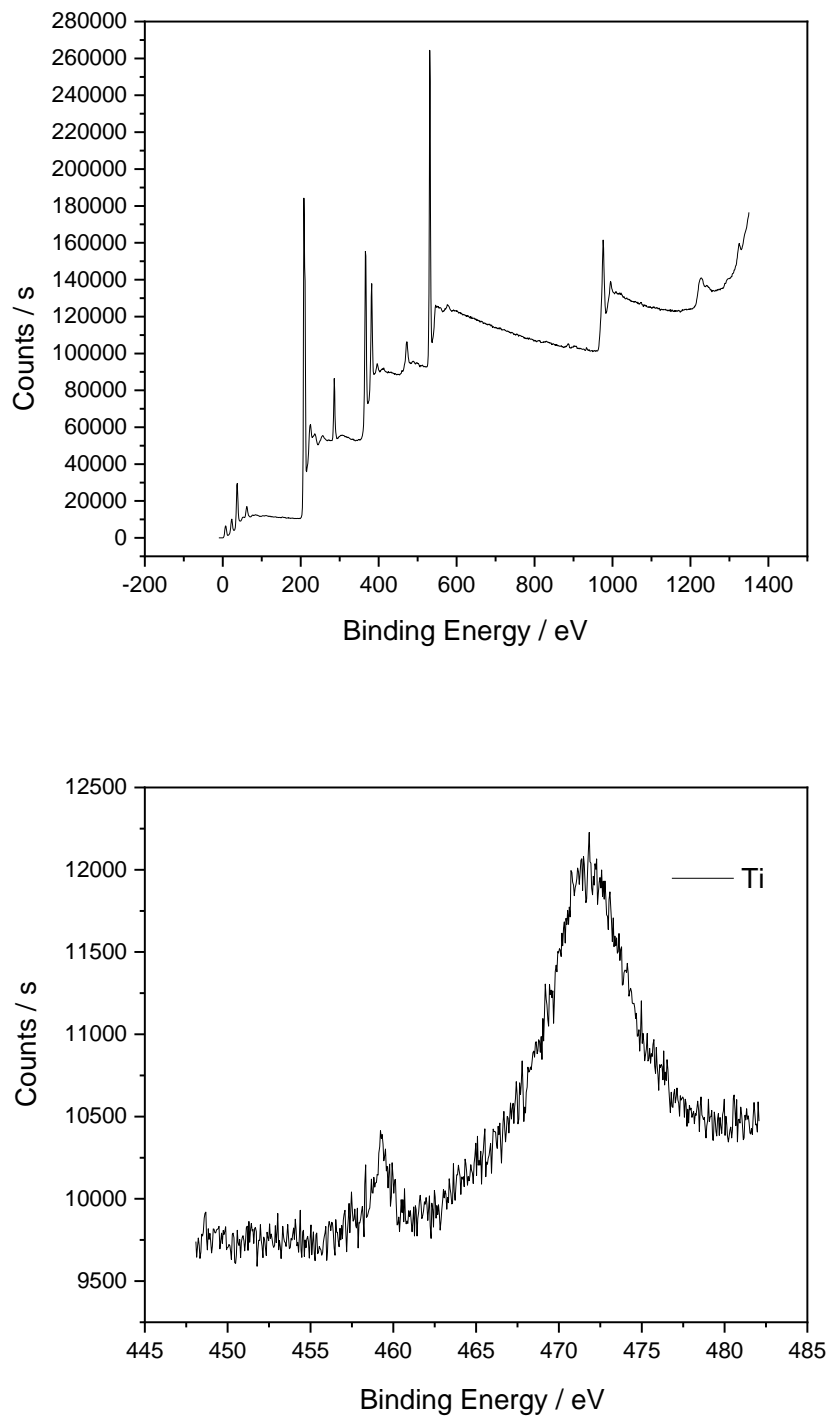
Fonte: O autor, 2022

Figura C4: Espectros de XPS para o óxido dopado com 0,5% de Titânio



Fonte: O autor, 2022

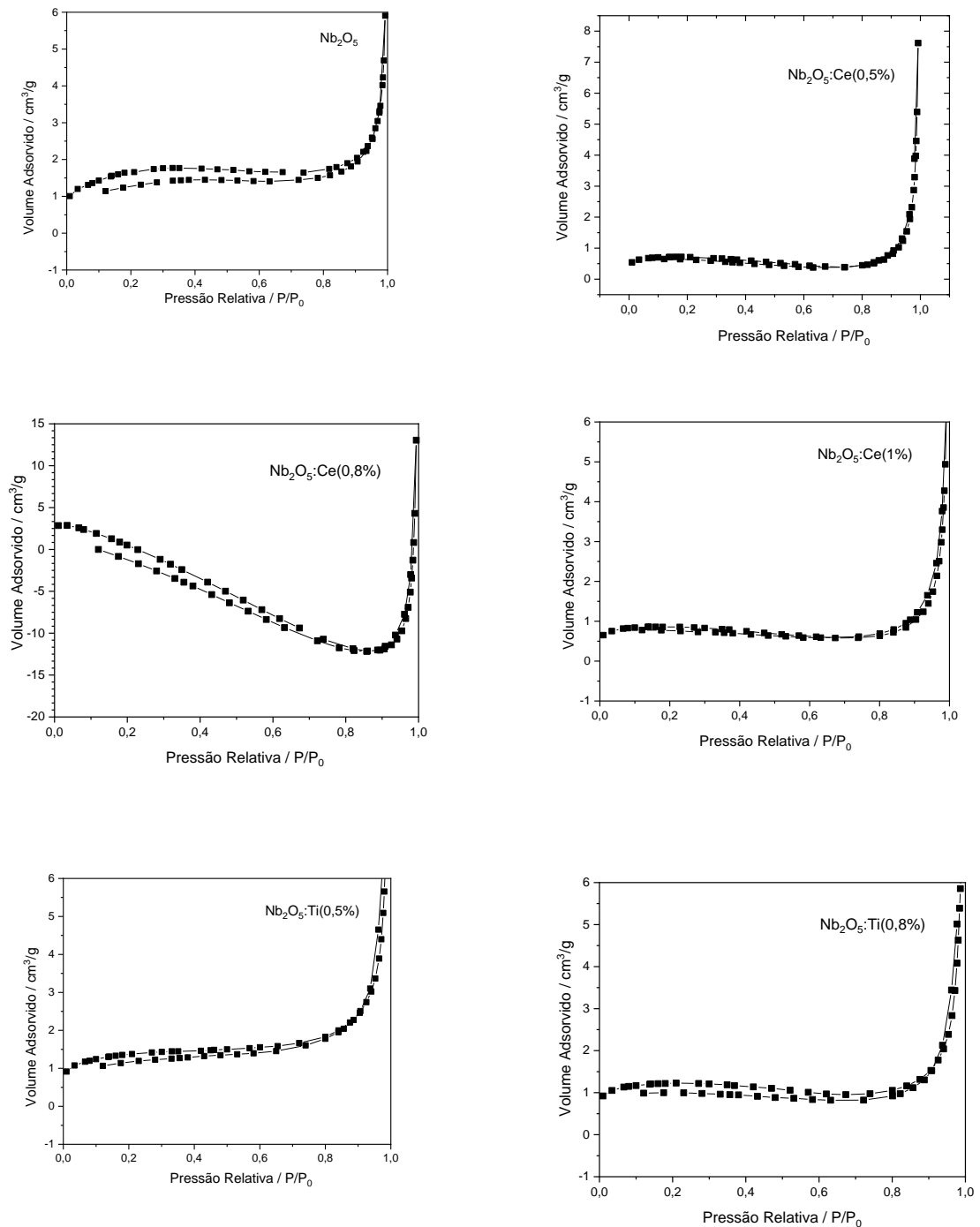
Figura C5: Espectros de XPS para o óxido dopado com 1% de Titânio

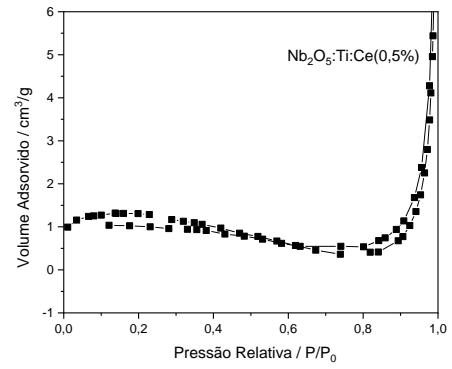
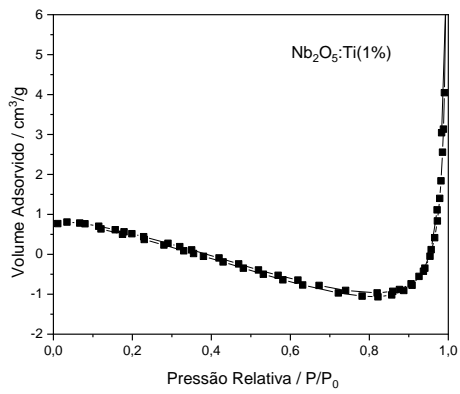


