

RESUMO

Neste trabalho, inicialmente, foi realizado um estudo detalhado de uma nova rota de síntese via sol-gel coloidal para a obtenção de Nb₂O₅ e óxidos mistos de Nb₂O₅:TiO₂. Foram controlados parâmetros como temperatura, relação molar H⁺:Nb⁵⁺, H⁺:(Nb⁵⁺:Ti⁴⁺) e Nb⁵⁺:H₂O para determinar as melhores condições de síntese. Os resultados obtidos indicam que a síntese sol-gel coloidal é um método adequado para a obtenção de Nb₂O₅ e óxidos mistos (Nb₂O₅:TiO₂) tal como sol nanoparticulado estável ou como pó nanométrico. Nanopartículas amorfas com tamanho médio de 20 nm (Nb₂O₅) e 10 nm (Nb₂O₅:TiO₂) foram obtidas controlando as variáveis da síntese. O processo de tratamento térmico realizado nas nanopartículas de Nb₂O₅ promoveu a formação de diferentes fases cristalinas (TT e T) com estrutura pseudo-hexagonal e ortorrômbica, respectivamente, que a temperaturas mais elevadas se transformam em uma mistura de fases ortorrômbica e monoclinica. No caso dos óxidos mistos (Nb₂O₅:TiO₂), a calcinação entre 650 e 800 °C levou à formação de diferentes fases cristalinas, entre elas TiNb₂O₇ como principal. Nos dois óxidos (Nb₂O₅ e Nb₂O₅:TiO₂), a composição da fase cristalina apresentou influência significativa na atividade fotocatalítica. No caso do Nb₂O₅ puro, o melhor desempenho fotocatalítico foi observado para o material constituído principalmente pela fase TT-Nb₂O₅, enquanto que, para o óxido misto, o melhor desempenho é encontrado no material constituído principalmente pela fase monoclinica-TiNb₂O₇. Em uma segunda etapa do trabalho, a fim de avaliar a influência de diferentes métodos de síntese na obtenção de nanopartículas, um novo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi utilizado para preparar nanopartículas de Nb₂O₅. Os resultados obtidos indicam que o processo por micro-ondas a 180 °C durante 20 min foi suficiente para obter nanopartículas amorfas com um tamanho médio de 40 nm. As nanopartículas obtidas apresentaram um processo similar de cristalização ao observado nas amostras preparadas pela síntese sol-gel, demonstrando também, nesse caso, que a cristalinidade teve efeito significativo na atividade fotocatalítica do material. Em uma terceira etapa deste trabalho, filmes finos foram preparados pelo método de *dip-coating*. Experimentos fotocatalíticos confirmaram que os filmes finos constituídos pela fase TT-Nb₂O₅ são promissores para aplicações como catalisadores imobilizados em reações fotoativas.

Palavra Chave: Nb₂O₅, TiNb₂O₇, nanopartículas, sol-gel, micro-ondas, fotocatalise.

ABSTRACT

A detailed study of a novel synthesis via colloidal sol-gel route for obtaining nanoparticulate Nb₂O₅ and mixed oxides Nb₂O₅: TiO₂ was investigated in this work. Parameters such as temperature and H⁺:Nb⁵⁺ and H⁺:(Nb⁵⁺: Ti⁴⁺), Nb⁵⁺: H₂O molar ratio were controlled in order to determine the best synthesis conditions. The obtained results indicate that the colloidal sol-gel synthesis is a good alternative for obtaining Nb₂O₅ and mixed oxides (Nb₂O₅: TiO₂) either as stable nanoparticulate sol or as a nanosized powder. Amorphous nanoparticles with an average size of 20 nm (Nb₂O₅) and 10 nm (Nb₂O₅:TiO₂) were produced by controlling the synthesis variables. The heat treatment process performed on Nb₂O₅ nanoparticles promoted the formation of different crystalline phases (TT and T) with pseudo-hexagonal and orthorhombic structures, respectively, that transform at higher temperatures in a mixture of orthorhombic and monoclinic phases. In the case of mixed oxides (Nb₂O₅: TiO₂), the calcination at temperatures between 650 and 800 °C, led to the formation of different crystalline phases, among them TiNb₂O₇ as the major one. In the two systems (Nb₂O₅ and Nb₂O₅: TiO₂), the crystalline phase composition was found to have a significant influence on the photocatalytic activity. In the case of pure Nb₂O₅, the best photocatalytic performance was observed for the material mainly constituted by the TT-Nb₂O₅ phase, whereas for the mixed oxide the best performance was found for the material mainly constituted by the monoclinic-TiNb₂O₇ phase. In a second stage of the work, in order to evaluate the influence of different synthesis methods in obtaining nanoparticles, a new microwave-assisted hydrothermal method was used to prepare nanoparticles of Nb₂O₅. The results indicate that the microwave procedure at 180 °C for 20 min was enough to obtain amorphous nanoparticles with average sizes of 40 nm. The nanoparticles produced showed a similar crystallization process to those observed in the samples prepared by the sol-gel synthesis, and also in crystallinity had a significant effect on the photocatalytic activity of the material. In a third stage of this work, thin films were prepared by the dip-coating method. Photocatalytic experiments confirmed that the thin films constituted by the TT-Nb₂O₅ phase are promising for applications as catalysts immobilized in photoactivated reactions.

Keyword: Nb₂O₅, TiNb₂O₇, nanoparticles, sol-gel, microwave, photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema mostrando as estruturas dos principais polimorfos do Nb ₂ O ₅	32
Figura 2: Esquema mostrando as estruturas dos polimorfos de TiO ₂	34
Figura 3: Diagrama de fases do sistema TiO ₂ :Nb ₂ O ₅	35
Figura 4: Esquema mostrando o mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor em processos fotocatalíticos.	37
Figura 5: Esquema referente às principais rotas de síntese sol-gel: coloidal e polimérica.	42
Figura 6: Principais mecanismos de estabilização de sistemas coloidais.	53
Figura 7: Esquema representativo da dupla camada elétrica formada sobre uma partícula de Pentóxido de Nióbio.	55
Figura 8: Esquema das principais etapas envolvidas na técnica de centrifugação.	57
Figura 9: Esquema das principais etapas da técnica de imersão.	58
Figura 10: Esquema representativo da técnica de deposição eletroforética.	60
Figura 11: Esquema referente às etapas experimentais utilizadas na síntese e processamento das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ via sol-gel coloidal.	63
Figura 12: Esquema referente às principais etapas experimentais utilizadas para síntese e processamento das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ obtidas pelo processo de micro-ondas.	64
Figura 13: Imagem do foto-reator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.	74
Figura 14: Distribuição de tamanho de partícula, ponderada por volume de sóis peptizados e o tamanho das partículas em função da razão molar H ⁺ :Nb ⁵⁺	77
Figura 15: Evolução do tamanho de partícula e propriedades ópticas em função do tempo de peptização.	79

Figura 16: Variação do potencial zeta e tamanho de partícula do sol sintetizado em função do pH.....	80
Figura 17: Curvas de fluxo do sol de Nb ₂ O ₅ ao longo do tempo de envelhecimento.	81
Figura 18: Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de perda de massa (TG) do xerogel de Nb ₂ O ₅	82
Figura 19: DRX de pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 100 °C a 1000 °C. (*: pseudo-hexagonal, O: ortorrômbica, X: monoclinica).	83
Figura 20: Espectros de Raman dos xerogéis de Nb ₂ O ₅ em função da temperatura de calcinação.	84
Figura 21: Imagens de MET das amostras sintetizadas de Nb ₂ O ₅ calcinadas a: (a) 100 °C, (b) 500 °C e (c) 600 °C.	85
Figura 22: Representação de Tauc para os xerogéis calcinados a diferentes temperaturas. As setas indicam o valor de band gap calculado por extrapolação da região linear.	86
Figura 23: Curvas da degradação fotocatalítica do azul de metileno, concentração de corante em função do tempo de irradiação para as amostras de Nb ₂ O ₅ sintetizadas e secas a 100 °C e calcinadas a 500, 600 e 800 °C.	88
Figura 24: Distribuição de tamanho de partícula dos sóis peptizados e o tamanho das partículas em função da relação molar H ⁺ :(Nb ⁵⁺ :Ti ⁴⁺).....	90
Figura 25: Evolução do tamanho de partícula e das propriedades ópticas em função do tempo de peptização.	91
Figura 26: Variação do potencial zeta do sol de Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ sintetizado em função do pH.....	92
Figura 27: Curvas de fluxo do sol de Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ ao longo do tempo de envelhecimento.	93
Figura 28: Análise Térmica Diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) do xerogel TiO ₂ : Nb ₂ O ₅	94
Figura 29: Padrões de DRX de pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 500 a 800 °C. (▼, TiO ₂ -anatase (JCPDS 01-078-2486) *, Nb ₂ O ₅ -pseudo-hexagonal (JCPDS: 00-007-0061) e TiNb ₂ O ₇ (JCPDS 01-070-2009, 01-077-1374 e 00-039-1407).	95

Figura 30: Espectros de Raman dos xerogéis em função da temperatura de tratamento térmico.....	96
Figura 31: Micrografias de MET das amostras de $Nb_2O_5:TiO_2$ calcinado a: (a) 100 °C (b) de 500 °C, (c) 650 °C e (d) 800 °C.	97
Figura 32: Representação de TAUC para os xerogéis calcinados a diferentes temperaturas. As setas indicam o valor do band gap calculado por extrapolação da região linear.	98
Figura 33: Curvas de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno pelas amostras de $(Nb_2O_5:TiO_2)$ secas a 100 °C e calcinadas a 500, 600 e 800 °C, Nb_2O_5 (500 °C) e TiO_2 (100 °C).	99
Figura 34: Distribuição do tamanho das partículas antes e após o processo de micro-ondas.	101
Figura 35: Variação do potencial zeta das nanopartículas de Nb_2O_5 sintetizadas em função do pH.....	102
Figura 36: Padrões de DRX dos pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 400 °C e 800 °C. (*: pseudo-hexagonal, O: ortorrômbica, X: monoclinica).	103
Figura 37: Os espectros de Raman das nanopartículas Nb_2O_5 em função da temperatura do tratamento térmico.....	104
Figura 38: Imagens de MET das amostras Nb_2O_5 sintetizadas, secas em 100 °C (a), e calcinadas a 500 °C (b), 600 °C (c) e 800 °C (d).	105
Figura 39: Representação de TAUC dos espectros UV-Vis obtidos das amostras a diferentes temperaturas. As setas indicam o valor do intervalo de band gap calculado por extrapolação.....	106
Figura 40: Curvas da degradação fotocatalítica de azul de metileno utilizando amostras de Nb_2O_5 sintetizadas via micro-ondas, secadas a 100 °C, calcinadas a 500, 600 e 800 °C, Nb_2O_5 sintetizado via sol-gel e calcinado a 500 °C e TiO_2 sintetizado via micro-ondas e calcinado a 500 °C	108
Figura 41: Variação da espessura dos recobrimentos em função da velocidade de extração.	113
Figura 42: Distribuição do tamanho das partículas da suspensão para a preparação de filmes finos Nb_2O_5	114

Figura 43: Medida da estabilidade da suspensão preparada para a obtenção dos filmes finos de Nb₂O₅. (a: parte inferior; b: medida da amostra; c:parte superior)..... 115

Figura 44: Curva de viscosidade da suspensão de Nb₂O₅ obtida pela síntese por micro-ondas disperso em etanol..... 115

Figura 45: Imagens de microscopia de força atômica da película fina de Nb₂O₅ calcinada a 500 °C/1 h..... 116

Figura 46: Espectros Raman da película fina de Nb₂O₅ e pós obtidos por micro-ondas de Nb₂O₅ calcinados a 500 °C/1 h..... 117

Figura 47: Curvas da degradação do azul de metileno utilizando as películas finas de Nb₂O₅ e TiO₂ preparadas em condições semelhantes. 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases e estruturas cristalinas do Nb ₂ O ₅ formadas a partir de diferentes temperaturas de calcinação.....	31
Tabela 2: Principais etapas, seus objetivos e variáveis envolvidas no processo sol- gel.....	43
Tabela 3: Características e aplicações do Nb ₂ O ₅ e óxidos mistos de Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ preparados por diferentes métodos de síntese.....	50
Tabela 4: Comparação dos principais métodos utilizados para a sínteses de nanomateriais.....	52
Tabela 5: Estudo das diferentes temperaturas de síntese e das diferentes relações molares Nb ⁵⁺ :H ₂ O sobre o processo de peptização e tamanho de partícula.....	78
Tabela 6: Área de superfície específica das amostras Nb ₂ O ₅ sintetizadas, secas a 100 °C e calcinadas a 500, 600 e 800 °C.	107
Tabela 7: Comparação entre as principais características dos materiais obtidos pelos diferentes métodos de síntese.....	109
Tabela 8: Imagens dos recobrimentos obtidos via <i>dip-coating</i> utilizando o sol de Nb ₂ O ₅ preparados pela síntese sol-gel coloidal, com diferentes volumes de etanol.....	111
Tabela 9: Imagens dos recobrimentos obtidos via <i>dip-coating</i> utilizando a suspensão de nanopartículas de Nb ₂ O ₅ preparada pela síntese por micro-ondas, com diferentes concentrações de sólidos.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD: Análise Térmica Diferencial
BET: Braunauer, Emmet e Teller
BC: Banda de Condução
BV: Banda de Valência
CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CERMAT: Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos
CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas
DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX: Difração de Raios X
DSC: Calorimetria diferencial de varredura
ICSD: Inorganic Crystal Structure Database
ICV: Instituto de Cerámica y Vidrio
JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LABMAT: Laboratório Interdisciplinar de Materiais
MET: Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura
PCZ: Ponto de Carga Zero
PGMAT: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
PVE: Professor Visitante Especial
TG: Termogravimetria
UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina
UV: Ultra Violeta
VIS: Visível
VITROCER: Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	27
1.1.1 Objetivo Geral	27
1.1.2 Objetivos Específicos	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 PROPRIEDADES DO NIÓBIO	29
2.2 PROPRIEDADES DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO	30
2.3 PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE TITÂNIO	33
2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	35
2.5 MÉTODOS DE SÍNTESES	40
2.5.1 Método sol-gel	40
2.5.2 Método dos Precursores Poliméricos	45
2.5.3 Método hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas	46
2.5.4 Comparação entre os principais métodos de síntese	49
2.6 ESTABILIZAÇÃO DE SISTEMAS COLOIDAIIS	52
2.6.1 Estabilização Eletrostática	53
2.6.2 Estabilização Estérica	55
2.6.3 Estabilização Eletrostérica	56
2.7 PREPARAÇÃO DE RECOBRIMENTOS.....	56
2.7.1 Centrifugação	56
2.7.2 Imersão	57
2.7.3 Deposição eletroforética	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 REAGENTES	61
3.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE	61