Fonte: O autor, 2022

APÊNDICE D: Isotermas de absorção dos materiais

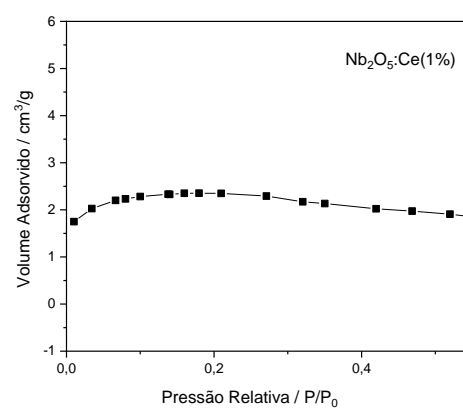
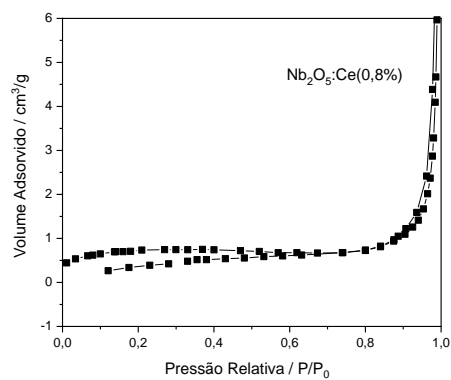
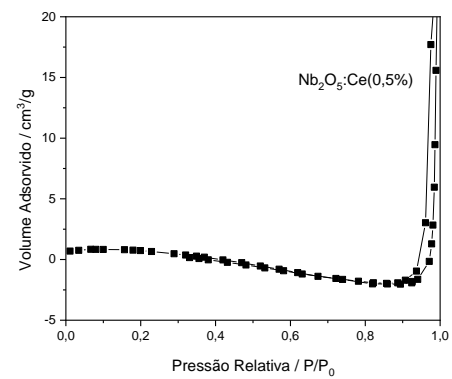
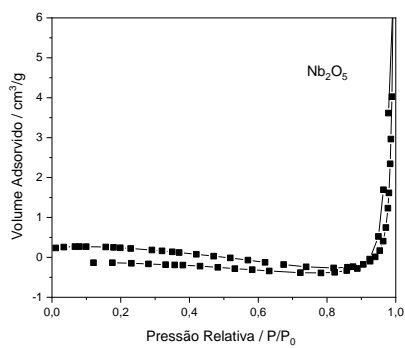
Figura D1: Isotermas de absorção dos materiais em pH=1

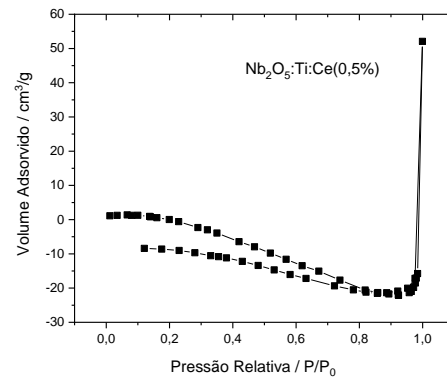
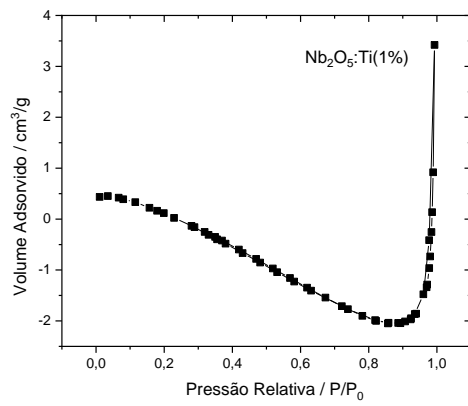
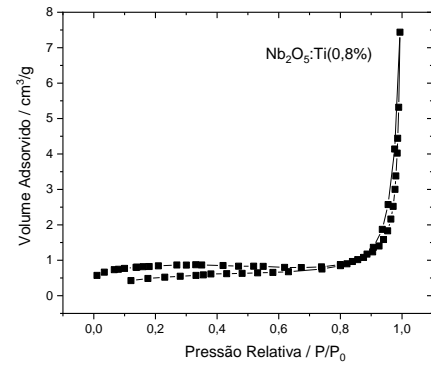
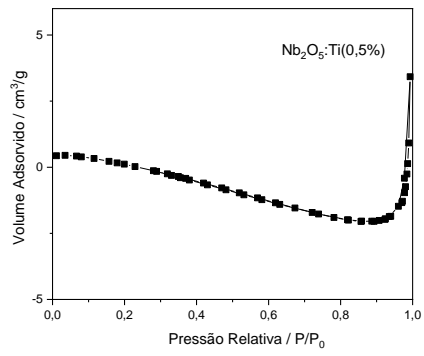




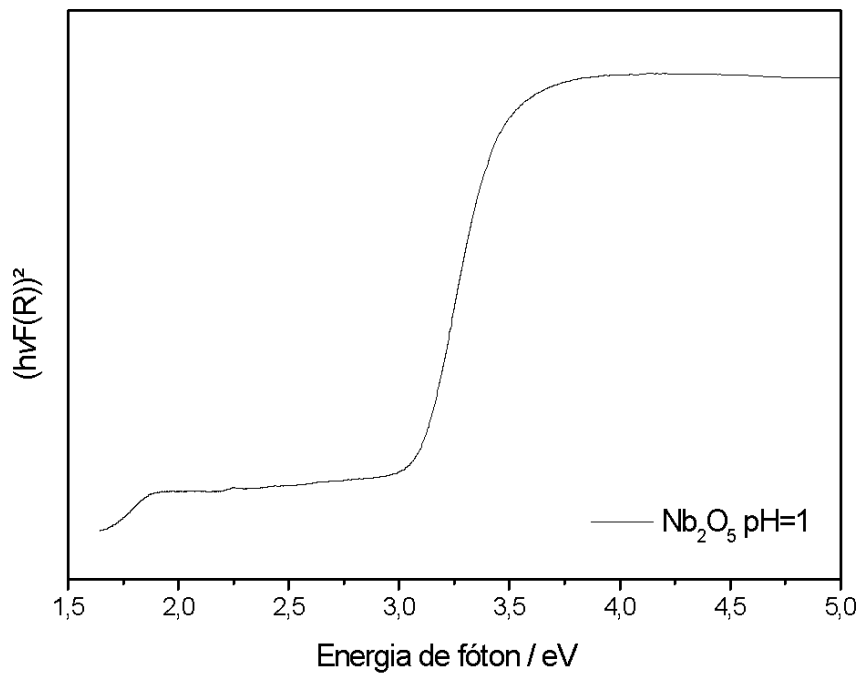
Fonte: O autor, 2022

Figura D2: Isothermas de absorção dos materiais em pH=3



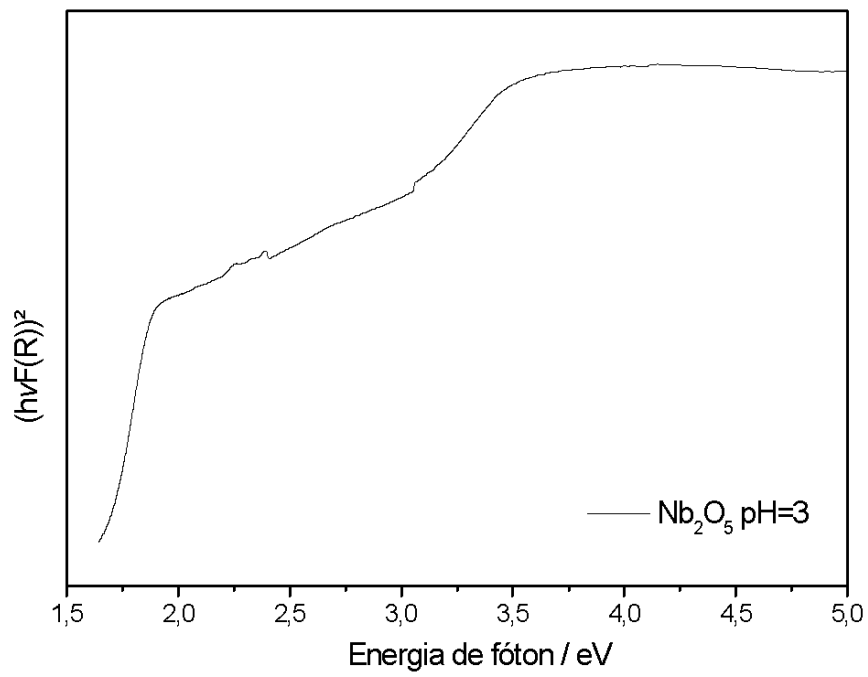


Fonte: O autor, 2022

APÊNDICE E: Gráficos convertidos para o cálculo da energia de gapFigura E1: Gráfico do Nb₂O₅ em pH=1 convertido para o cálculo da energia de gap

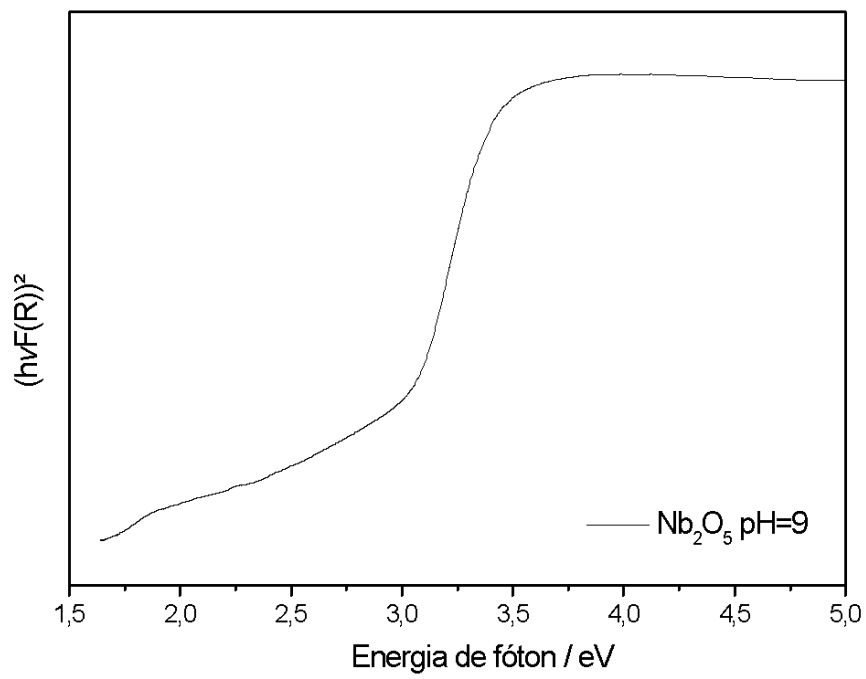
Fonte: O autor, 2022

Figura E2: Gráfico do Nb_2O_5 em $\text{pH}=3$ convertido para o cálculo da energia de gap



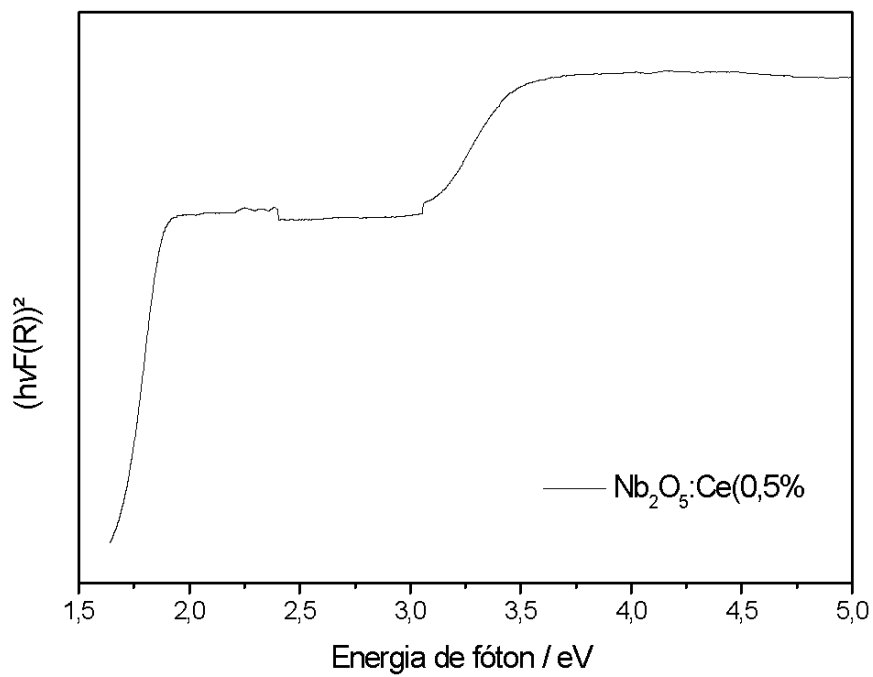
Fonte: O autor, 2022

Figura E3- Gráfico do Nb_2O_5 em $\text{pH}=9$ convertido para o cálculo da energia de gap



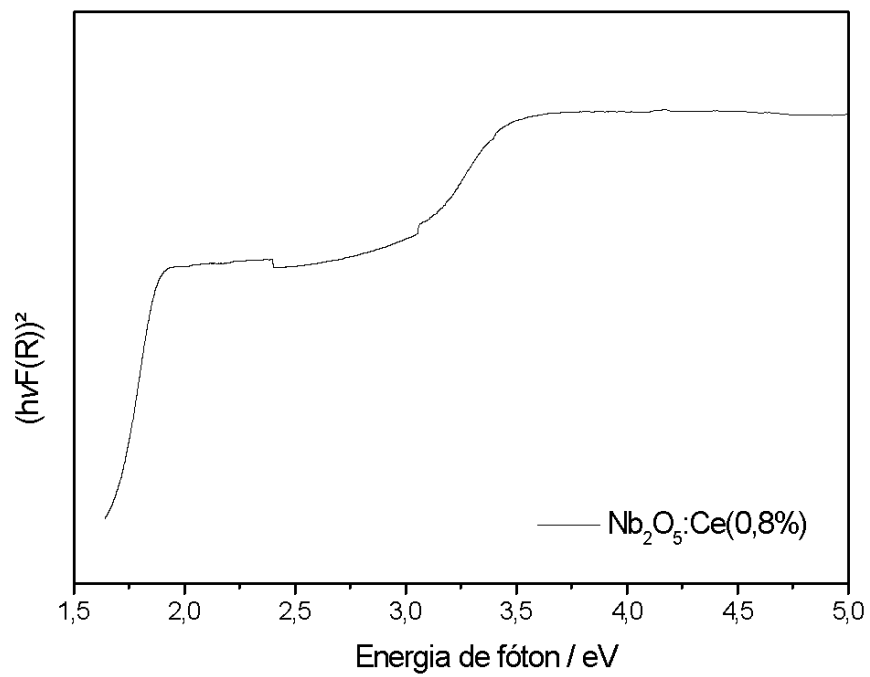
Fonte: O autor, 2022

Figura E4- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,5% de cério em pH=1 convertido para o cálculo da energia de gap



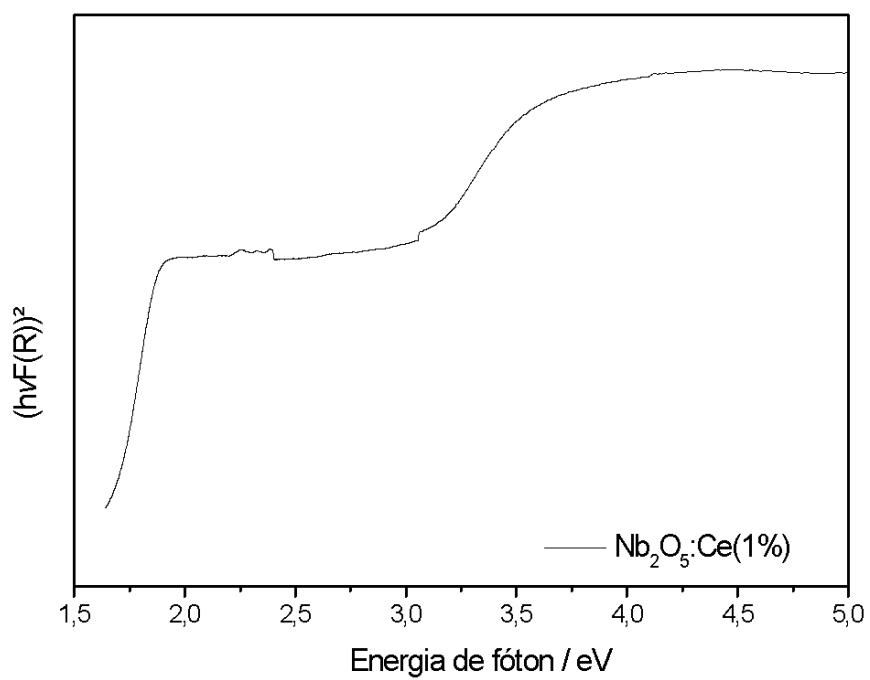
Fonte: O autor, 2022

Figura E5- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,8% de cério em pH=1 convertido para o cálculo da energia de gap



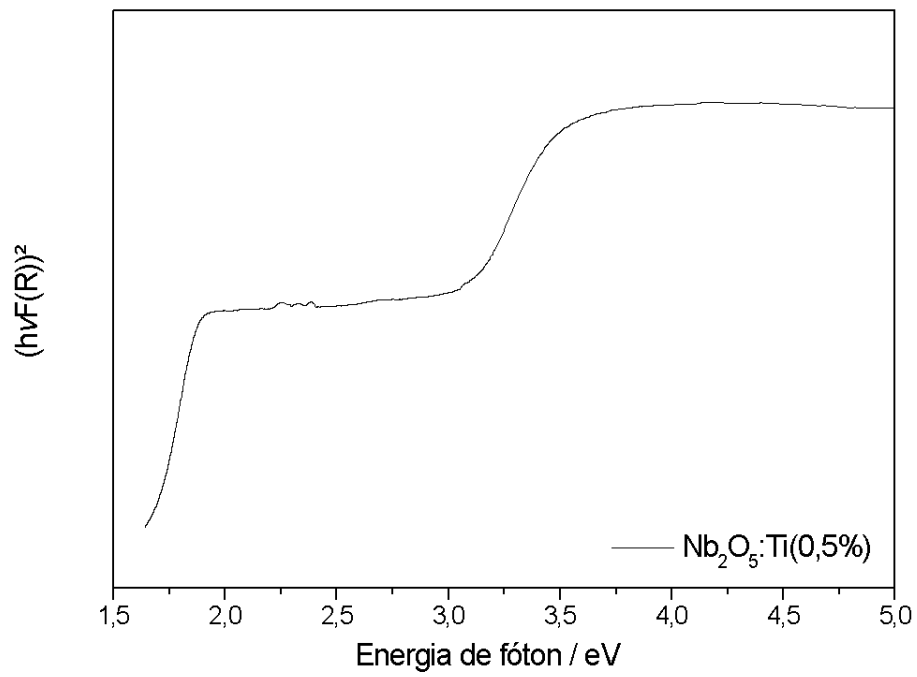
Fonte: O autor, 2022

Figura E6- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 1% de cério em $\text{pH}=1$ convertido para o cálculo da energia de gap