3.2.1 Obtenção das nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método sol-gel coloidal	65
3.2.2 Obtenção das nanopartículas de Nb₂O₅:TiO₂ pelo método sol-gel coloidal	65
3.2.3 Obtenção das nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas	66
3.2.4 Preparação dos Recobrimentos	67
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	68
3.3.1 Caracterizações Físicas e Químicas	68
<i>3.3.1.1 Distribuição de tamanho de partícula: Difração laser e dispersão dinâmica de luz</i>	68
<i>3.3.1.2 Sedimentação: Varredura óptica no infravermelho</i>	69
<i>3.3.1.3 Potencial zeta: Velocimetria laser Doppler</i>	70
<i>3.3.1.4 Reologia: sóis e suspensões</i>	70
<i>3.3.1.5 Área superficial específica</i>	70
<i>3.3.1.6 Espectroscopia de UV/VIS-IV</i>	71
3.3.2 Caracterizações térmicas	71
<i>3.3.2.1 Análises térmicas</i>	71
3.3.3 Caracterizações Estruturais e Microestruturais	71
<i>3.3.3.1 Fases cristalinas: Difração de raios X (DRX)</i>	71
<i>3.3.3.2 Espectroscopia Raman</i>	72
<i>3.3.3.3 Avaliação da microestrutura das nanopartículas</i>	72
<i>3.3.3.4 Topografia e microestrutura dos recobrimentos</i>	72
<i>3.3.3.5 Espessura e índice de refração</i>	73
3.3.4 Ensaios Fotocatalíticos	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Nb₂O₅ E ÓXIDOS MISTOS (Nb₂O₅:TiO₂) PELO MÉTODO SOL-GEL	75
4.1.1 Preparação e caracterização dos sóis de Nb₂O₅	75

4.1.2	Obtenção e caracterização dos xerogéis de Nb₂O₅	81
4.1.3	Preparação e caracterização dos sóis de Nb₂O₅:TiO₂	88
4.1.4	Obtenção e caracterização dos xerogéis de Nb₂O₅:TiO₂.....	93
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Nb₂O₅ PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	100
4.2.1	Preparação e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ ...	100
4.3	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS..	110
5	CONCLUSÕES	119
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
	APÊNDICE.....	135

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo e detém as maiores reservas desse minério, representando mais de 90% do total mundial (1). As aplicações desse elemento vão desde a utilização como elemento de liga para conferir melhoras nas propriedades do aço, como para a fabricação de superligas para a indústria do petróleo, indústria automobilística, construção naval até a sua utilização na forma de óxido em cerâmicas finas como capacitores cerâmicos, lentes ópticas, componentes eletrônicos, entre outros (2).

Pesquisas em diferentes áreas estão mostrando um crescente interesse pelos óxidos deste elemento, principalmente pelo pentóxido de nióbio Nb_2O_5 (3,4). Esse óxido apresenta propriedades químicas e físicas adequadas para uma ampla faixa de aplicações, tais como catalisador em diversos tipos de reações (5,6), componente semicondutor em células solares sensibilizadas por corantes (7,8,9), componentes eletrônicos (10), fotocatalisador para purificação de sistemas de água e ar e produção de hidrogênio (11,12,13), entre outras.

O pentóxido de nióbio apresenta propriedades semicondutoras do tipo n, com um *band gap* entre 3,0 e 3,4 eV, possui baixo potencial de toxicidade, boa estabilidade química e térmica, acidez superficial e elevada área superficial, características importantes para um fotocatalisador de boa qualidade (14,15,16).

A fotocatalise heterogênea caracteriza-se pela presença de um catalisador na forma sólida, geralmente um semicondutor. Este, quando irradiado com uma energia maior ou igual à sua energia de *band gap*, leva à formação de pares de elétron/buraco, os quais podem gerar sítios ativos (oxidantes e redutores) que catalisam reações químicas, podendo oxidar compostos orgânicos até CO_2 e H_2O (17,18).

Um grande número de estudos referentes à degradação de compostos orgânicos e voláteis em meio aquoso por meio de processos fotocatalíticos estão fundamentados na utilização do TiO_2 como principal fotocatalisador. Esse material tem sido extensivamente estudado em função da sua elevada atividade fotocatalítica decorrente da menor taxa de recombinação do par elétron/buraco, elevada área superficial, entre outras propriedades que tornam este óxido um dos materiais mais estudados na atualidade. Entretanto, ainda se encontram problemas quanto a sua utilização em larga escala. A melhora nas propriedades do TiO_2 e o desenvolvimento de novos fotocatalisadores com propriedades próximas ou superiores às da titânia é um dos pontos de interesse e de

estudo nas pesquisas de fotocatalise e síntese de nanomateriais. Neste sentido, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento de Nb_2O_5 nanoparticulado com características e propriedades adequadas para a utilização como fotocatalisador, como também propôs desenvolver e avaliar o potencial fotocatalítico de óxidos mistos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$.

Em particular, Nb_2O_5 (puro ou misto) com diferentes nanoestruturas e morfologias é um dos assuntos de interesse crescente nas pesquisas nas áreas da química e ciência e engenharia dos materiais. A principal motivação dessas pesquisas é a obtenção de nanomateriais mais eficientes com características distintas e com propriedades melhoradas. Essas características podem gerar novas aplicações ou mesmo promover incrementos naquelas já existentes.

Nesse contexto, esta tese de doutorado propôs como principal contribuição científico-tecnológica o desenvolvimento e o estudo detalhado da síntese, via sol-gel coloidal, de nanopartículas de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$, bem como, o desenvolvimento de um novo método de síntese rápido e promissor, por meio de uma rota hidrotermal assistida por micro-ondas para a obtenção de nanopartículas de Nb_2O_5 . O trabalho também apresentou o estudo da obtenção de filmes finos para aplicações potenciais. Por fim, avaliou-se o potencial fotocatalítico dos diferentes materiais obtidos, realizando comparações diretas com nanomateriais de TiO_2 obtidos pelos mesmos métodos de síntese.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta tese está relacionado ao desenvolvimento de diferentes métodos de síntese para a obtenção e processamento de Nb_2O_5 e óxidos mistos $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ nanoparticulados, bem como à avaliação do potencial fotocatalítico dos materiais obtidos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Obter sóis nanoparticulados de Nb_2O_5 e óxidos mistos $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ por meio do método sol-gel coloidal, realizando o estudo das suas propriedades coloidais e reológicas para avaliar as melhores condições de síntese.
- b) Sintetizar a partir do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, nanopartículas de Nb_2O_5 , para avaliar a influência deste método na obtenção das nanopartículas.
- c) Avaliar a influência dos diferentes métodos de síntese na evolução microestrutural e evolução das fases cristalinas dos materiais sintetizados, em função da temperatura de calcinação e sua eventual correlação com as propriedades fotocatalíticas.
- d) Obter e caracterizar a evolução microestrutural e a evolução das fases cristalinas de filmes finos de Nb_2O_5 preparados mediante a técnica de imersão.
- e) Avaliar o potencial de aplicação das nanopartículas e dos filmes finos em função da temperatura de calcinação, como fotocatalisador na degradação de azul de metileno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES DO NIÓBIO

O nióbio (Nb) é o elemento químico de número 41 na tabela periódica, classificado como metal de transição com estrutura cúbica de corpo centrado, e apresenta uma massa atômica de 93 g/mol e massa específica de 8,57 g/cm³ com ponto de fusão de 2468 °C. Faz parte do grupo dos materiais refratários, é inerte, de difícil reação com outros elementos, exceto com o oxigênio, o qual reage facilmente.

O primeiro relato sobre a existência do nióbio foi em 1801, quando Charles Hatchett examinou um novo mineral, exposto no Museu Britânico de Londres. Este mineral era proveniente da América do Norte, de onde tinha sido enviado no início do século XVIII. Hatchett não conseguiu obter este novo elemento na forma pura, mesmo assim, anunciou a sua descoberta e chamou o elemento de Columbium, uma referência ao mineral a partir do qual este elemento tinha sido descoberto. Em 1844, Heinrich Rose, químico alemão, extraiu o metal de uma amostra de tântalo. Ele descartou o nome Columbium e deu ao novo elemento o nome de Nióbio em referência à Níobe, filha do rei Tântalo. Apenas em 1950 a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) viria a confirmar o nome de nióbio como o nome oficial desse elemento (2).

Segundo o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. Detém as maiores reservas deste minério, representando mais de 90% do total mundial. Estas reservas estão concentradas principalmente nos estados de Minas Gerais (75%), no município de Araxá; Amazonas (22%), no município de São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo; e Goiás (3%), nos municípios de Catalão e Ouidor (1,2).

As principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo provêm da columbita Fe-(NbO₃)₂, tantalita Fe-(Ta, Nb)₂O₆ e, principalmente, do pirocloro Ca-(NbO₃)₂, o qual representa a grande parte das reservas e recursos identificados (2).

O nióbio possui diversas aplicações, dentre as suas principais, pode-se citar a utilização como elemento de liga para conferir melhores propriedades nos aços. Por ser um dos metais que mais resistem à corrosão, é utilizado para a obtenção de superligas projetadas para atmosferas oxidantes, corrosivas, e sob altas temperaturas, sendo empregado na indústria do petróleo, fabricação de automóveis,

construção naval, construção civil, fabricação de reatores nucleares, entre outros. Este elemento também é utilizado como componente de lâmpadas de alta intensidade e em ligas de nióbio-titânio para implantes cirúrgicos (2).

Dentre outras aplicações do nióbio, destaca-se a sua utilização na forma de óxido, principalmente como pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Este é utilizado para a produção de capacitores cerâmicos, lentes ópticas, elementos estruturais resistentes ao calor e à abrasão, como também vem despertando interesse na área ambiental e energética (3,19,20,21).

Os principais óxidos formados pelo nióbio podem ser descritos como: monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) onde o nióbio apresenta estados de oxidação +II, +IV e +V, respectivamente. Entre estes, o Nb_2O_5 é o óxido mais estável, conhecido e estudado entre os óxidos reportados (22,23).

2.2 PROPRIEDADES DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um material cerâmico de grande interesse em diversos campos de pesquisa. Suas propriedades químicas e físicas tornam este material promissor em diversas aplicações tecnológicas, tais como catalisador em diversos tipos de reações (esterificação, hidrólise, condensação), sensor de gases, elemento semicondutor em células solares sensibilizadas por corantes, componentes eletrônicos e, sobretudo, como fotocatalisador. Esta última, permite a sua utilização em diferentes finalidades como a fotodegradação de poluentes e microrganismos presentes em sistemas de água ou ar, produção de hidrogênio molecular, entre outras (24,25,26).

O Nb_2O_5 apresenta propriedades semicondutoras do tipo n, onde possui duas regiões energéticas: uma de energia mais baixa (banda de valência) e outra de energia mais alta (banda de condução). Entre estas duas regiões, existe uma pequena descontinuidade de energia que, em algumas condições, os elétrons podem superá-la levando à formação de um par elétron/buraco (e^-/h^+). Essa descontinuidade de energia entre as duas bandas é definida como um intervalo de banda, em inglês (*band gap*), no qual, para o Nb_2O_5 , apresenta valores entre 3,0 e 3,4 eV, ou seja, neste caso é necessário aplicar uma energia igual ou maior a estes valores para promover a formação do par elétron/buraco (24,25).

O Nb_2O_5 apresenta um grande polimorfismo e, portanto, gera diferentes fases, defeitos e estruturas distintas, que influenciam diretamente nas propriedades e, por extensão, nas aplicações finais do material. A formação das diferentes fases e estruturas é dependente da

temperatura e do tempo do tratamento térmico, bem como, do material de partida, do método de síntese, dos níveis de impurezas e das interações com outros componentes (27,28).

A complexibilidade e as contradições em relação ao polimorfismo do Nb_2O_5 são antigas e ainda prevalecem nos dias atuais. Todavia, na literatura atual nem todas as fases cristalinas do Nb_2O_5 são bem conhecidas e estudadas. Sendo assim, neste trabalho a nomenclatura adotada foi adaptada da proposta por Brauer e posteriormente estendida por Schafer, onde alguns polimorfos foram classificados com base na temperatura obtida: TT, T, M e H (do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, significando baixo-baixo, baixo, médio e alto) e outros (B do alemão *Blätter*, que significa folhas/placas) nomeado devido à forma da estrutura (22).

Na Tabela 1 estão representadas as principais fases e as estruturas equivalentes do Nb_2O_5 em função da temperatura de calcinação.

Tabela 1: Fases e estruturas cristalinas do Nb_2O_5 formadas a partir de diferentes temperaturas de calcinação.

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Fase formada	Estrutura
~500	TT	Pseudo-hexagonal
~600	T	Ortorrômbica
~800	B	Monoclínica
~800	M	Tetragonal
~1000	H	Monoclínica

Fonte: (22,23), adaptado pelo Autor (2017).

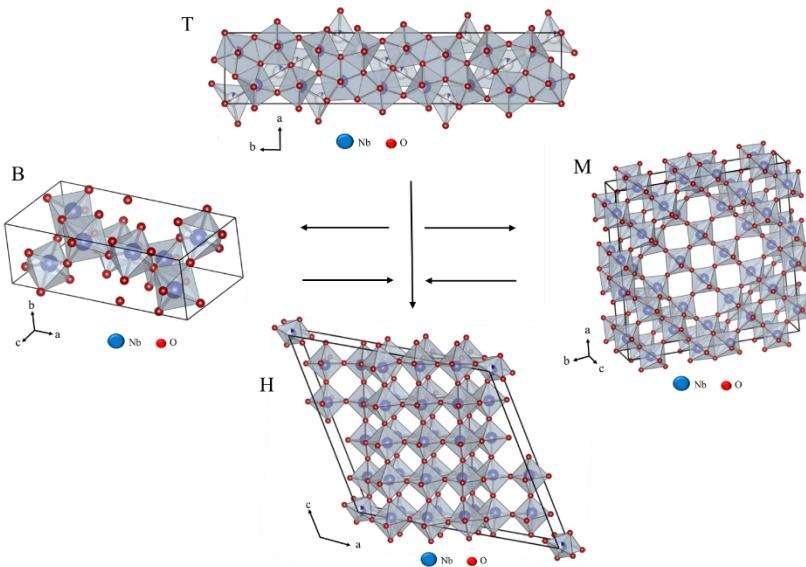
Em baixas temperaturas de tratamento térmico tradicional por calcinação (100 a 400 °C), o Nb_2O_5 geralmente encontra-se no estado amorfo, como também, pode formar ácido nióbio (HNbO_3) dependendo do método de síntese. A temperaturas mais elevadas entre 400 e 600 °C sofre modificações em sua estrutura, podendo originar uma fase cristalina denominada TT- Nb_2O_5 . Esta fase apresenta estrutura pseudo-hexagonal constituída por octaedros distorcidos e bipirâmides pentagonais. Nas mesmas condições de temperatura, também pode ser observada a formação e/ou transformação da fase T- Nb_2O_5 , a qual é constituída por uma célula unitária ortorrômbica onde cada átomo de Nb compartilha seis ou sete átomos de oxigênio, formando octaedros destorcidos ou bipirâmides pentagonais (23). Esta fase pode ser obtida de forma direta (amorfa para T- Nb_2O_5) ou pela transformação da fase TT em T- Nb_2O_5 .

A principal diferença entre estas duas fases está relacionada com a fase TT. Esta é considerada uma forma metaestável e menos cristalina que a fase T, sendo apenas estabilizada na presença de OH^- , Cl^- ou vacâncias (estes presentes como impurezas) (22).

As fases $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ apresentam estruturas semelhantes (formadas quando calcinadas em $\sim 800^\circ\text{C}$). A fase B é estabilizada em menor temperatura formando uma estrutura de fitas do tipo rutilo compartilhando os octaedros de NbO_6 pelas arestas, enquanto a fase M é uma fase intermediária da fase H, porém de menor cristalinidade. A fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ é formada em altas temperaturas (1000°C), apresentando uma estrutura monoclinica. Esta fase é termodinamicamente mais estável, enquanto a fase TT é a menos estável (10,22,23).

Uma representação das diferentes estruturas dos principais polimorfos do Nb_2O_5 pode ser observada na Figura 1.

Figura 1: Esquema mostrando as estruturas dos principais polimorfos do Nb_2O_5 .



Fonte: (22), adaptado pelo Autor (2017).

É pela riqueza estrutural do Nb_2O_5 que se caracteriza a origem das diferentes propriedades físicas e químicas, magnéticas e elétricas. A acidez superficial e as propriedades fotocatalíticas também estão ligadas a estas estruturas e seus defeitos intrínsecos (4).

Nas fases e estruturas citadas, a utilização de Nb_2O_5 nanoestruturado com elevada área superficial e morfologia controlada apresentam-se como pontos consideráveis para uma maior atividade fotocatalítica desse semiconductor, podendo gerar atividade única e maior seletividade para as reações químicas.

2.3 PROPRIEDADES DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

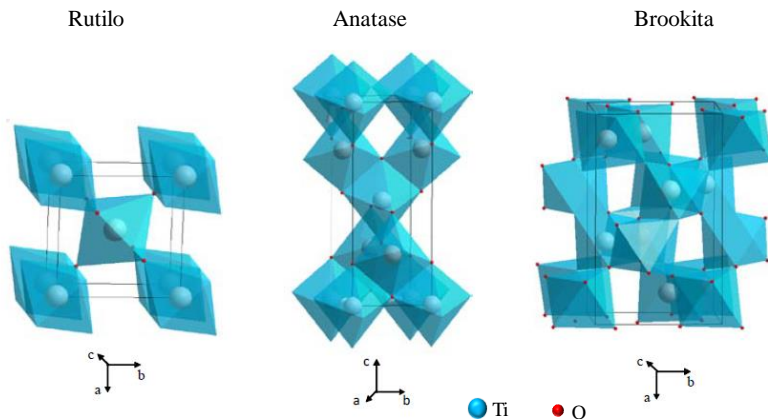
O dióxido de titânio (TiO_2) é um material cerâmico de grande interesse devido ao seu excelente conjunto de propriedades químicas, físicas, ópticas e eletrônicas que o tornam, referência em diversas aplicações tecnológicas incluindo um grande número de aplicações como tratamento de ar e água (29,30), autolimpeza (31), eletrônica (32), células solares (33,34,35).

O TiO_2 apresenta propriedades semicondutoras de tipo n com um *band gap* de 3,0 a 3,2 eV para rutilo e anatase, respectivamente, ou seja, tem uma banda ocupada banda de valência e uma banda de condução vazia e uma pequena separação entre elas que, quando excitada com energias maiores ou iguais ao *band gap* (o mesmo que comprimento de onda de ~380 nm), permite o salto de elétrons a partir da primeira para a segunda banda gerando um par elétron/buraco (36,37).

O óxido de titânio (IV) apresenta três principais fases cristalinas: anatase com estrutura tipo tetragonal, brookita com estrutura romboédrica e rutilo com estrutura tetragonal. A formação dessas fases é dependente, principalmente, pelo tamanho do cristal, o qual é influenciado diretamente pela temperatura e do tempo do tratamento térmico, bem como da superfície específica, dos níveis de impurezas e das interações com outros componentes. As fases anatase e brookita são termodinamicamente estáveis à nível nanoestrutural, enquanto que a fase rutilo é mais estável a temperaturas mais elevadas. Geralmente, à temperaturas mais baixas de tratamento térmico, a fase anatase é encontrada. No entanto, em alguns casos, a fase brookita também está presente. À temperaturas de tratamento térmicas mais altas é possível observar a transformação de fases anatase-rutilo ou anatase-brookita-rutilo (38).

As estruturas das fases anatase e rutilo são semelhantes e podem ser descritas como cadeias de octaedros de TiO_6 onde o Ti^{4+} está no centro do octaedro e os O^{2-} nos vértices. No entanto, o grau de distorção ortorrômbica da fase anatase é maior do que a distorção encontrada na fase rutilo. Uma representação da estrutura dos diferentes polimorfos pode ser observada na Figura 2.

Figura 2: Esquema mostrando as estruturas dos polimorfos de TiO_2 .

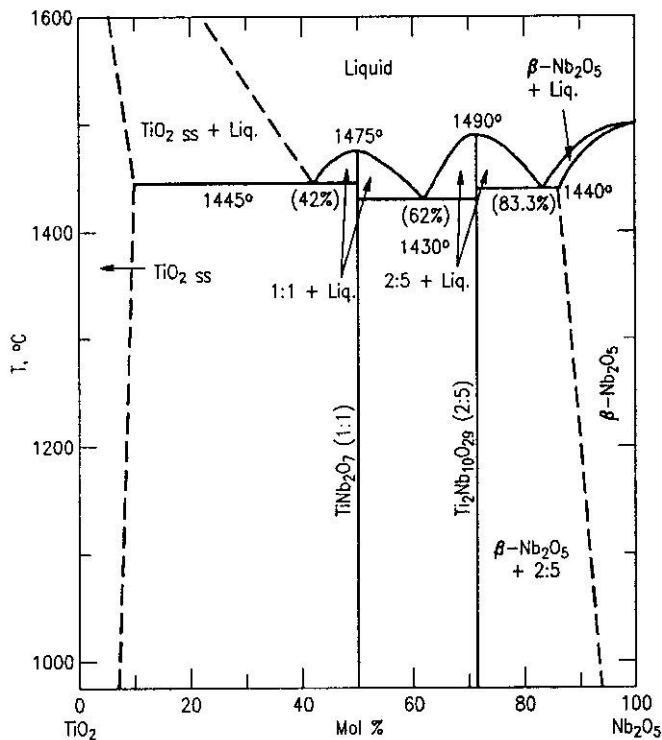


Fonte: (38), adaptado pelo Autor (2017).

Em grande parte dos estudos voltados para fotocatalise, o TiO_2 é utilizado na forma anatase. Esta fase apresenta elevada atividade fotocatalítica decorrente da sua menor taxa de recombinação eletrônica entre os pares de elétrons/lacuna, comparada com outras fases, como também apresenta elevada área superficial, grande afinidade na absorção de compostos orgânicos. Estes, entre outros fatores, contribuem para que o TiO_2 anatase seja mais fotoativa (37).

Recentemente, estudos envolvendo a utilização de ambos os óxidos (Nb_2O_5 e TiO_2) estão demonstrando que os materiais obtidos apresentam propriedades únicas e distintas dos óxidos puros. No caso, óxido misto de nióbio e titânio, mais especificamente a fase (TiNb_2O_7), vem recebendo destaque como um novo material para anodo em baterias recarregáveis de íons de lítio (para sistemas de armazenamento de energia de longa duração). A capacidade teórica ($\sim 387 \text{ mAhg}^{-1}$) é maior do que os óxidos de Li-titânio comerciais baseados em $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (175 mAhg^{-1}) que é um dos materiais de anodo mais estudado nos dias atuais. No entanto, a maioria dos estudos utiliza este material (TiNb_2O_7), geralmente, na forma de pós com partículas micrométrica, obtido por simples calcinação de óxidos comerciais a altas temperaturas (41,42). Além disso, poucos estudos referentes à síntese e potencial fotocatalítico deste material, são encontrados na literatura. Na Figura 3, é possível observar pelo diagrama de fases, as interações entre os dois óxidos com diferentes relações molares a diferentes temperaturas.

Figura 3: Diagrama de fases do sistema $\text{TiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: (43,44)

2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é utilizada em uma grande variedade de aplicações, incluindo superfícies de autolimpeza, produção de hidrogênio e em sistemas de purificação de água e ar.

Para sistemas de purificação de água e ar, o processo de fotocatalise possibilita que os compostos não apenas sejam transferidos de fases, mas caracterizam-se por transformá-los em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior) através de reações de oxirredução que envolvem espécies transitórias redutoras e oxidantes, principalmente radicais hidroxilas. Estes radicais apresentam um potencial de oxidação de 2,8 V e são caracterizados como espécies altamente oxidantes, de vida curta que possibilitam a

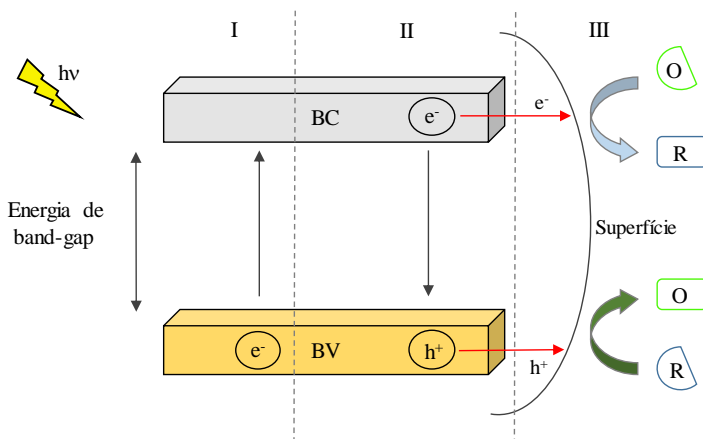
transformação de um grande número de contaminantes tóxicos em tempos relativamente curtos (15,45).

O processo de fotocatalise heterogênea baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico que absorve energia do fóton maior ou igual à energia do *band gap* (quantidade mínima de energia necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia) provocando uma transição eletrônica, desde a banda de valência (BV) preenchida até a banda de condução (BC) vazia, conduzindo a geração de um par elétron/buraco (e^-/h^+), que ao migrar até a superfície do fotocatalisador podem levar à formação de sítios oxidantes e redutores, que poderão reagir como compostos orgânicos e degradá-los até CO_2 e H_2O (46,47).

A diferença de potenciais gerada entre as bandas é suficientemente positiva para gerar radicais hidroxilas, a partir da reação das lacunas da banda de valência do semicondutor com íons hidróxido ligados à superfície ou com moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Os pares elétron/buraco (e^-/h^+) podem se recombinar liberando a energia na forma de calor ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando sequência às reações redox. A eficiência dos processos de oxirredução está relacionada aos processos de migração e recombinação do par e^-/h^+ , pois quanto menor é a recombinação maior é a eficiência do semicondutor no processo fotocatalítico. Tal situação pode ser favorecida pela dopagem de doadores ou receptores de elétrons ao fotocatalisador (17,45).

Um mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor é mostrado na Figura 4. As principais etapas são divididas em: I) Absorção da luz que provoca a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC); II) Formação de um par elétron/buraco (e^-/h^+) e possibilidade de recombinação do mesmo; III) Migração do par e^-/h^+ para a superfície, onde pode participar de reações oxirredução. “O” representa a forma oxidada e “R” a forma reduzida.

Figura 4: Esquema mostrando o mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor em processos fotocatalíticos.