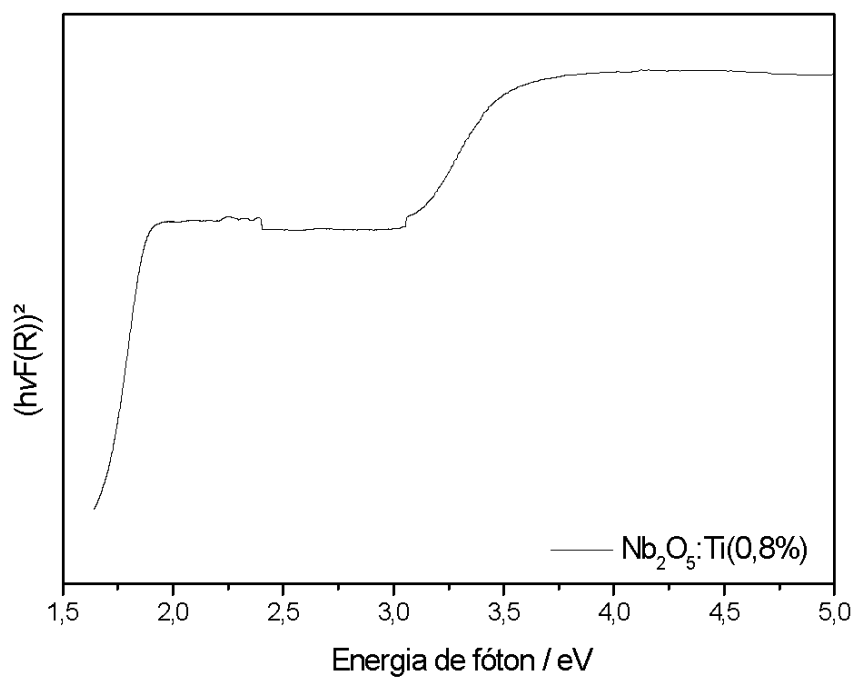
Fonte: O autor, 2022

Figura E7- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,5% de titânio em pH=1 convertido para o cálculo da energia de gap



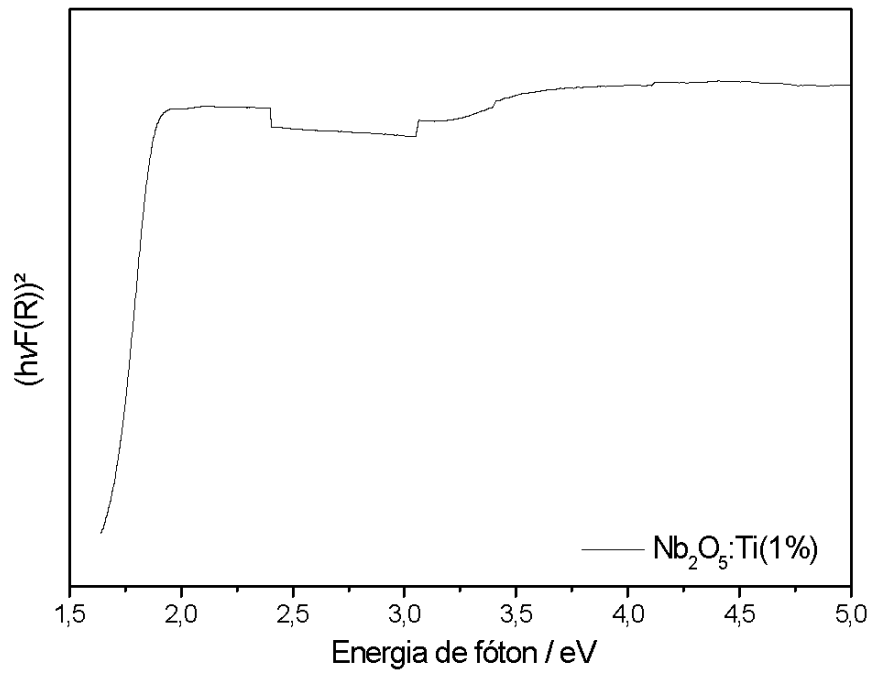
Fonte: O autor, 2022

Figura E8- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,8% de titânio em pH=1 convertido para o cálculo da energia de gap



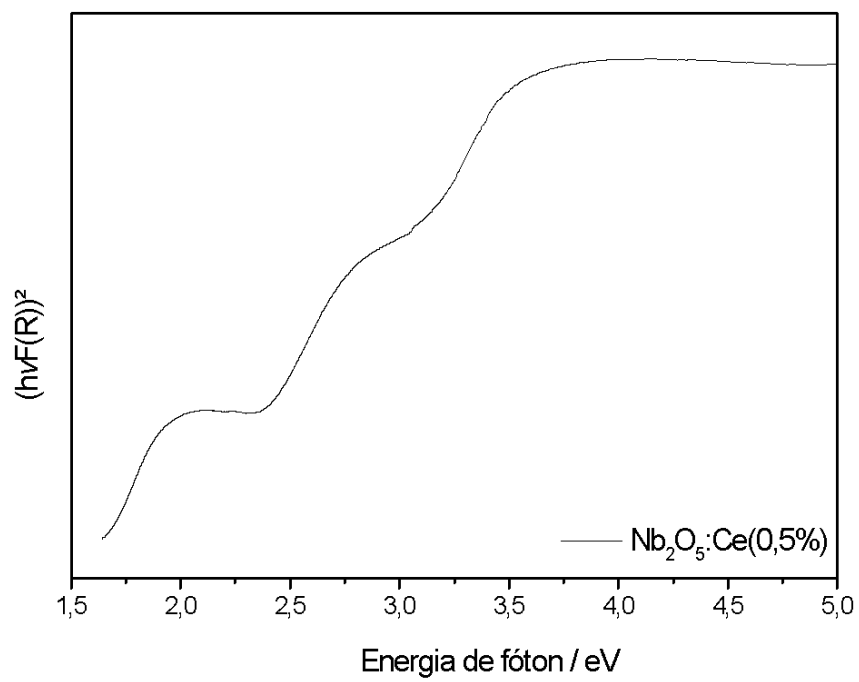
Fonte: O autor, 2022

Figura E9- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 1% de titânio em $\text{pH}=1$ convertido para o cálculo da energia de gap



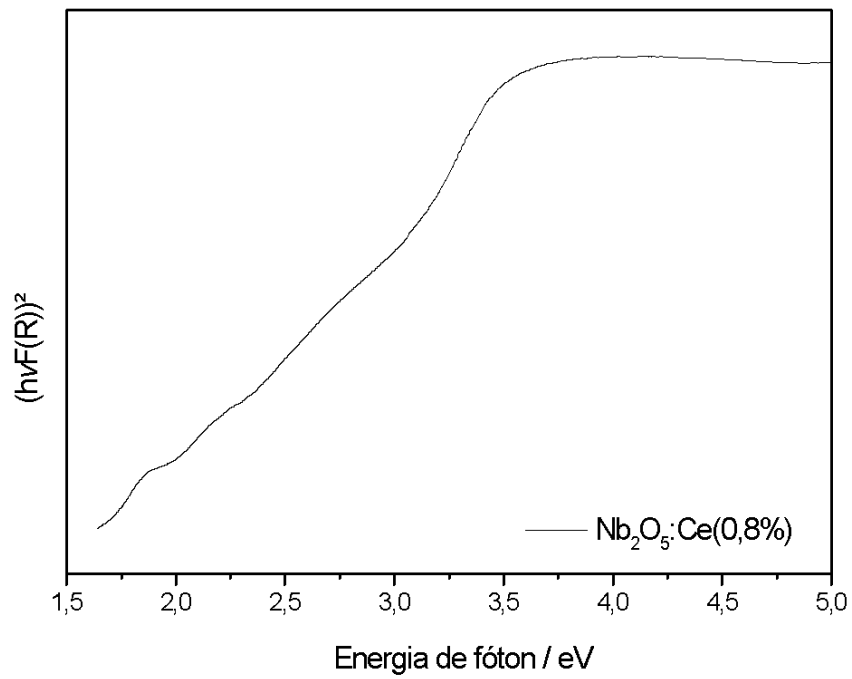
Fonte: O autor, 2022

Figura E10- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,5% de cério em pH=3 convertido para o cálculo da energia de gap



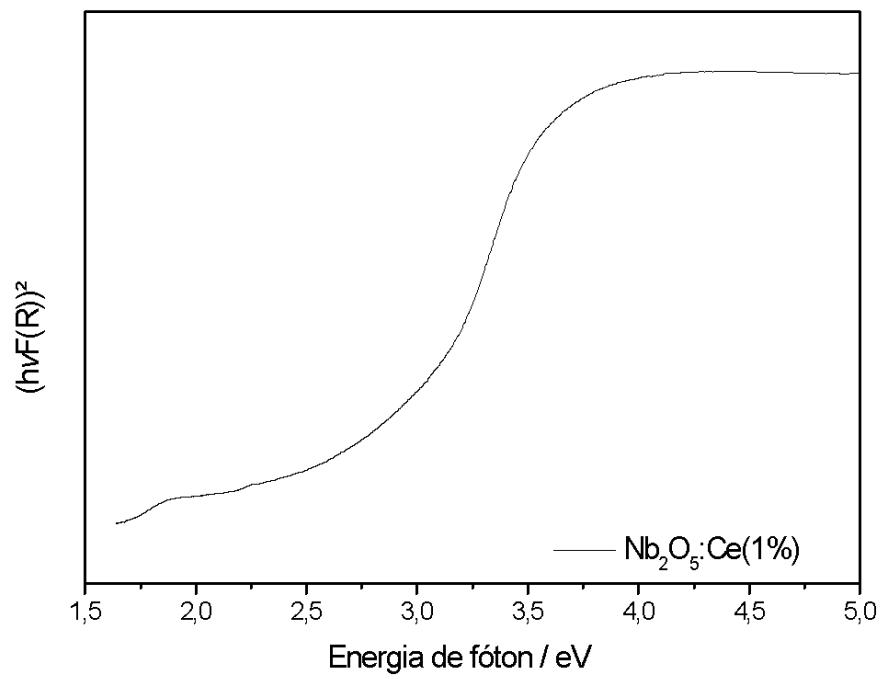
Fonte: O autor, 2022

Figura E11- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,8% de cério em pH=3 convertido para o cálculo da energia de gap



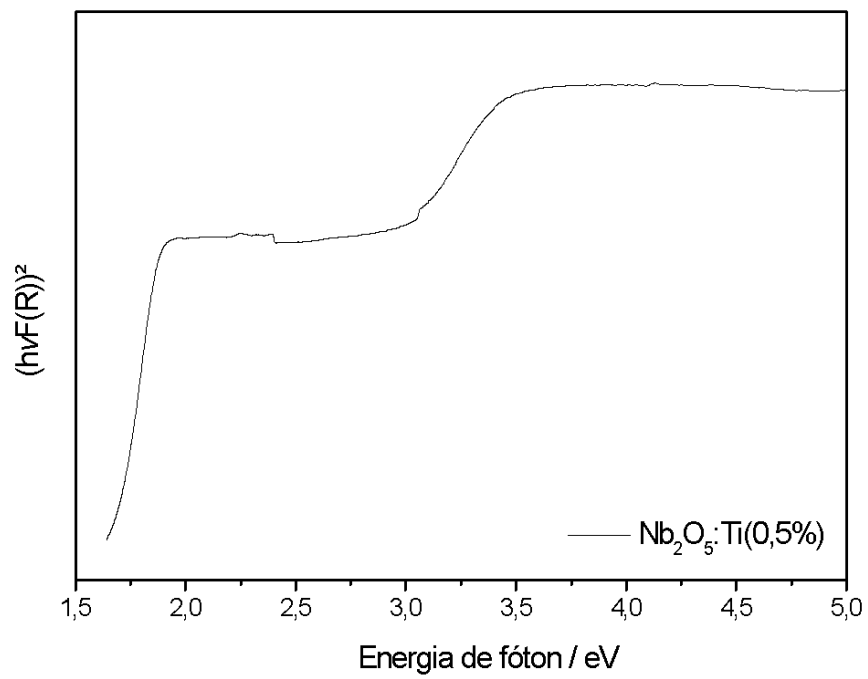
Fonte: O autor, 2022

Figura E12- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 1% de cério em pH=3 convertido para o cálculo da energia de gap



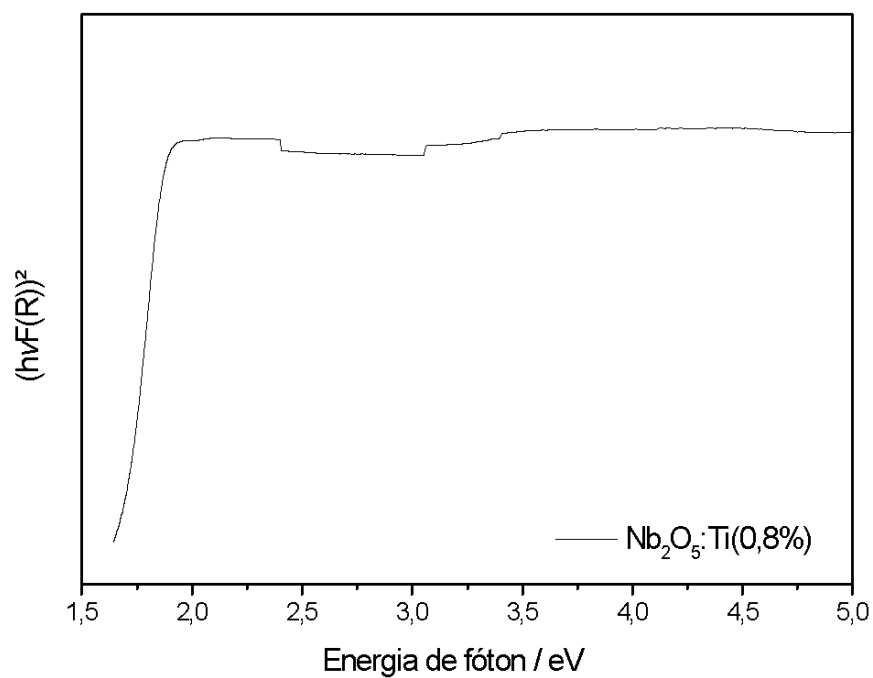
Fonte: O autor, 2022

Figura E13- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,5% de titânio em pH=3 convertido para o cálculo da energia de gap



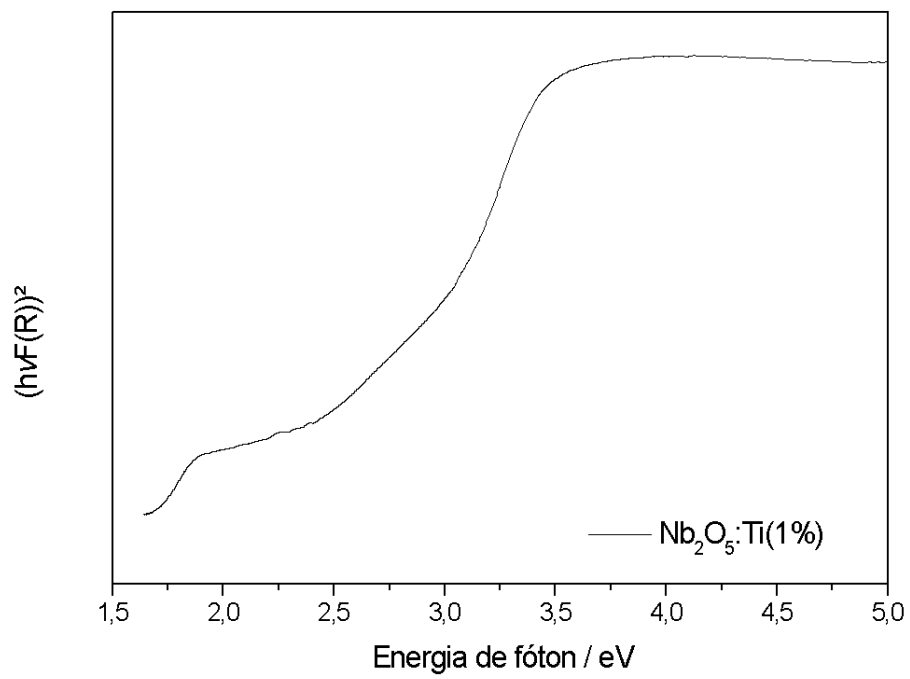
Fonte: O autor, 2022

Figura E14- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,8% de titânio em pH=3 convertido para o cálculo da energia de gap



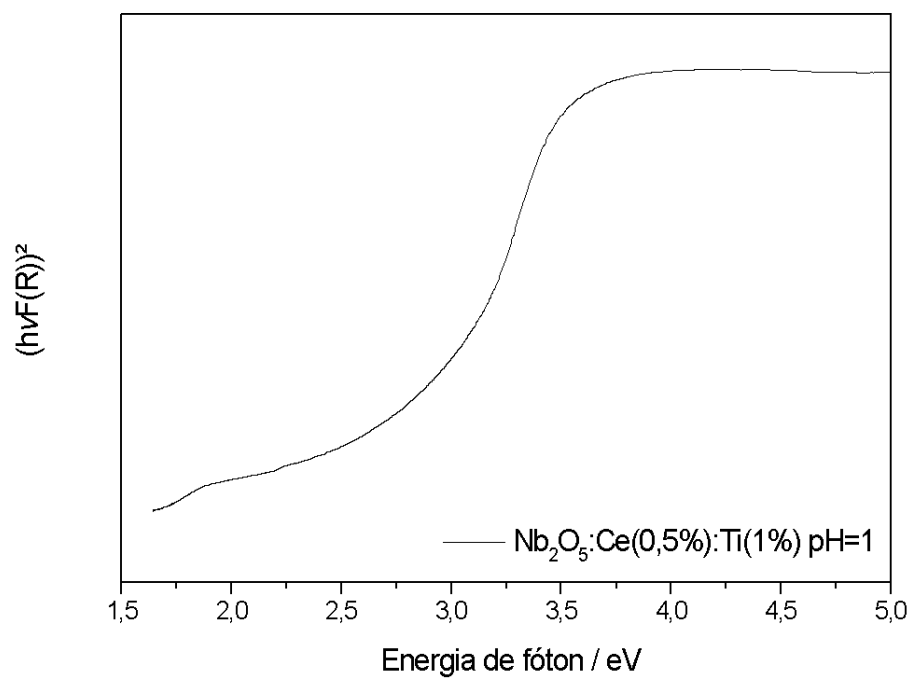
Fonte: O autor, 2022

Figura E15- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 1% de titânio em $\text{pH}=3$ convertido para o cálculo da energia de gap