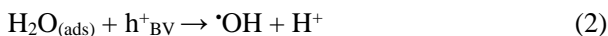
Fonte: (38), adaptado pelo autor (2017)

As reações hipotéticas que podem ocorrer na superfície do semicondutor fotoativado são apresentadas a seguir (15,48).

a) Fotoativação da partícula de semicondutor:



b) Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



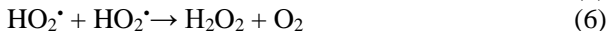
c) Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- na superfície da partícula de TiO_2 :



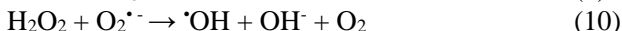
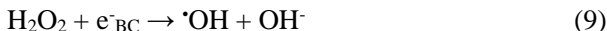
d) Formação do íon radical superóxido pela presença do oxigênio:



e) Formação de peróxido de hidrogênio:



f) Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



A literatura reporta diversos estudos sobre uma grande quantidade de fotocatalisadores (TiO_2 , ZnO , WO_3 , V_2O_5), tal como pós a granel ou suportados como filmes finos sobre vários tipos de substratos. Entre estes fotocatalisadores, o TiO_2 vem sendo amplamente estudado como um dos principais fotocatalisadores devido a sua elevada atividade fotocatalítica, baixa toxicidade, elevada área superficial e fácil produção. Entretanto, apesar das suas várias vantagens como fotocatalisador, existem problemas quando se pensa na utilização em larga escala como: a pequena quantidade de fótons absorvidos na região do visível, com a conseqüente necessidade de se irradiar com luz UV; a alta taxa de recombinação para os pares de e^-/h^+ fotoproduzidos; e a dificuldade para melhorar significativamente as atuações de carga ou dopagem com espécies secundárias que frequentemente trabalham como centros de recombinação (14,49).

Como alternativa, novas pesquisas buscam melhorar ou modificar algumas propriedades morfológicas, eletrônicas e estruturais do TiO_2 , a fim de aumentar a região de absorção para a gama do visível, aumentar sua foto-eficiência, diminuir a recombinação e^-/h^+ , bem como, vem auxiliando para a pesquisa e o desenvolvimento de novos fotocatalisadores (14,50,51).

Pelas suas promissoras atividades fotocatalíticas, semicondutores à base de óxidos de nióbio têm atraído grande interesse em diversas pesquisas de investigação científica. Em geral os pentacloretos, alcóxidos e os oxalatos de nióbio são os principais precursores para a preparação de óxidos de nióbio. Entre os óxidos, o Nb_2O_5 se destaca como promissor fotocatalisador por apresentar características de elevada seletividade, elevada superfície específica e elevada atividade fotocatalítica após diversos ciclos de reação (4,16).

Prado et al. (13) verificaram a utilização de Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores na degradação do corante índigo de carmina em meio aquoso. Observaram que o TiO_2 e ZnO apresentaram maior eficiência que Nb_2O_5 . Entretanto, observaram que após 10 ciclos de reações o TiO_2 e ZnO apresentam uma perda significativa da sua atividade fotocatalítica, enquanto que o Nb_2O_5 mostrou uma atividade de 85% no processo de fotodegradação.

Lopes et al. (19) avaliaram a eficiência fotocatalítica das nanopartículas de Nb_2O_5 pela degradação da Rodamina B (RhB) sob radiação UV e visível. Verificaram que a constante da taxa de fotodegradação RhB na reação catalisada pelo Nb_2O_5 foi cerca de 5 vezes maior do que a taxa observada para RhB por fotólise direta, e cerca de 2 vezes maior do que a fotodegradação da RhB catalisada por TiO_2 .

Qi et al. (52) sintetizaram pela rota sol-gel e electrospinning nanofibras de Nb_2O_5 , avaliando a atividade fotocatalítica das nanofibras obtidas em função da degradação do alaranjado de metila. Verificaram que após a calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$ as nanofibras apresentaram-se nas fases hexagonais e ortorrômbica, respectivamente. Determinando os valores do *band-gap* das duas fases obtidas, observaram que a fase hexagonal apresenta valores de 3,37 eV, enquanto que a fase ortorrômbica apresentou valores de 3,22 eV. Durante o processo fotocatalítico observaram que as nanofibras de Nb_2O_5 com fase hexagonal apresentaram ~25% maior eficiência comparada com a fase ortorrômbica. Os autores concluíram que as razões para a maior eficiência de degradação da fase hexagonal podem ser atribuídas à propriedade de oxidação mais forte, maior absorção de luz UV, maior área de superfície e a menor taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ .

O Nb_2O_5 apresenta propriedades fotocatalíticas na forma ativa (Nb_2O_5 puro), como também pode auxiliar no tempo de vida e no aumento da eficiência de outros fotocatalisadores quando adicionado em pequenas quantidades (4).

Considerando que uma das principais limitações dos semicondutores em processos fotocatalíticos está aliada à rápida recombinação dos portadores de carga e com o objetivo de tentar contornar este problema, recentemente Yan et al. (53) realizaram estudos da síntese de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Verificaram, pela análise de difração de raio X apenas picos referentes a TiO_2 (rutilo). Conforme os autores, os picos de Nb_2O_5 não são observados devido à alta dispersão de espécies de nióbio no estado amorfo. No entanto, foi observado que a heterojunção dos materiais apresentou atividade fotocatalítica superior à do TiO_2 (rutilo) e Nb_2O_5 puros.

Nessa mesma linha de pesquisa, Lima et al. (54) demonstraram em seu trabalho a obtenção de heterojunção $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ dopada com nitrogênio com uma fase predominantemente amorfa com pequenos picos cristalinos referente a fases TT- Nb_2O_5 e TiO_2 anatase, após um tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$. O material preparado apresentou atividade fotocatalítica promissora na degradação de benzeno e tolueno.

Como observado, alguns estudos têm sido propostos para melhorar as propriedades físicas e químicas e ópticas de ambos os óxidos (TiO_2 e Nb_2O_5) puros, bem como na forma de óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$), a fim de melhorar a sua eficiência de aplicação. Tendo em conta que a fotocatalise é um fenômeno de superfície fortemente dependente da área de superfície do catalisador e dos grupos adsorvidos na superfície, o desenvolvimento de métodos de sínteses simples e ambientalmente amigáveis para a preparação de nanomateriais é importante para ampliar e melhorar suas aplicações.

Neste contexto, a otimização e desenvolvimento de novos processos de síntese para a obtenção de pós nanométricos de Nb_2O_5 com morfologia, estrutura e cristalinidade controladas, bem como a preparação e o estudo da influência das fases dos óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) formadas em relação ao potencial fotocatalítico destes materiais, receberam destaque neste trabalho.

2.5 MÉTODOS DE SÍNTESES

Nos últimos anos, inúmeras pesquisas direcionaram esforços no desenvolvimento de métodos de sínteses eficientes para a obtenção de nanomateriais com tamanho, morfologia e estruturas controladas, fatores determinantes na eficiência e aplicabilidade destes materiais. Neste contexto, esta revisão apresenta alguns dos principais métodos utilizados para a obtenção de materiais à base de Nb_2O_5 .

2.5.1 Método sol-gel

O termo “sol-gel” compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo “sol” que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas “gel”. Na literatura, essa definição aplica-se a diversos métodos, porém, é frequentemente associada ao processo hidrolítico, quando ocorre uma reação de um precursor anidro em meio aquoso (55,56).

Basicamente, o método sol-gel consiste na formação de uma rede tridimensional formada por cadeias macromoleculares interligadas por

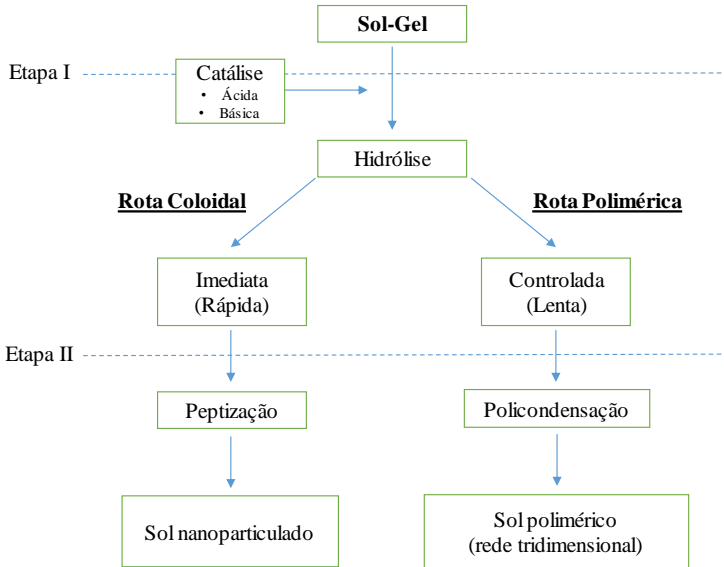
meio de reações químicas de hidrólise e condensação que ocorrem no sistema. A passagem do estado sol para o estado gel é acompanhada por significativas mudanças nas propriedades físicas e químicas do sistema. Quando o sistema se encontra no estado sol, apresenta comportamento característico de um líquido; quando passa para o estado gel, apresenta propriedades características de um semisólido (56,57).

Um sol pode ser definido como uma dispersão coloidal, no qual o meio de dispersão é um líquido. Este pode ser classificado como uma suspensão coloidal cuja fase contínua é um líquido e a fase dispersa é composta de partículas sólidas, ou uma solução coloidal, em que moléculas grandes como os polímeros formam solução com a fase líquida. Em ambos os casos, os sistemas devem apresentar um ou mais componentes com pelo menos uma das suas dimensões dentro do intervalo de 1nm a 1 μ m. Neste sistema as forças gravitacionais são consideradas desprezíveis e as interações são dominadas por forças de atração de van der Waals e cargas elétricas de superfície (58,59).

Um gel pode ser caracterizado como uma substância que contém uma rede sólida contínua contendo uma fase líquida independente. Esta rede é o resultado da desestabilização de uma suspensão coloidal que pode ocorrer devido à redução da dupla camada que envolve as partículas, remoção de barreiras estéricas ou pelo resultado de cruzamentos de aglomerados poliméricos. Quando a fase líquida é removida por meio de secagem à pressão atmosférica, o gel úmido converte-se em um xerogel, e, quando a fase líquida é removida acima de uma pressão crítica, converte-se em um aerogel (58,59).

Em um sistema sol-gel, o processo de hidrólise pode ocorrer de duas maneiras distintas: por via polimérica ou coloidal (Figura 5). A hidrólise polimérica é realizada de uma forma controlada e lenta, geralmente em meio orgânico e em pequenas quantidades de água, favorecendo, com isso, o processo de condensação e, subsequentemente, a formação de redes tridimensionais, formadas por cadeias macromoleculares interligadas de metal-oxigênio-metal. Na hidrólise coloidal, a síntese é realizada em excesso de água para minimizar o processo de condensação e favorecer que o processo de hidrólise ocorra de forma rápida e completa, levando à formação de grandes aglomerados de nanopartículas que, posteriormente, pelo processo de peptização, irão se romper formando um sol estável de nanopartículas (38).

Figura 5: Esquema referente às principais rotas de síntese sol-gel: coloidal e polimérica.



Fonte: (38), adaptado pelo autor (2017)

O Processo de peptização pode ser descrito como o processo pelo qual um sistema de aglomerados de partículas ou nanopartículas volta ao seu estado disperso. Esse processo gera no sistema uma estabilidade inicialmente inexistente que é determinada pelas forças superficiais das partículas. As principais forças atuantes em um sistema sol-gel coloidal são as forças eletrostáticas, criadas a partir de cargas positivas ou negativas na superfície das partículas que proporcionam uma repulsão eletrostática. Essas forças são dependentes do pH, o qual é o principal responsável do processo de peptização (36,58).

O tamanho final das partículas e o tempo necessário para concluir o processo de peptização são determinados e influenciados por diferentes parâmetros como o pH, temperatura de síntese, concentração de sólidos, presença de impurezas, relação molar H^+ :precursor, entre outros (27,58).

O método sol-gel tem um longo histórico na produção de nanopartículas de óxido de área de superfície elevada. Os precursores usualmente empregados são alcóxidos de metais, sais inorgânicos, acetatos, lactatos e oxalatos, entre outros. O processo permite a obtenção de produtos com alta pureza com boa homogeneidade e, em geral, leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso, é

necessária uma etapa de cristalização por calcinação ou por tratamentos hidrotérmicos (3).

Quando comparado a outros processos de sínteses, o processo sol-gel necessita de menor quantidade de equipamentos e em alguns casos, menor energia. Entretanto, seu destaque deve-se à versatilidade no controle das variáveis envolvidas na síntese, conforme pode ser verificado na Tabela 2

Tabela 2: Principais etapas, seus objetivos e variáveis envolvidas no processo sol-gel.

Etapa	Objetivo	Variáveis
Hidrólise + Peptização ou Policondensação	Formar o sol coloidal ou gel polimérico	Tipo de precursor, tipo de solvente, pH, concentração do precursor, temperatura e agitação.
Envelhecimento	Permitir que o gel sofra mudanças nas propriedades	Tempo, temperatura, composição do líquido nos poros, ambiente.
Secagem	Remover a fase líquida (obtenção do xerogel/aerogel)	Método de secagem (evaporação, condições supercríticas, temperatura, taxa de aquecimento, pressão, tempo).
Calcinação	Cristalizar	Temperatura, taxa de aquecimento e tempo.

Fonte: (55,60), adaptado pelo Autor (2017)

O método sol-gel é usado na preparação de pós cerâmicos, peças cerâmicas densas ou porosas, recobrimentos, compósitos, entre outros. Este facilita o controle estequiométrico, controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, os quais são fatores que influenciam nas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas e fotocatalíticas do produto final (28).

Ristic et al. (57) preparam pós de Nb_2O_5 pelo método de sol-gel utilizando como precursor de nióbio $Nb(OC_2H_5)_5$. Este foi dissolvido em etanol e rapidamente hidrolisado pela adição de uma solução concentrada de hidróxido de amônio (NH_4OH), ou pela hidrólise lenta por meio de

uma pequena quantidade de H₂O. Assim, os tamanhos das partículas foram controlados entre 25 e 30 nm.

Zhou et al. (61) reportaram a síntese de nanopartículas de Nb₂O₅ pela decomposição de ácido nióbbico (HNbO₃) utilizando uma reação de precipitação em HF e amoníaco em solução aquosa. Em concentração mais baixa, descobriram que as nanopartículas de Nb₂O₅ apresentam tamanhos compreendidos entre 30-50 nm.

Zhang et al. (62) sintetizaram Bi₃NbO₇ pelo método de sol-gel, obtendo um material com tamanho de partícula cerca de 20-40 nm e com uma *band-gap* estimado em cerca de 2,43-2,59 eV. As nanopartículas preparadas exibiram elevada atividade fotocatalítica na decomposição do ácido L vermelho em água e na degradação de acetona em ar, sob a irradiação de luz visível.