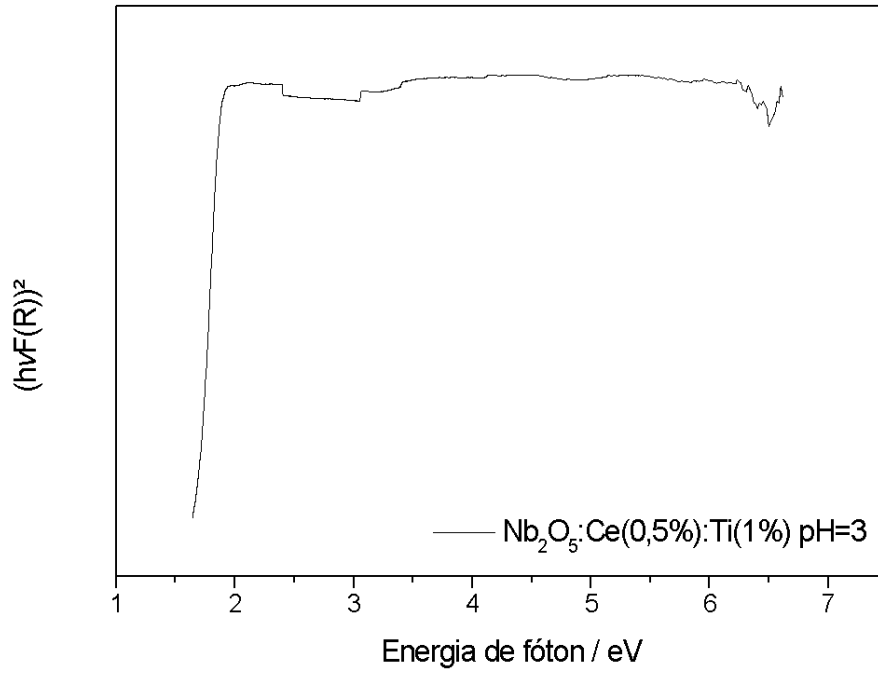
Fonte: O autor, 2022

Figura E16- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,5% de titânio e 0,5% de cério em $\text{pH}=1$ convertido para o cálculo da energia de gap

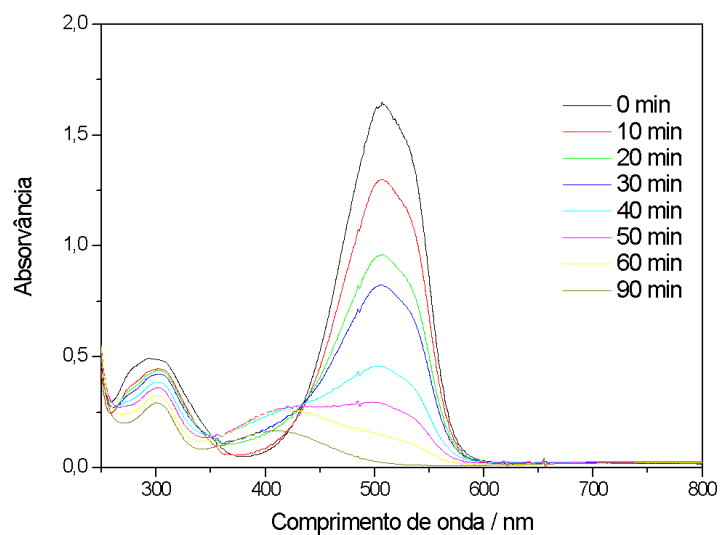


Fonte: O autor, 2022

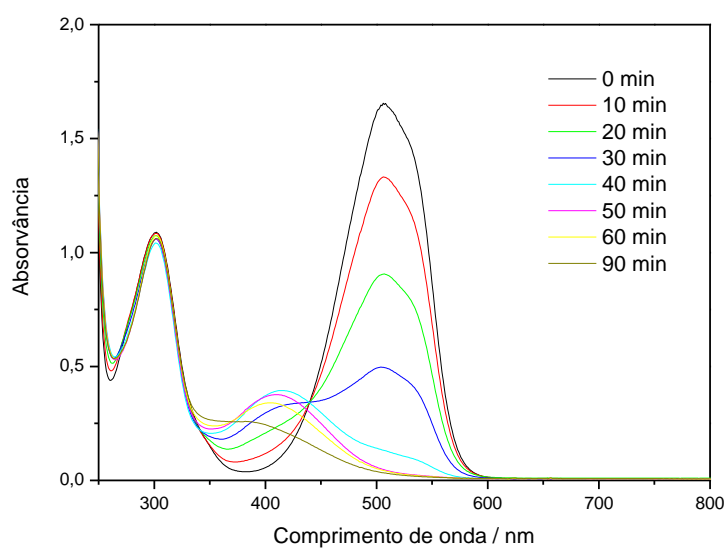
Figura E17- Gráfico do Nb_2O_5 dopado com 0,5% de titânio e 0,5% de cério em pH=3 convertido para o cálculo da energia de gap



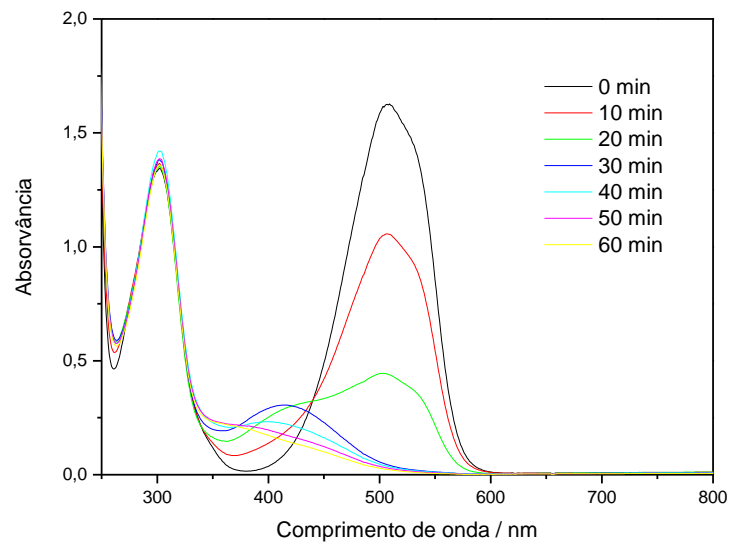
Fonte: O autor, 2022

APÊNDICE F: Espectros do UV-VIS de degradação e estudos cinéticosFigura F1: Nb₂O₅ em pH=1

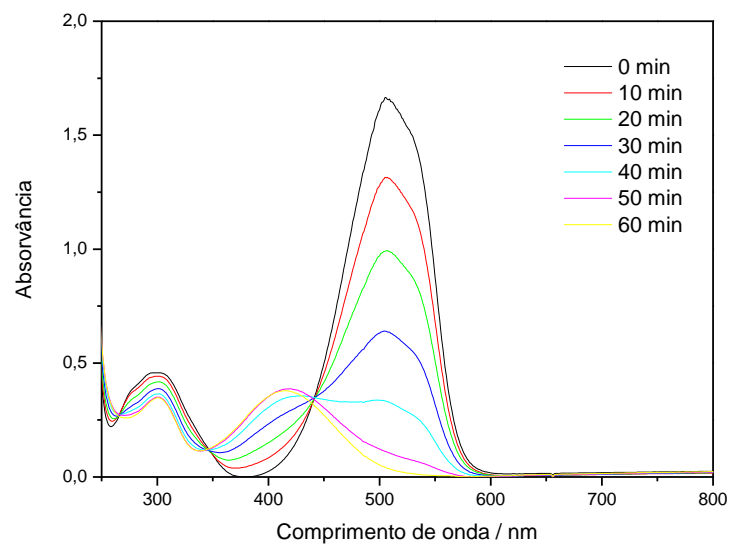
Fonte: O autor, 2022

Figura F2: Nb₂O₅ dopado com 1% de Cério em pH=1

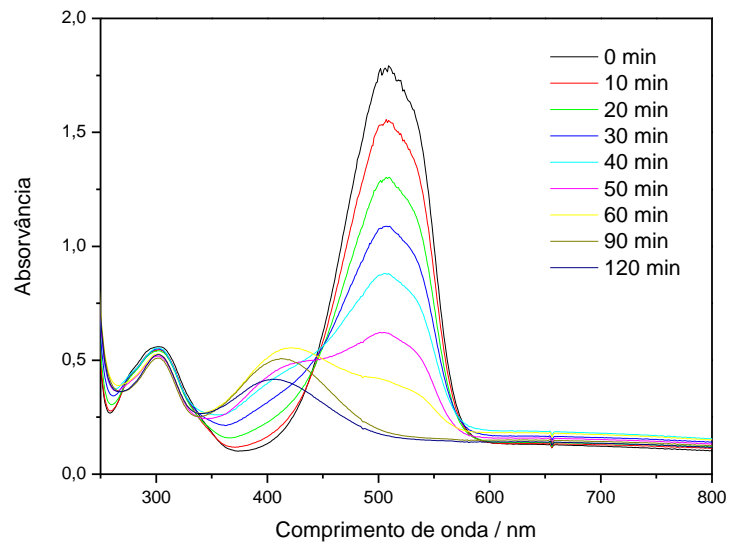
Fonte: O autor, 2022

Figura F3: Nb₂O₅ dopado com 0,8% de Cério em pH=1

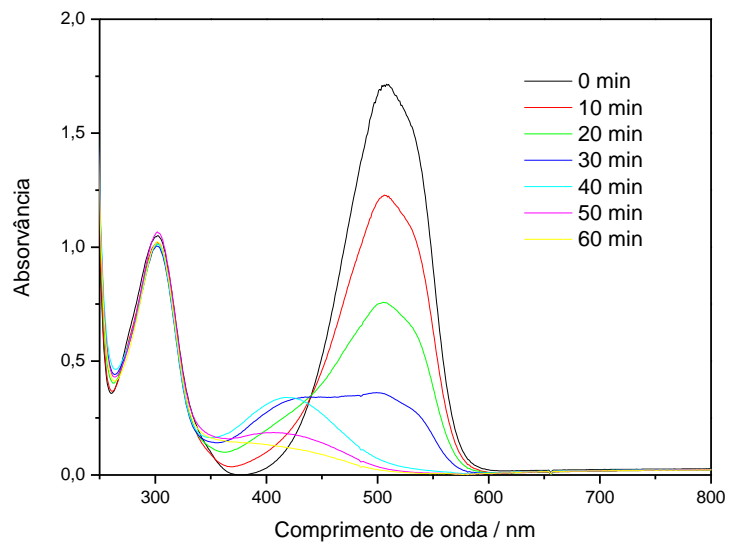
Fonte: O autor, 2022

Figura F4: Nb₂O₅ dopado com 0,5% de Cério em pH=1

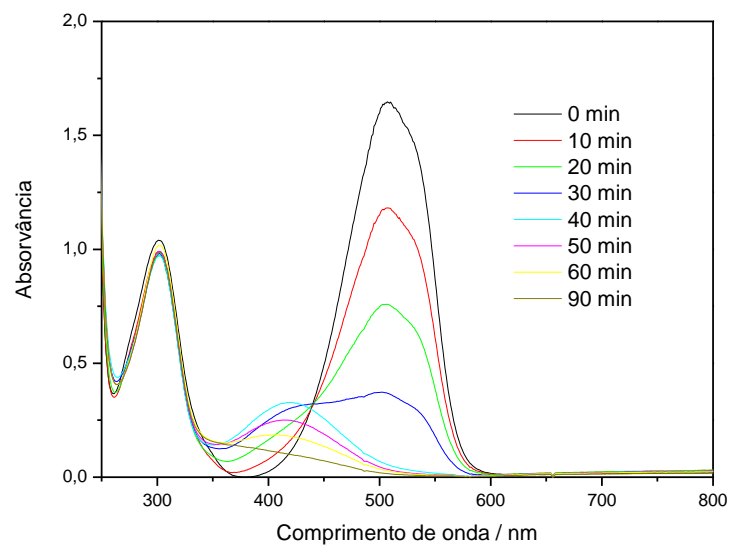
Fonte: O autor, 2022

Figura F5: Nb₂O₅ dopado com 1% de Titânio em pH=1

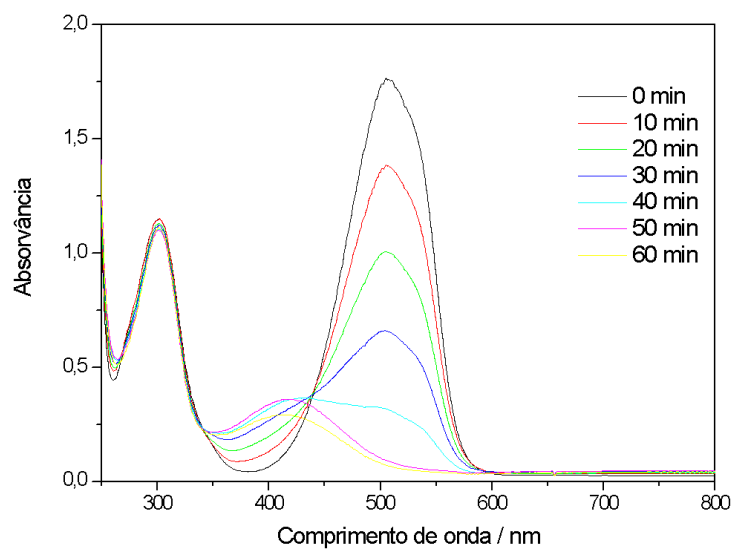
Fonte: O autor, 2022

Figura F6: Nb₂O₅ dopado com 0,8% de Titânio em pH=1

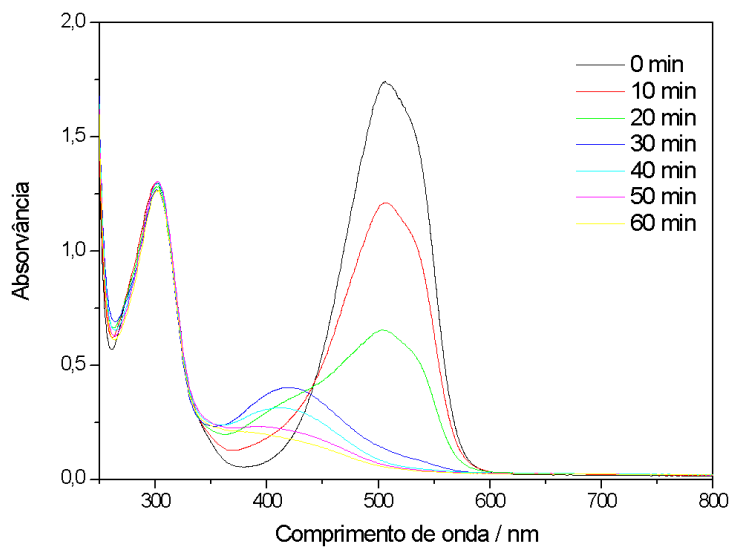
Fonte: O autor, 2022

Figura F7: Nb₂O₅ dopado com 0,5%% de Titânio em pH=1

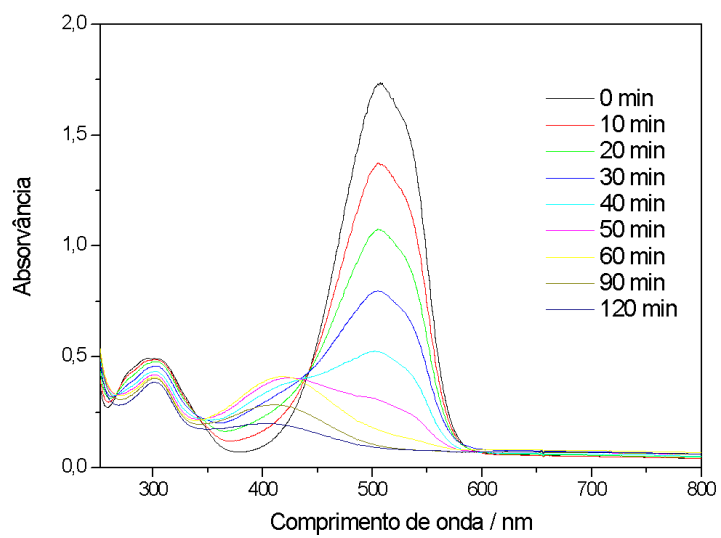
Fonte: O autor, 2022

Figura F8: Nb₂O₅ dopado com 0,5%% de Titânio e 0,5% de Cério em pH=1

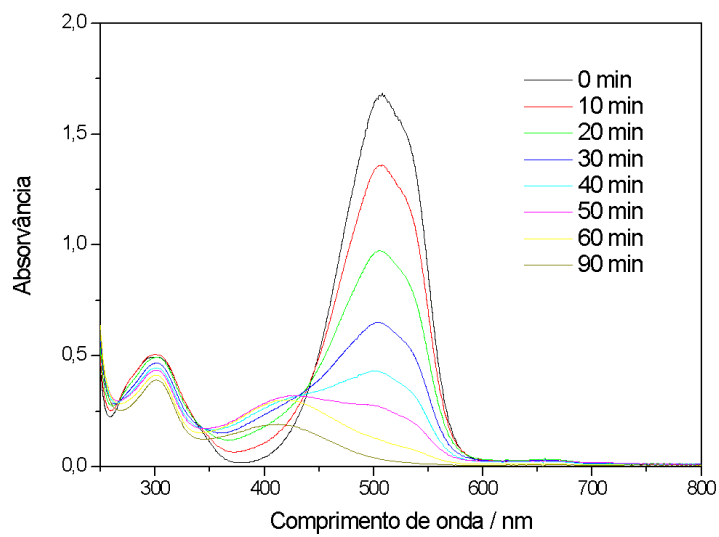
Fonte: O autor, 2022

Figura F9: Nb₂O₅ em pH=3

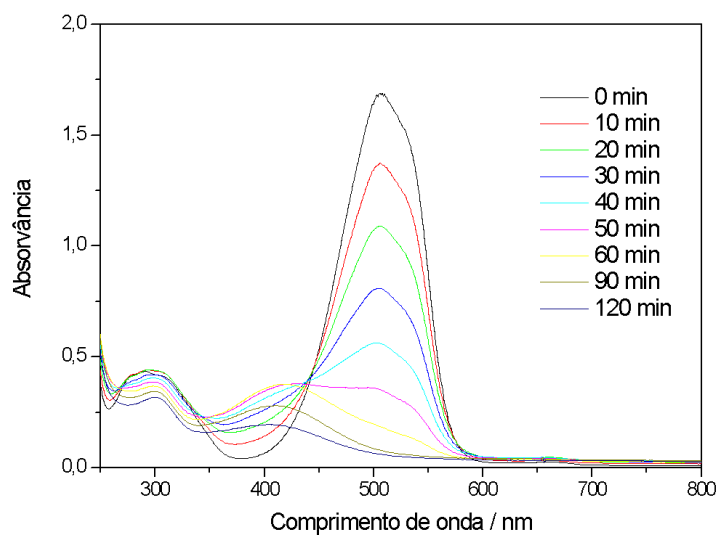