Mohammadi et al. (63) prepararam óxido de nióbio dopado com óxido de índio usando InCl₃, e NbCl₅ anidro como materiais precursores. O estudo revelou propriedades ópticas e eléctricas do material, como a resistividade eléctrica de 119,4 10⁻³ Ω cm, uma transmitância óptica média de 85% na região do visível e com um *band gap* de 3,37 eV.

Wu et al. (64), sugeriram uma nova abordagem para a preparação de microcristais de ZnNb₂O₆. Um composto de nióbio-peroxo-citrato solúvel em água foi sintetizado pela utilização de Nb₂O₅ como um precursor. Os resultados indicaram que ZnNb₂O₆ pode ser obtido numa gama de temperatura de 750-950 °C. A borda de absorção de ZnNb₂O₆ localizada a cerca de 305 nm, o que corresponde a um intervalo de banda de 4.06 eV. As amostras preparadas foram utilizadas para a degradação de alaranjado de metila com irradiação de luz UV ($\lambda = 254$ nm).

O método sol-gel contribui de forma eficiente para a síntese de novos materiais, como também tem contribuído de forma significativa para a fabricação e processamento de diferentes materiais, como filmes finos, cerâmica densa e em alguns casos, obter nanoestruturas complexas, tais como os aerogéis.

Um escasso número de informações sobre a obtenção de Nb₂O₅ pelo método sol-gel coloidal é encontrado na literatura. Neste contexto, e pela versatilidade no controle das variáveis do método, este trabalho esta relacionado ao desenvolvimento e avaliação de uma nova rota de síntese para a obtenção de Nb₂O₅ nanoparticulado via sol-gel coloidal.

2.5.2 Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos também conhecido como *método Pechini* é uma variante do processo sol-gel, no qual a reação leva à formação de uma resina polimérica, que após calcinação ou outro método de eliminação do material orgânico, forma o óxido de interesse (28).

Este método tem sido bastante investigado para a síntese de nanopartículas, como um processo alternativo e promissor para a obtenção de pós nanométricos, com alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de equipamentos sofisticados para sua realização.

O método consiste, primeiramente, na formação de um complexo pela mistura de um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico) com cátions dissolvidos em uma solução aquosa. Esse é misturado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo aquecido a baixas temperaturas $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de uma solução geralmente transparente. Um novo aquecimento a temperaturas mais elevadas entre 180 e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ gera uma reação de condensação que, ao passar do tempo, com o aquecimento constante resulta em uma polimerização, sendo a maior parte do excesso de água removida, gerando um aglomerado polimérico, que pode ser dissolvido em água, dependendo da relação estequiométrica dos reagentes. Após é utilizado um novo tratamento térmico em temperaturas mais elevadas na faixa de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a liberação da matéria orgânica e a formação de cristalitos devidamente ordenados (10,28,60).

Uma das principais desvantagens deste método é o fato de que o aquecimento necessário para liberação da matéria orgânica pode ocasionar o crescimento de cristais. Entretanto, com um controle da relação metal-orgânicos este parâmetro pode ser satisfatoriamente controlado.

Graça et al. (10) reportaram em seu trabalho a obtenção de Nb_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos, utilizando como precursor pentacloreto de nióbio (NbCl_5). Com tratamento térmico abaixo de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ obteve pó amorfo, e com temperaturas mais elevadas permitiu a formação de Nb_2O_5 com a estrutura ortorrômbica e monoclínica. Realizaram medições elétricas e verificaram que a amostra com estrutura monoclínica, tratada termicamente a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, exibe a menor energia de ativação ($E_{\text{um (cc)}} = 39,56\text{ kJ/mol}$) e uma maior condutividade ($1,49 \times 10^4\text{ S/ma}$), observando a maior constante dielétrica nas amostras tratadas termicamente a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, que apresenta Nb_2O_5 com as fases ortorrômbica e monoclínica.

2.5.3 Método hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas

Uma alternativa para a cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas é o uso de condições hidrotermais. O processo hidrotérmico consiste no tratamento com pressões elevadas, que permite que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas mais altas que a do seu ponto de ebulição. Desta forma, este tem sido apresentado como um método que pode aumentar significativamente a solubilidade do precursor, principalmente quando ainda amorfo. A cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação (28,60).

Segundo Byrappa et al. (65), o método hidrotérmico pode ser definido como qualquer reação química heterogênea ou homogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e em pressão superior a 1 atm, em um sistema fechado.

O método hidrotérmico convencional vem sendo muito utilizado para a síntese de óxidos, especialmente na obtenção de materiais nanoestruturados. Este método é considerado uma das técnicas mais convincentes e práticas, pois não necessita de condições severas de preparação e, sobretudo, fornece um controle sobre a homogeneidade tamanho de partícula, morfologia e fase cristalina dos produtos resultantes. No entanto, pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas (28,60).

As reações químicas nesse método tardam aproximadamente 12 a 48 h, levando à nucleação e crescimento de partículas homogêneas. A concentração do precursor na rota hidrotermal apresenta um papel importante na formação da fase e da morfologia do material a ser obtido. Isto porque a concentração é um fator chave na cinética reacional, influenciando na mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos (65).

Desta forma, alguns trabalhos reportaram a síntese de Nb_2O_5 e niobatos pelo tratamento hidrotermal, sob diferentes condições de processamento. Wang et al. (66) utilizaram a rota hidrotérmica para a obtenção de KNbO_3 dopado com nitrogênio. Obtiveram uma diminuição no intervalo de banda de 3,13 para 2,76 eV com resultado da N-dopagem, sendo que a área da superfície também aumentou significativamente. Os resultados mostram que a atividade fotocatalítica de N-dopado KNbO_3 é

significativamente mais elevada do que a de KNbO_3 puro e TiO_2 (P25 da Degussa), sob a irradiação de luz visível.

Chen et al. (67) prepararam carbeto de nióbio (NbC) por meio de uma via de $550\text{ }^\circ\text{C}$ a 8 h, utilizando pós metálicos de magnésio, pentóxido de nióbio, e acetato de potássio como materiais de partida. Obtiveram NbC cúbico com tamanho de partícula cerca de 70 nm e área superficial de $29,3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Os pós cúbicos de NbC apresentaram atividade fotocatalítica na degradação da Rodamina B com lâmpada de mercúrio de 300 W como fonte de irradiação.

Trabalhos recentes reportam a obtenção de óxidos com áreas superficiais controladas pelo método de oxidação por peróxido, em conjunto com um meio de tratamento hidrotérmico. Esse método, é uma alternativa promissora para obtenção de nanomateriais em condições suaves e em baixas temperaturas ($100\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$). Essas condições não eliminam os grupos hidroxilas da superfície, o que resulta em um material com elevada área superficial e, conseqüentemente, maior número de sítios ácidos (19).

Apesar das inúmeras vantagens do método hidrotermal convencional para a síntese de nanomateriais, esse método necessita de longos tempos de reação levando a processos demorados e com elevado gasto energético. Neste contexto, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas vem recebendo grande atenção devido às suas vantagens de fornecer uma taxa de síntese mais elevada, resultando em um aquecimento superior ao tradicional em tempos muito menores, reduzindo o tempo de reação da síntese de dias para horas ou até minutos. Este método mostra vantagens que incluem microestrutura e propriedades únicas, melhor rendimento do produto, economia de energia, redução nos custos de fabricação e versatilidade para a síntese de novos materiais em relação aos métodos convencionais, conduzindo assim a um avanço importante para a síntese em grande escala de nanomateriais (68,69,70).

Por definição, as micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências entre 0,3 e 300 GHz. Uma das principais características das micro-ondas é a sua capacidade de aquecer rapidamente os materiais com base nas interações das moléculas com o campo eletromagnético. Esse aquecimento, ao contrário do convencional, ocorre a partir do núcleo, ou seja, a medida que as micro-ondas penetram, o calor é gerado de dentro para fora, levando a um aquecimento mais rápido e uniforme. Contudo, este aquecimento é dependente da resposta do material ao campo elétrico e magnético gerado pelas micro-ondas, ou seja, a capacidade dos materiais absorverem e transformarem a energia eletromagnética em calor. As principais propriedades que medem a resposta de um material a

um campo elétrico é a constante dielétrica e a perda dielétrica. A primeira, determina a capacidade do material para armazenar a energia elétrica, isto é, a capacidade de polarização das moléculas pelo campo elétrico; e a segunda, determina a capacidade do material em converter a energia elétrica em calor (68,71).

Considerando que o componente elétrico de um campo eletromagnético causa aquecimento por dois mecanismos principais: polarização dipolar e condução iônica, a irradiação de materiais em frequências eletromagnéticas de 0,3 a 300 GHz resultará em um alinhamento dos dipolos ou íons no campo elétrico aplicado que, conforme a oscilação desse campo, induz ao realinhamento dos dipolos ou íons com o campo alterado, levando a um processo onde a energia é perdida na forma de calor por fricção molecular e perda dielétrica. Assim, se uma ou mais espécies do meio reacional tiverem um dipolo permanente, o aquecimento dielétrico por micro-ondas é possível. Por isso, meios reacionais polares (água, álcool, entre outros) tendem a apresentar efeitos (aquecimento do meio) pela ação das micro-ondas (69,71).

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas começa com o processo de aquecimento rápido e homogêneo, que é conseguido por aquecimento dielétrico pelas micro-ondas, onde a energia de micro-ondas é transmitida diretamente ao material (se este absorve micro-ondas) e ou ao meio (H_2O) por meio de interações moleculares com o campo eletromagnético, gerando vibrações moleculares. Estas por se alinharem e se realinharem com o campo oscilante ocasionam, em alguns casos, choques efetivos entre as partículas, levando à formação de nanopartículas uniformes e homogêneas (68,69,71,72).

Os materiais podem ser divididos em três principais categorias: refletores (materiais que não são efetivamente aquecidos pelas micro-ondas), transparentes (as micro-ondas podem penetrar pelo material sem perdas ou geração de calor) e absorventes (materiais que absorvem a energia das micro-ondas) (71).

Poucos são os relatos encontrados na literatura sobre o estudo e a obtenção de Nb_2O_5 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Sendo que este método apresenta inúmeras vantagens, principalmente por diminuir o tempo de síntese de dias para horas ou minutos, o trabalho propôs sintetizar via micro-ondas nanopartículas de Nb_2O_5 e comparar diretamente com os materiais obtidos pelo método sol gel-coloidal.

2.5.4 Comparação entre os principais métodos de síntese

De uma forma geral, a Tabela 3 apresenta relatos da literatura para a obtenção do Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ por diferentes métodos de síntese, bem como, as características e aplicações dos materiais obtidos.

Tabela 3: Características e aplicações do Nb₂O₅ e óxidos mistos de Nb₂O₅:TiO₂ preparados por diferentes métodos de síntese.

Referência/ Método Síntese	Produto	Band gap (eV)	Tamanho partícula (nm) / BET (m² g⁻¹)	T °C / Fase	Propriedades/ Aplicação
(10) Pechini	Nb ₂ O ₅	-	50 nm	600 / Amorfo 800 / Ortorrômica	Propriedades dielétricas
(11) Sol-gel	Nb ₂ O ₅	2,25 - 2,38	65 - 13 m ² g ⁻¹	480 / TT 580 / T	Fotocatálise (degradação de verde de anilina)
(73) Sol-gel	Nb ₂ O ₅	3,22	15-20 nm / 97 m ² g ⁻¹	500 / Ortorrômica	-
(26) Sol-gel modificado	CdS@Nb ₂ O ₅	2,47 a 3,9	109-131 m ² g ⁻¹	110 / Amorfo	Fotocatálise (degradação de azul metileno)
(19) Peroxido oxidante/ hidrotermal	Nb ₂ O ₅	2,93 a 3,12	30 a 40 nm / 129-199 m ² g ⁻¹	175 (12 h) / Ortorrômica	Fotocatálise (degradação de rodamina B e atrazina)
(74) Hidrotermal	Nb ₂ O ₅ -grafeno nanoesferas	-	250 nm	180 (24 h) + 600 (5 h) / Ortorrômica	Materiais para ânodo em baterias íons-lítio
(75) Hidrotermal	Nb ₂ O ₅ /ZnO	3,11 - 3,24	11 m ² g ⁻¹	400 / Monoclínica- Hexagonal	Fotocatálise (degradação de fenol)

(76) Hidrotermal	Nb ₂ O ₅ -grafeno	3,18	-	120 (3 h) / Ortorrômica	Células solares DSSC
(21) Hidrotermal	CdS/Nb ₂ O ₅ /N- dopado-grafeno	2,0 a 3,4	-	180 (38 h) + 600 (5 h) / Ortorrômica	Fotocatálise (evolução de hidrogênio)
(77) Solvotermal por micro-ondas	Nb ₂ O ₅	-	9,3 m ² g ⁻¹	800 (1 h) / Ortorrômica	Supercapacitores
(54) Sol Gel	TiO ₂ :Nb ₂ O ₅ N-dopado	2,78	57,7 m ² g ⁻¹	500 / Amorfo + TT Nb ₂ O ₅ TiO ₂ anatase	Fotocatálise (Degradação tolueno/benzeno)
(53) Sol gel modificado	TiO ₂ :Nb ₂ O ₅	3,05 a 3,35	30 nm	450 (4 h) / TiO ₂ Rutilo Nb ₂ O ₅ Amorfo	Fotocatálise (Oxidação feniletanol)
(41) Reação em estado sólido	TiNb ₂ O ₇	2,92	-	1350 (24 h) / Monoclínica	Materiais para ânodo em baterias íons-lítio
(78) Sol gel	TiNb ₂ O ₇	-	-	1000 (2 h) / Monoclínica	Supercapacitores
(40) Hidrotermal	TiNb ₂ O ₇	-	23,4 m ² g ⁻¹	800 (5 h) Monoclínica	Materiais para ânodo em baterias íons-lítio

Fonte: Autor (2017)

De uma forma simplificada, percebe-se a partir da análise da Tabela 3 correlacionada com as discussões dos principais métodos de síntese reportados nesta revisão, que cada um destes métodos apresenta vantagens particulares para a obtenção de nanomateriais, as quais são dependentes principalmente do seu meio reacional e das variáveis envolvidas em cada etapa do processo. No entanto, a maioria dos métodos, geralmente necessitam de longos tempos de reação e/ou requerem altas temperaturas de calcinação para completar a formação da fase desejada. Neste contexto, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresenta-se como uma alternativa para síntese de nanomateriais com maior velocidade do processo aliado a um aquecimento rápido e uniforme o que resulta em uma maior produção em menores tempos (Tabela 4).

Tabela 4: Comparação dos principais métodos utilizados para a sínteses de nanomateriais.

Método	T °C Reação	Tempo Processo	Distribuição Tamanho	Produção
Sol-gel	35-100	Lento	Estreita	Alta
Pechini	180-250	Lento	Relativamente estreita	Média
Hidrotérmico	120-250	Lento	Estreita	Alta
Hidrotérmico	120-220	Rápido	Estreita	Muito
Micro-ondas				alta

Fonte: (71), adaptado pelo autor (2017)

Apesar das inúmeras vantagens a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas apresenta algumas limitações como: os altos custos dos reatores de micro-ondas, a pequena profundidade de penetração da irradiação de micro-ondas no meio líquido, o que limita o tamanho dos reatores dificultando a produção em grandes escalas em alguns casos (69).

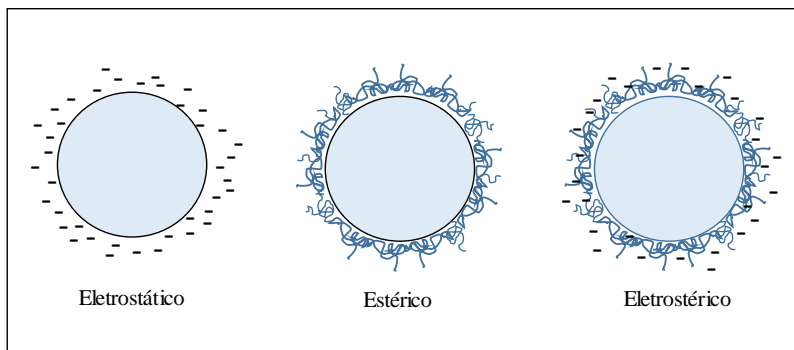
2.6 ESTABILIZAÇÃO DE SISTEMAS COLOIDAIS

Por definição, sistemas com um ou mais componentes com menos de uma de suas dimensões dentro do intervalo compreendido entre 1 nm e 1 µm podem ser considerados sistemas coloidais. Neste sistema, os colóides podem ser estáveis (reversíveis) como proteínas, micelas e alguns polímeros de cadeia curta, ou colóides instáveis (irreversíveis), tais como, materiais cerâmicos em geral (59).

Para a obtenção de recobrimentos cerâmicos de alta qualidade, a estabilidade dos sistemas coloidais é uma das etapas mais importantes neste processo e, para isso, é necessário desenvolver rotas versáteis e eficazes para a estabilização destes sistemas.

Os principais mecanismos de estabilização de sistemas coloidais são baseados no balanceamento das forças repulsivas e atrativas tanto do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua superfície com o meio líquido (eletrostático), quanto da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico), ou ainda da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico (Figura 6). Todos estes fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, promovendo a estabilização de sistemas coloidais (59,79).

Figura 6: Principais mecanismos de estabilização de sistemas coloidais.



Fonte: (59), adaptado pelo autor (2017)

2.6.1 Estabilização Eletrostática

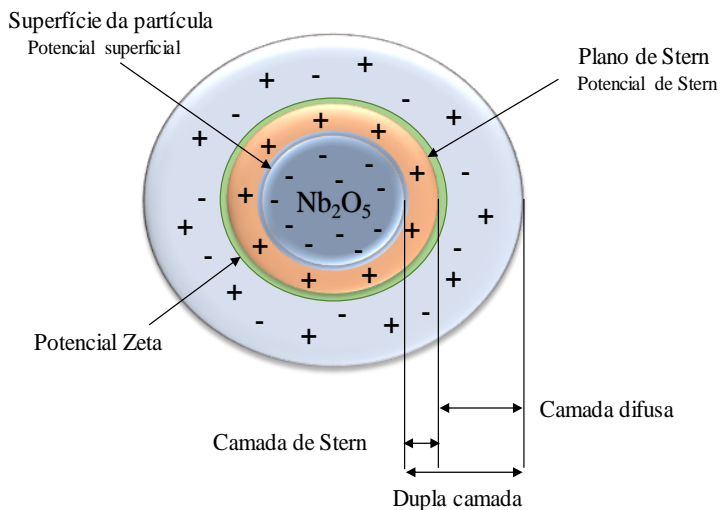
A estabilização de sistemas coloidais por forças de repulsão eletrostática ocorre devido à formação de uma barreira repulsiva (uma nuvem de íons em volta das partículas) formada pelas cargas absorvidas sobre a superfície das partículas dispersas num meio polar. Esta barreira repulsiva é denominada dupla camada elétrica, a qual é dependente dos íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-), os quais controlam as cargas da superfície das partículas (quando se trata de meio aquoso) (59).

A dupla camada elétrica pode ser afetada pelo pH do meio, ou seja, quando a atividade dos íons carregados positivamente se iguala à dos íons negativos, o potencial superficial das partículas é nulo, formando com isso um ponto denominado ponto de carga zero (PCZ) (em inglês, *point of zero charge*), onde a dupla camada elétrica não atua, ocasionando a coagulação das partículas. Para valores de pH menores do que o de PCZ, o pH será mais ácido e a carga superficial da partícula será positiva, ao contrário, para valores de pH mais elevado do que o de PCZ (pH mais básico), a carga de superfície será negativa (59).

Segundo a teoria de Stern (1924), a dupla camada elétrica é formada por uma monocamada de íons de sinais opostos (contra-íons) adsorvidos na superfície das partículas, denominada camada de Stern, e uma segunda camada mais externa (camada difusa) onde se encontram os contra-íons e os íons de mesmo sinais. Quando uma partícula se move em um líquido, a camada de Stern e parte da camada difusa se movem com ela (38).

Sob aplicação de um potencial elétrico, as partículas adquirem velocidade (mobilidade eletrocinética). O resultado obtido consiste no conceito de potencial zeta da partícula e é empregado para avaliar o potencial repulsivo entre as partículas, sendo o potencial que a partícula apresenta na camada de Stern. O ponto isoelétrico (*isoelectric point*, IEP) define o valor de pH, quando o potencial zeta apresenta uma carga total igual a zero. Na ausência de absorção específica, o ponto isoelétrico coincide com o PCZ. Neste ponto, o sistema é instável e um processo de coagulação ocorre devido à ausência de repulsão entre dupla camada. Sendo assim, quanto mais afastado do PCZ, maior será a sua condição de estabilidade do sistema. A Figura 7 apresenta um esquema representativo da dupla camada elétrica formada sobre uma partícula de Nb_2O_5 (59,80).

Figura 7: Esquema representativo da dupla camada elétrica formada sobre uma partícula de Pentóxido de Nióbio.



Fonte: Autor (2017)

2.6.2 Estabilização Estérica

O princípio da estabilização estérica baseia-se na interação física de moléculas orgânicas (geralmente substâncias poliméricas de cadeias longas), as quais estão adsorvidas na superfície das partículas formando um mecanismo de repulsão física. Para este efeito ser efetivo, deve haver interação atrativa entre a superfície da partícula e o polímero utilizado. A espessura da camada de recobrimento deve ser extensa o suficiente para não entrar na distância de forte atuação das forças de Van der Waals (81,82).

Comparando com o mecanismo eletrostático, o mecanismo estérico apresenta algumas vantagens como:

- Pouca sensibilidade aos eletrólitos: Suspensões estabilizadas eletrostaticamente comportam-se diferentemente, se é modificada a força iônica do líquido que, por sua vez, altera a configuração da dupla camada elétrica;
- Variação do meio líquido: Suspensões estabilizadas estericamente apresentam eficiência tanto em meio aquoso quanto em meio não aquoso;

- Reversibilidade à floculação: Suspensões estabilizadas estericamente encontram-se em condição termodinâmica favorável dada a redução da energia livre superficial total do sistema coloidal.

2.6.3 Estabilização Eletrostérica

Outro mecanismo de estabilização pode ocorrer pela combinação entre os dois mecanismos citados anteriormente (mecanismo eletrostático e estérico), sendo definido como mecanismo de estabilização eletrostérica.

Neste mecanismo, o componente eletrostático pode ser originado por uma carga sobre a superfície da partícula dispersa e/ou, por cargas associadas ao polímero adsorvido, geralmente o polímero adsorvido são cargas de polieletrólitos. Esta classe de polímero caracteriza-se por apresentar grupos ionizáveis às cadeias, proporcionando um efeito de repulsão eletrostática que se soma à barreira estérica oferecida por moléculas poliméricas. Os poliacrilatos são os dispersantes preferenciais para a maioria das situações (79).

2.7 PREPARAÇÃO DE RECOBRIMENTOS

Levando em consideração que a fotocatalise e outros processos que utilizam o material na forma de pó nanométrico apresentam dificuldades significativas de recuperação do material utilizado, uma alternativa eficiente para este problema é a preparação de recobrimentos cerâmicos.

Diferentes técnicas como centrifugação, imersão, pulverização, deposição eletroforética são utilizadas para a preparação destes recobrimentos. Essas técnicas caracterizam-se pela versatilidade de escolha do substrato (tipo e forma) e necessitam de menor quantidade de equipamentos, tornando-as técnicas versáteis para a preparação de recobrimentos.

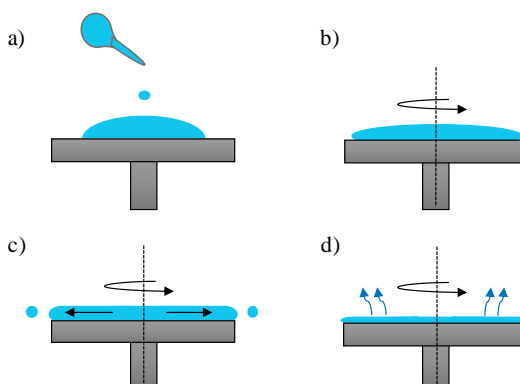
2.7.1 Centrifugação

A centrifugação, também conhecida como *spin-coating*, é uma técnica de revestimento por rotação amplamente utilizada para depositar filmes finos sobre substratos planos, podendo criar filmes com espessuras uniformes em nanoescala. Esta técnica consiste em adicionar uma quantidade pré-definida de uma suspensão precursora sobre o centro de um substrato, o qual é submetido a uma força centrípeta de modo a

espalhar essa suspensão formando um fino revestimento sobre o substrato (83).

O processo de centrifugação pode ser dividido em quatro etapas principais: a) deposição: adição da suspensão precursora sobre o substrato; b) centrifugação: o substrato gira em seu próprio eixo e o sol flui radialmente até seus extremos devido à força centrípeta; c) drenagem: o excesso de líquido é eliminado pelos extremos do substrato em forma de gotas; d) evaporação: o líquido remanescente evapora e o recobrimento seco fixa-se na superfície do substrato, conforme ilustrado na Figura 8:

Figura 8: Esquema das principais etapas envolvidas na técnica de centrifugação.



Fonte: (38), adaptado pelo autor (2017).

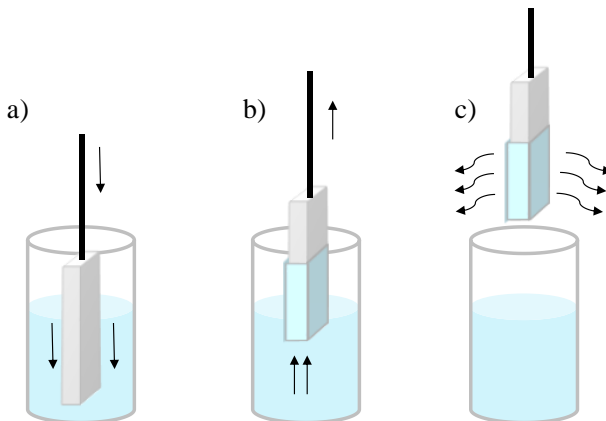
A velocidade em que o sistema é submetido influencia na camada de precursor sobre o substrato, ou seja, quanto maior a velocidade angular, mais fina vai ser a camada do filme. A espessura do filme também depende da viscosidade da suspensão precursora (38).

2.7.2 Imersão

Esta técnica é também conhecida como *dip-coating*, e vem sendo frequentemente utilizada para produzir filmes finos sobre diferentes substratos.

A Figura 9 apresenta as principais etapas envolvidas no processo divididas em: a) imersão do substrato na suspensão; b) emersão: extração do substrato a uma velocidade constante; c) deposição, drenagem, evaporação e secagem do recobrimento.

Figura 9: Esquema das principais etapas da técnica de imersão.



Fonte: Autor (2017)

O princípio desta técnica consiste em imergir um substrato dentro da suspensão “precursora” e depois retirá-lo da mesma, ou seja, a etapa de emersão do substrato, após a etapa de imersão, arrasta parte da suspensão gerando um recobrimento fluido fixado mecanicamente. Neste processo, a velocidade deve ser controlada, constante e pré-definida, de modo a garantir que as forças resultantes do sistema sejam controladas, permitindo uma deposição homogênea sobre o substrato. As interações entre o substrato e a suspensão, quando o tamanho das partículas for menor que $1\ \mu\text{m}$, e o tempo de permanência do substrato imerso, também irão influenciar nas características finais do filme (38).

A espessura dos recobrimentos pode ser determinada pelas forças presentes durante a etapa de deposição. As principais forças podem ser descritas como: força de arraste de direção e sentido paralelos à velocidade de emersão (proporcional à viscosidade e velocidade de emersão); força da gravidade atuando no sentido inverso da força de arraste; força resultante da tensão superficial; força inercial da camada limite do recobrimento aderido ao substrato (apresenta o mesmo sentido da força de arraste); gradiente de tensão superficial (gerado por forças adicionais); interações entre o substrato e a suspensão (84,38).