Fonte: O autor, 2022

Figura F10: Nb₂O₅ dopado com 1% de Cério em pH=3

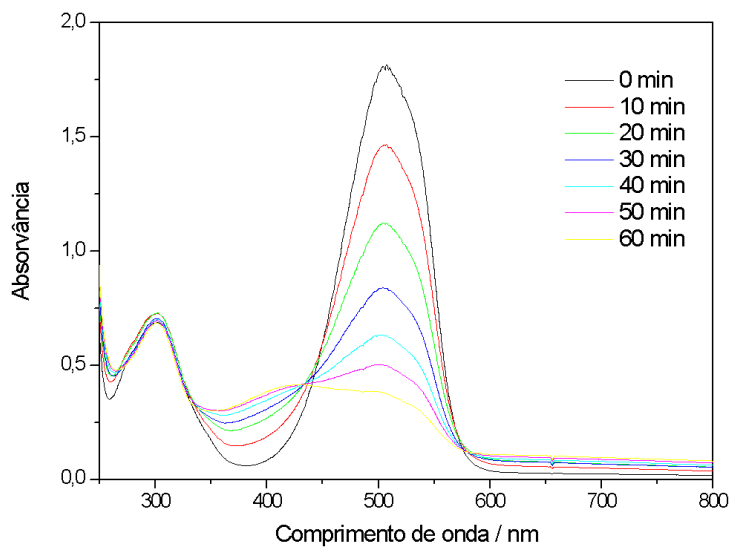
Fonte: O autor, 2022

Figura F11: Nb₂O₅ dopado com 0,8% de Cério em pH=3

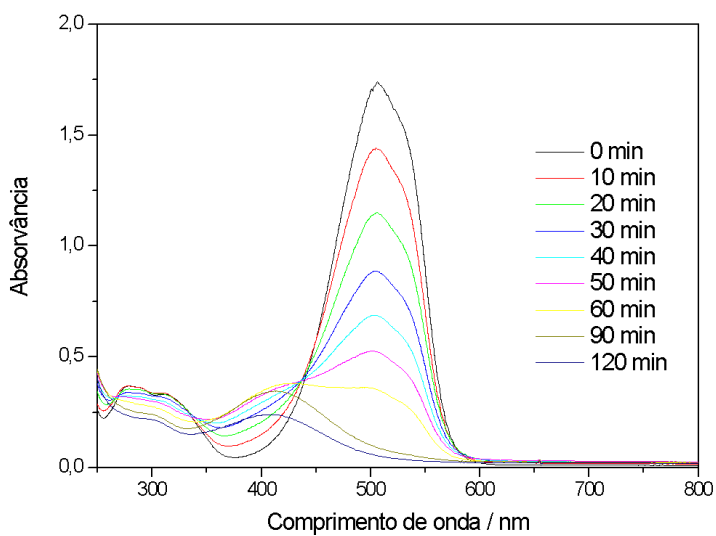
Fonte: O autor, 2022

Figura F12: Nb₂O₅ dopado com 0,5% de Cério em pH=3

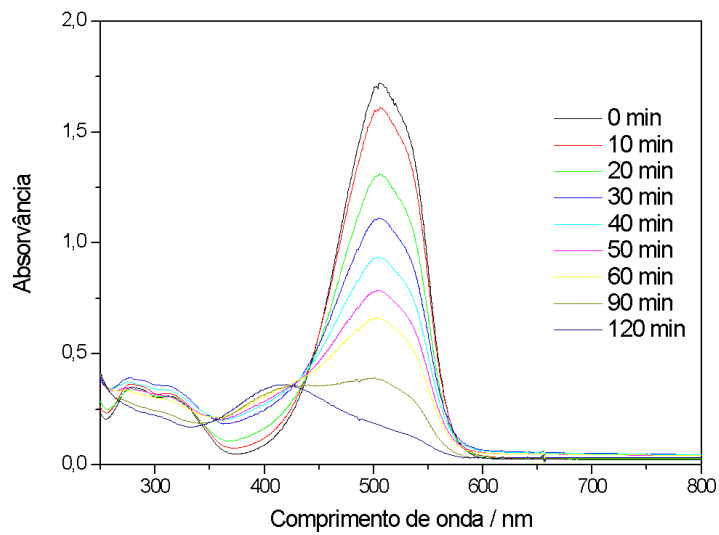
Fonte: O autor, 2022

Figura F13: Nb₂O₅ dopado com 1% de Titânio em pH=3

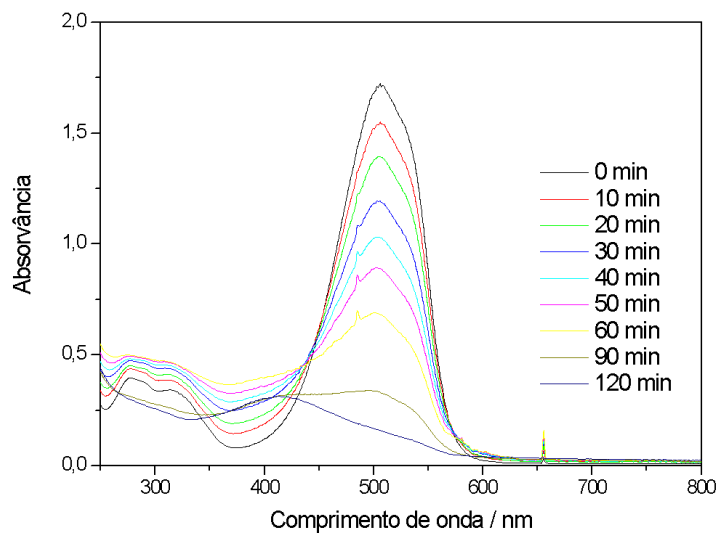
Fonte: O autor, 2022

Figura F14: Nb₂O₅ dopado com 0,8% de Titânio em pH=3

Fonte: O autor, 2022

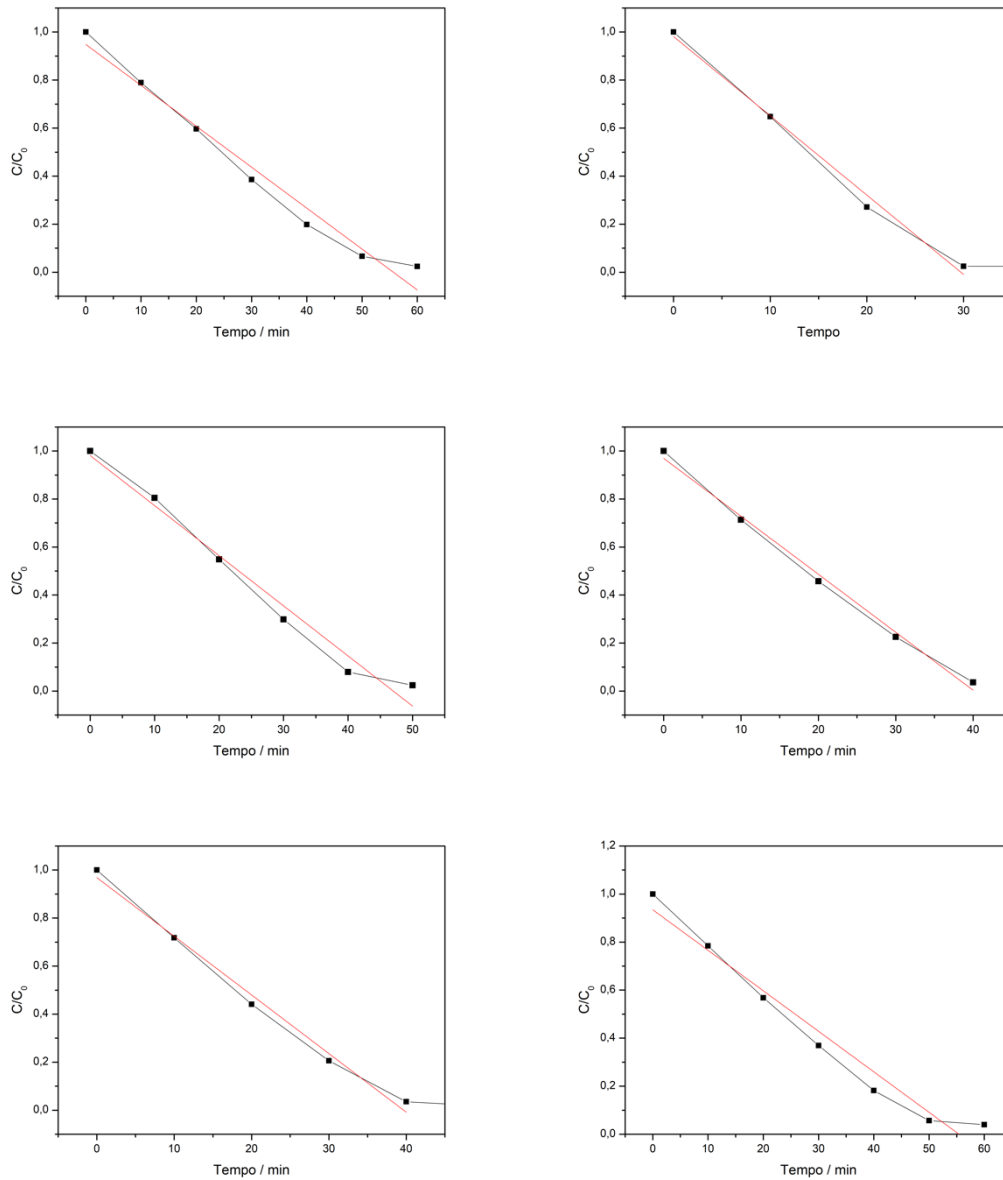
Figura F15: Nb₂O₅ dopado com 0,5% de Titânio em pH=3

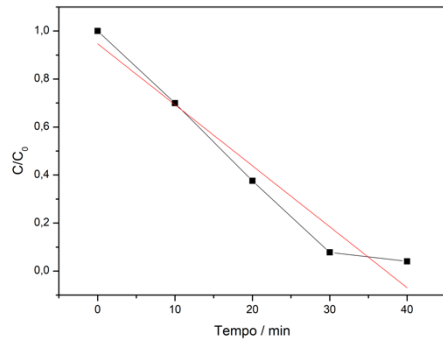
Fonte: O autor, 2022

Figura F16: Nb₂O₅ dopado com 0,5%% de Titânio e 0,5% de Cério em pH=3

Fonte: O autor, 2022

Figura F17- Ordem: Ce0,5 pH 1, Ce0,8 pH 1, Ce1,0 pH 1, Ti0,5 pH 1, Ti0,8 pH 1, TiCe pH 1 e Nb pH 3





Fonte: O autor, 2022