Ao final do processo de evaporação e secagem é possível obter um recobrimento sólido. Nesta etapa, o fator mais importante é a difusão do vapor com a atmosfera a partir da superfície do recobrimento.

Para aumentar a espessura do filme e ou depositar um material diferente sobre o filme já existente, o processo de imersão pode ser

repetido várias vezes. Esta técnica permite também a deposição de camadas de filmes nos dois lados do substrato, além de ser relativamente fácil e apresentar um baixo custo.

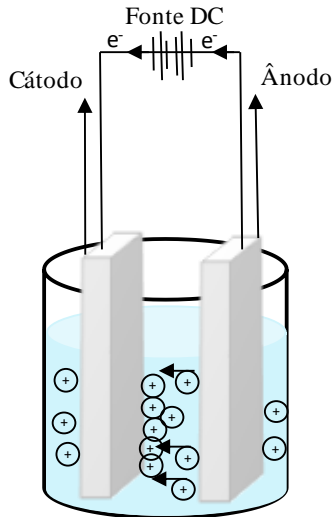
2.7.3 Deposição eletroforética

A deposição eletroforética (*EPD- Electrophoretic Deposition*) é uma técnica comumente utilizada para a produção de filmes finos sobre diferentes substratos. Esta técnica também permite a deposição ou a infiltração de nanopartículas metálicas, poliméricas ou cerâmicas sobre materiais porosos e fibrosos.

A técnica de EPD caracteriza-se como um processo de deposição por eletroforese, onde, um sistema denominado célula eletroforética contendo dois eletrodos (um utilizado como substrato de depósito e o outro como um contra-eletródo), estão mergulhados paralelamente em uma suspensão de partículas ou nanopartículas, que pela influência de uma corrente elétrica gera uma diferença de potencial entre os eletrodos levando à migração das partículas eletricamente carregadas para o eletrodo de trabalho (eletrodo de carga oposta) formando assim uma camada sobre o mesmo. A espessura dos filmes pode ser controlada pela duração da tensão aplicada entre os eletrodos e o tempo em que a corrente elétrica é aplicada. Embora em caso de suspensões particuladas e eletrodos porosos o tempo de permanência dentro da suspensão também influencia na espessura dos filmes mesmo sem corrente, isto porque ocorre um efeito de imersão e reorganização das partículas da suspensão. Qualquer material suspenso de maneira estável e carregado eletricamente pode ser depositado pela técnica (85,86). A Figura 10 mostra uma célula eletroquímica usada no processo de EPD.

Em geral, esse método apresenta um baixo custo e permite a obtenção de recobrimentos densos e uniformes com espessura controlada sobre substratos diferenciados.

Figura 10: Esquema representativo da técnica de deposição eletroforética.



Fonte: Autor (2017)

As propriedades da suspensão, tais como: o teor de sólidos, viscosidade, condutividade e potencial zeta são os principais parâmetros em um processo de EPD, ou seja, sistemas coloidais devem apresentar elevada estabilidade onde as partículas devem se manter dispersas em todo o meio para que possam deslocar-se até o eletrodo independentemente umas das outras e continuamente se depositar separadamente, sem aglomerados sobre o eletrodo de carga oposta. As partículas deste sistema devem apresentar elevada mobilidade eletroforética para maior viabilidade do processo (86).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho contou com a infraestrutura do Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), Núcleo de Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT), Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT), Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE), pertencentes ao Departamento de Engenharia Mecânica e Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Além disso, grande parte deste trabalho foi desenvolvida durante o estágio no exterior, realizado nas instalações do *Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV/CSIC)*, localizado em Madri, Espanha, durante o período de setembro de 2015 a agosto de 2016. Este trabalho foi custeado com recursos da CAPES/Brasil por meio do projeto PVE (A011/2013) coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, bem como pelos recursos derivados de projeto do Ministério de Economia e Competividade (MINECO, Espanha) n° MAT 2015, coordenado pelo Dr. Rodrigo Moreno Botella.

Nesta seção, serão apresentados os reagentes e as diferentes metodologias de síntese utilizadas para a obtenção de Nb_2O_5 e óxidos mistos $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ nanoparticulados, bem como o método aplicado para a preparação dos filmes finos.

3.1 REAGENTES

Para a realização das sínteses, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Pentacloro de Nióbio (NbCl_5 , 99%, Sigma-Aldrich, Alemanha);
- Ácido Acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 99%, Sigma-Aldrich, Alemanha);
- Água Milli-Q, H_2O : ultrapura. Resistividade = 18,2 $\text{M}\Omega$;
- Ácido Nítrico, HNO_3 : 65 %, Vetec, Brasil;
- Isopropóxido de Titânio (IV), $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$: 97%, Sigma-Aldrich, Alemanha.

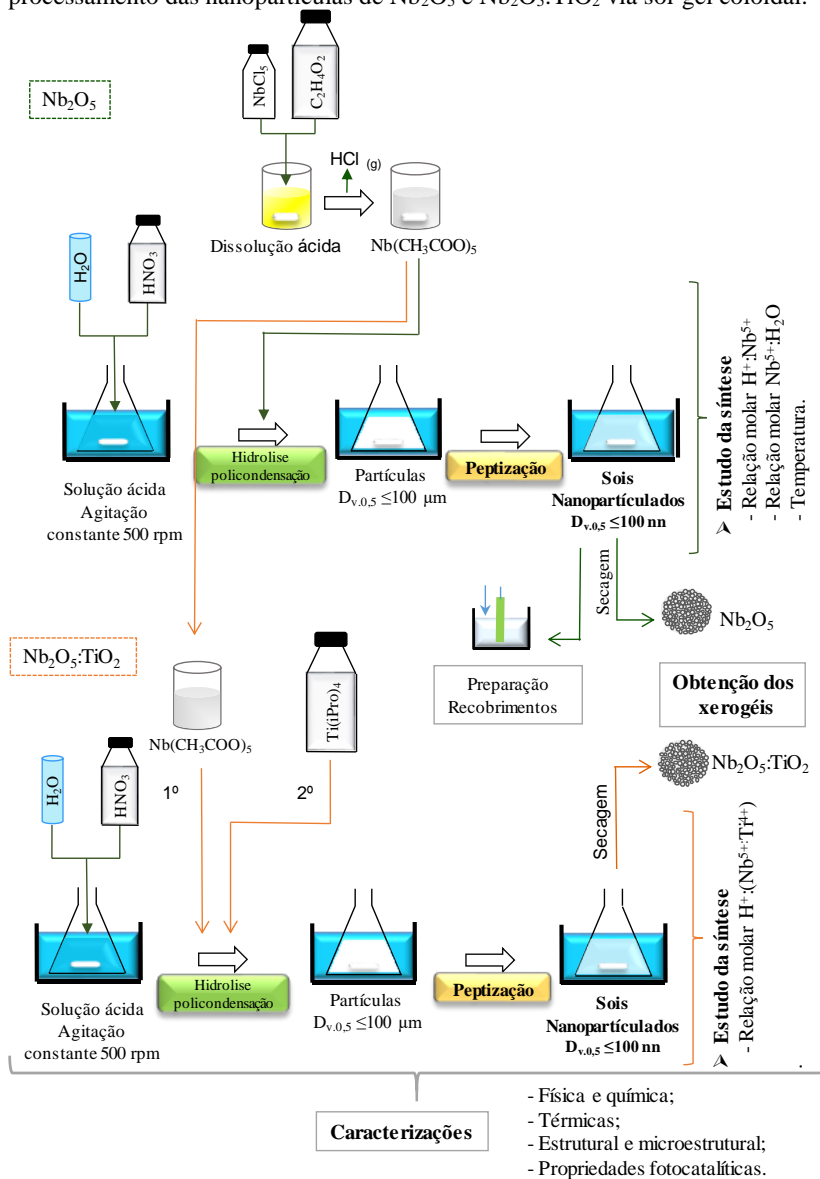
3.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE

O método sol-gel coloidal foi utilizado como rota convencional de síntese para a obtenção de nanopartículas de Nb_2O_5 e óxido mistos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$. Posteriormente, uma nova rota fundamentada no processo hidrotérmico assistido por micro-ondas, foi empregada para avaliar a

influência dos métodos de síntese nas características das nanopartículas de Nb₂O₅.

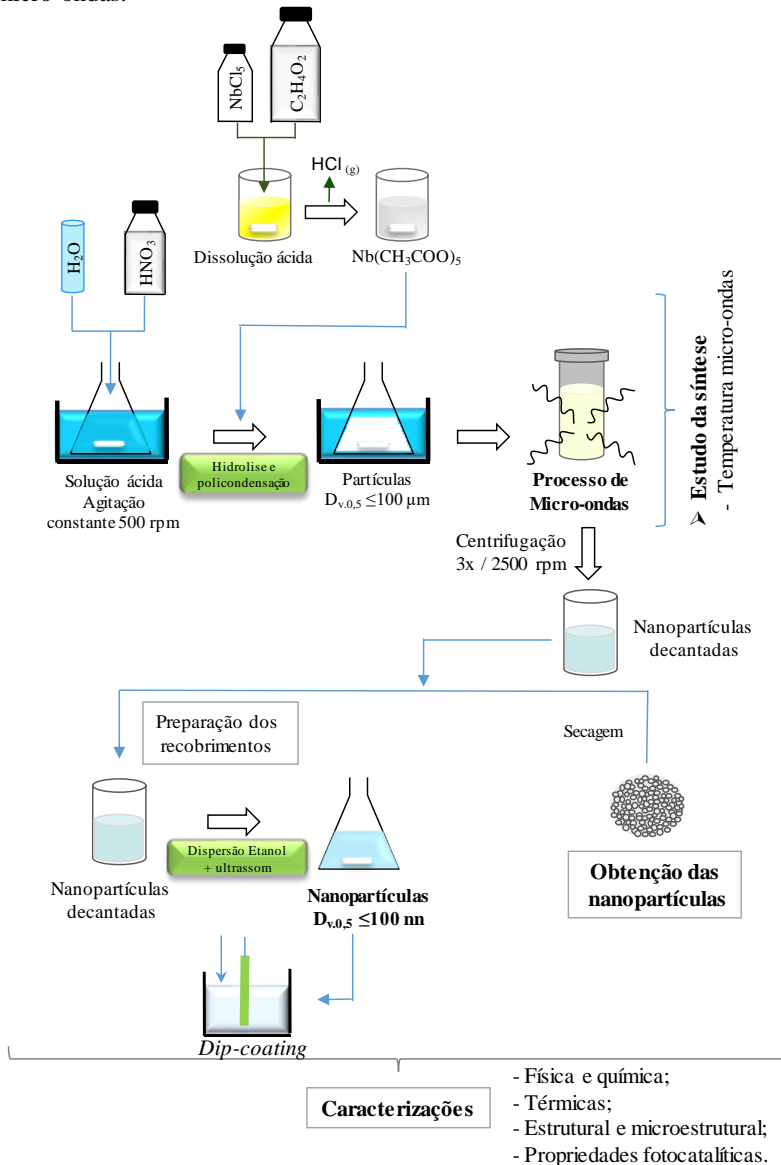
As Figuras 11 e 12 mostram os esquemas referentes às principais etapas experimentais envolvidas no desenvolvimento deste trabalho. Na seção seguinte são descritas detalhadamente as etapas utilizadas.

Figura 11: Esquema referente às etapas experimentais utilizadas na síntese e processamento das nanopartículas de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ via sol-gel coloidal.



Fonte: Autor (2017)

Figura 12: Esquema referente às principais etapas experimentais utilizadas para síntese e processamento das nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas pelo processo de micro-ondas.



Fonte: Autor (2017)

3.2.1 Obtenção das nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método sol-gel coloidal

A seguir é apresentado o protocolo de síntese do Nb₂O₅ via sol-gel coloidal.

a) Inicialmente foi preparada uma dissolução de NbCl₅ em ácido acético glacial (C₂H₄O₂) com uma relação molar de 1:15 respectivamente. O excesso de C₂H₄O₂ foi utilizado para que ocorra a total dissolução do sal de Nb⁵⁺ e a liberação de HCl gasoso, levando à formação de um complexo de acetato de nióbio Nb(CH₃COO)₅.

b) Alcançada a dissolução do NbCl₅ em ácido acético, a solução obtida foi rapidamente vertida sobre uma solução de ácido nítrico à temperatura constante. Nesta etapa, foram realizados estudos entre as principais variáveis envolvidas na síntese, tais como: relação molar H⁺:Nb⁵⁺ (1, 2, 3, 4, 5, 6, e 7) relação molar Nb⁵⁺:H₂O (1:100, 1:200 e 1:400) e temperatura (35, 50 e 65 °C). Estes parâmetros foram correlacionados aos resultados do tempo de peptização e o tamanho de partícula dos sóis obtidos.

c) Seguindo os procedimentos da síntese, o erlenmeyer foi tampado e mantido em agitação constante até que a etapa de peptização for concluída, produzindo sóis estáveis, translúcidos e nanoparticulados.

d) Finalmente, os sóis peptizados, foram armazenados em um recipiente vedado e levados a um refrigerador, de modo a minimizar a aglomeração das partículas e manter a estabilidade dos sóis.

e) Os xerogéis foram obtidos pela secagem dos respectivos sóis em estufa a 100 °C durante 24 h. Subsequente, tratamentos térmicos a diferentes temperaturas foram aplicados, utilizando taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹ e um tempo de patamar de 1 h. Posteriormente, os xerogéis foram triturados usando um almofariz de ágata para as caracterizações adicionais.

3.2.2 Obtenção das nanopartículas de Nb₂O₅:TiO₂ pelo método sol-gel coloidal

A seguir é apresentado o protocolo de síntese do Nb₂O₅:TiO₂ via sol-gel coloidal.

a) Subsequente à obtenção dos sóis nanoparticulados de Nb_2O_5 , realizaram-se estudos para a obtenção de sóis de óxidos mistos $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$. Neste caso, o complexo acetato de nióbio (obtido nas mesmas condições relatadas na preparação dos sóis de Nb_2O_5) juntamente com o isopropóxido de titânio foram hidrolisados separadamente em uma solução de ácido nítrico à temperatura constante com uma relação molar $\text{Nb}^{5+}:\text{Ti}^{4+}$ (50:50). Nesta etapa, também foram realizados estudos entre as principais variáveis envolvidas na síntese (relação molar $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}:\text{Ti}^{4+}$ (1, 2, 3, 4, 5 e 6) relação molar $\text{Nb}^{5+}:\text{H}_2\text{O}$ (1:200) e temperatura 35 °C). Estes parâmetros foram correlacionados com os resultados do tempo de peptização e o tamanho de partícula dos sóis obtidos.

b) Seguindo os mesmos procedimentos reportados na síntese anterior, o erlenmeyer foi tampado e mantido em agitação constante até que a etapa de peptização for concluída. Posteriormente, os sóis peptizados foram armazenados em um recipiente vedado e levados a um refrigerador, de modo a minimizar a agregação das partículas e manter a estabilidade dos sóis.

c) Os xerogéis foram obtidos pela secagem dos respectivos sóis em estufa a 100 °C durante 24 h. Subsequente, tratamentos térmicos a diferentes temperaturas foram aplicados, utilizando taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C min^{-1} e um tempo de patamar de 1 h. Posteriormente, os xerogéis foram triturados usando um almofariz de ágata para as caracterizações adicionais.

3.2.3 Obtenção das nanopartículas de Nb_2O_5 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas

A seguir é apresentado o protocolo de síntese do Nb_2O_5 via processo de micro-ondas

a) A obtenção das nanopartículas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas iniciou com a dissolução de NbCl_5 em ácido acético glacial com base no procedimento previamente descrito no método sol-gel coloidal. Subsequentemente, a solução obtida foi rapidamente hidrolisada em uma mistura de água e ácido nítrico numa relação molar $\text{Nb}^{5+}:\text{H}_2\text{O}$ de 200:1 e $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}$ de 0,1. Neste caso, os H^+ do meio foram utilizados como agentes dispersantes e não como agentes efetivos para o processo de peptização.

b) A solução foi agitada continuamente a 500 rpm durante 30 min e depois transferida para um sistema comercial de micro-ondas (Milestone ETHOS One, Sorisole, Itália) onde as reações hidrotérmicas ocorreram a uma frequência de micro-ondas de 2,45 GHz. As reações foram realizadas em um recipiente vedado de 100 mL feito de Teflon de elevada pureza, revestido por uma proteção de segurança. A temperatura e a pressão durante a síntese foram monitoradas e controladas com o auxílio de um termopar blindado inserido diretamente no recipiente e com um sensor de pressão ligado ao recipiente. Utilizou-se a agitação magnética incorporada de 300 rpm com barra de agitação revestida de teflon.

c) No presente estudo, para cada síntese a rampa de aquecimento foi ajustada em 10 min com tempos de patamar de 20 min a temperaturas máximas de 180 e 200 °C.

d) Posteriormente, após esfriar à temperatura ambiente, as nanopartículas obtidas foram cuidadosamente lavadas três vezes com água deionizada e centrifugadas a cada lavagem utilizando uma centrífuga de bancada multiuso, a uma velocidade de giro de 2400 rpm (Nuve NF800, Ankara, Turquia).

e) Por fim, as nanopartículas foram secas em estufa a 100 °C durante 24 h. Subsequentemente foram aplicados tratamentos térmicos a diferentes temperaturas utilizando taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹ e um tempo de patamar de 1 h. Posteriormente, o pó foi triturados usando um almofariz de ágata para as caracterizações adicionais.

3.2.4 Preparação dos Recobrimentos

Os recobrimentos foram preparados sobre lâminas de vidro (sódio-cálcio) lapidadas, lavadas e polidas, com dimensões de 26 x 76 mm e espessura de 1,2 mm (Linea Lab, Espanha), utilizando a técnica de *dip coating* em um elevador projetado e produzido no ICV. Esse elevador permite imergir as laminas nos sóis e suspensões e extrair a velocidade constante em um intervalo de 0,5 a 5 mm s⁻¹. Este intervalo de velocidade permite estudar a influência da velocidade de extração sobre a homogeneidade e espessura dos recobrimentos. As lâminas de vidro foram lavadas mediante um método convencional: 3 min em ultrassom em água, 3 min em acetona e finalmente, 3 min em etanol. Após os

procedimentos de lavagem, as lâminas foram secas à temperatura ambiente.

Inicialmente foram preparados recobrimentos diretamente nos sóis de Nb_2O_5 provenientes da síntese sol-gel coloidal. Entretanto, os recobrimentos apresentaram uma secagem lenta e irregular levando à formação de zonas não recobertas. Com isso, estudos adicionais com diluição dos sóis em etanol absoluto, estudando variações entre 20 e 60% em volume de etanol, foram realizados.

Em uma segunda etapa, os recobrimentos foram preparados com as nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas pelo processo de micro-ondas, tal como sintetizadas (obtidas após o processo de centrifugação) dispersas em etanol absoluto (com uma concentração de sólido de ~10%). O pH=3 foi ajustado com ácido nítrico e 1 min de ultrassom (UP 400S, Dr. Hielscher Ultrasonics GmbH, Alemanha com uma potência de 400 W) foi utilizado para melhorar as condições de dispersão.

Nos dois casos, os recobrimentos foram secos à temperatura ambiente durante 30 min e, depois, foram estabilizados em uma estufa a 200 °C durante 1 h para remover o solvente e para induzir o processo de densificação. Nesta etapa, os recobrimentos de maior qualidade e homogeneidade foram selecionados para o estudo das propriedades adicionais.

Os mesmos procedimentos de preparação realizados para a obtenção dos recobrimentos de Nb_2O_5 pelas nanopartículas obtidas pelo processo de micro-ondas foram realizados para obtenção de revestimentos de TiO_2 preparados pelo mesmo método de síntese. Este material foi utilizado por razões de comparação para verificar o desempenho fotocatalítico dos filmes de óxido de nióbio, por ser utilizado como um material fotocatalítico com excelentes propriedades. Os principais resultados da caracterização deste recobrimento são mostrados nos apêndices.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos sóis, nanopartículas secas e calcinadas e recobrimentos obtidos neste trabalho.

3.3.1 Caracterizações Físicas e Químicas

3.3.1.1 Distribuição de tamanho de partícula: Difração laser e dispersão dinâmica de luz

Para determinar a evolução do tamanho de partícula, em função do tempo de peptização e temperatura de micro-ondas, foram utilizadas duas técnicas distintas:

A difração laser foi utilizada para determinar tamanhos de partículas compreendidos entre 0,20 e 880 μm (Equipamento, Mastersizer S, Malvern, Reino Unido).

A dispersão dinâmica de luz foi utilizada para determinar tamanhos compreendidos entre 0,6 nm e 6 μm (Equipamento, Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido). Neste caso, para efetuar as medições, os sóis não requerem nenhuma preparação. Entretanto, para as nanopartículas obtidas pelo processo de micro-ondas, tal como sintetizadas (obtidas após o processo de centrifugação) foram preparadas suspensões diluídas com ~0,01 % em peso.

Para a realização das medidas foram utilizadas os seguintes parâmetros:

- Temperatura: 25 °C;
- Índice de refração: 2,30 (Nb_2O_5) e 2,45 ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$);
- Absorção: 0,01.

Estes valores foram obtidos a partir do espectro de absorção de UV-Vis a $\lambda = 633 \text{ nm}$.

3.3.1.2 Sedimentação: Varredura óptica no infravermelho

A estabilidade dos sóis e suspensões preparadas neste trabalho foi avaliada pela técnica de múltiplo espalhamento de luz em inglês (*multiple light scattering*) em um analisador de estabilidade por reflexão de luz (Equipamento, TURBISCAN MA 2000, Formulacion, França). Esta técnica baseia-se na combinação dos resultados de transmissão e retrodifusão em inglês (*backscattering*), com uma fonte de infra vermelho próximo e detectores que medem a intensidade de luz refletida ou transmitida que passa através da amostra. Realizaram-se diversas medições em função do tempo, avaliando a detecção de fenômenos de migração de partículas, tais como sedimentação e agregação (floculação e coalescência).

Nos sóis, a estabilidade do sistema foi avaliada em função do tempo de processo de peptização, onde cinco medidas consecutivas com intervalo de 1 min entre cada uma delas, coletando 5 mL de amostra diretamente do meio reacional à temperatura constante, foram realizadas. No caso das suspensões preparadas para a obtenção dos recobrimentos, a estabilidade do sistema foi avaliada em função do tempo, onde trinta

medidas consecutivas com intervalo de um minuto entre cada uma delas, coletando 5 mL de amostra diretamente da suspensão, foram realizadas.

3.3.1.3 Potencial zeta: Velocimetria laser Doppler

A avaliação do potencial zeta (mV) das nanopartículas obtidas em função do pH foram determinadas pela técnica de velocimetria laser doppler à temperatura de 25 °C (Equipamento, Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido).

No caso dos materiais obtidos pela técnica sol-gel, as medidas foram realizadas diluindo 1 mL do sol em 100 mL de KCl 10^{-2} M (eletrólito inerte), sendo utilizado HCl e KOH (1M) para ajustar o pH.

As medidas dos materiais obtidos pelo processamento por micro-ondas foram realizadas pela preparação de suspensões em KCl 10^{-2} M com concentração de 1 g L⁻¹. O pH foi ajustado com HCl e KOH (1M).

3.3.1.4 Reologia: sóis e suspensões

O estudo do comportamento reológico dos sóis peptizados e das suspensões utilizadas na preparação dos recobrimentos foram realizados em um reômetro (Haake RS 50, Thermo Electron, Alemanha), com configuração de sensor duplo cone/prato (DC60/2, Thermo Haake, Alemanha). Este método de medida consiste em três etapas diferentes no modo de velocidade (cisalhamento) a uma temperatura constante de 25 °C:

- a) Incremento linear da velocidade de cisalhamento de 0 a 1000 s⁻¹ em 300 s.
- b) Velocidade de cisalhamento de 1000 s⁻¹ durante 120 s.
- c) Diminuição da velocidade de cisalhamento de 1000 até 0 s⁻¹ em 300 s.

Com isso, curvas de fluxo foram determinadas para avaliação da estabilidade dos sóis e suspensões.

3.3.1.5 Área superficial específica

A área superficial específica dos materiais obtidos foi determinada aplicando os dados de adsorção de N₂ ao modelo matemático BET (Equipamento, Monosorb Surface Area Analyzer MS-13, Quantachrome, EUA). Antes das medidas, os materiais foram moídos em um almofariz de ágata e, posteriormente, desgaseificados a 150 °C durante 2 horas.

3.3.1.6 Espectroscopia de UV/VIS-IV

A espectroscopia de refletância difusa no UV/VIS (Equipamento, Lambda 950, Perkin Elmer, EUA) foi utilizada como ferramenta para estimar os valores de *band gap* nos materiais sintetizados (Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$). As medidas foram realizadas em refletância difusa, nas amostras secas e em função das diferentes temperaturas de calcinação, utilizando um detector com esfera integrada que adquire as medidas de refletância direta e difusa das amostras. Para determinar os valores de *band gap* nas diferentes amostras foi utilizada a representação TAUC para um semicondutor indireto, onde se representa $(\alpha h\nu)^{0,5}$ em $(\text{eV})^{0,5}$ por $h\nu$ em eV, onde $h\nu$ é a energia de fótons e α é o coeficiente de absorção em u.a. Finalmente, a determinação do *band gap* foi realizada pela extrapolação experimental, onde o intercepto da tangente no eixo x é o valor estimado de *band gap*.

3.3.2 Caracterizações térmicas

3.3.2.1 Análises térmicas

Para determinar os fenômenos associados às reações físico-químicas das nanopartículas e seus precursores durante o processo de calcinação, como também determinar a variação de massa das amostras durante o tratamento térmico, foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e/ou análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) (Equipamento, SDT Q600 - TG-DSC, TA Instruments, EUA), (Perkin Elmer – TG-ATD, UE). As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera oxidante (ar), em um intervalo de temperatura entre 25 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3 Caracterizações Estruturais e Microestruturais

3.3.3.1 Fases cristalinas: Difração de raios X (DRX)

A evolução das fases cristalinas dos diferentes materiais obtidos foram determinadas por meio da técnica de difração de raios X (DRX) em um difratometro PW-1830 (Philips modelo X'Pert, Países Baixos) acoplado a um tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$) potência de 40 kV e 30 mA. As condições de ensaio utilizadas na análise foram: passo angular de $0,05^\circ$, tempo de passo igual a 1 s, intervalo de medida em 2θ entre 10 e

80°. As análises dos difratogramas foram realizadas com o auxílio do programa computacional X'Pert High Score Plus 2.2-Panalytical B.V., com o banco de dados JCPDS-ICDD PDF-2 2004 (ICDD, 2004) e a base de dados ICSD (ICSD, 2012).

3.3.3.2 *Espectroscopia Raman*

Como complemento às análises de DRX, foram realizadas análises de espectroscopia de Raman (Equipamento, microscópio de Raman, inVia, Reino Unido), acoplado a um microscópio Olympus (BX41 TM), o qual foi utilizado para focar o laser para o ponto desejado da amostra e para recolher a radiação dispersa. Todos os espectros foram obtidos utilizando um laser de argônio ($\lambda = 514,5$ nm). Espalhamentos de Raman são característicos da estrutura do material e, assim, a espectroscopia de Raman pode ser utilizada como auxílio para a identificação de fases de alguns materiais. Para a aquisição dos espectros, selecionou-se a região de $100\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ e foram realizadas 3 aquisições por amostras.

3.3.3.3 *Avaliação da microestrutura das nanopartículas*

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para o estudo das características morfológicas e tamanho das nanopartículas obtidas. As análises de MET foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL-JEM 2011, 100 kV, Japão) e (Philips Tecnai 20 T, 200 kV, Japão). As amostras foram preparadas por meio da moagem das nanopartículas em um almofariz de ágata e, posteriormente, dispersadas em acetona, aplicando 1 min de ultrassom e, em seguida, uma gota da suspensão de foi vertida sobre uma grade de cobre revestida de carbono.

3.3.3.4 *Topografia e microestrutura dos recobrimentos*

A microscopia de força atômica (Cervantes, Nanotec Eletrônica, Espanha) foi utilizada para caracterizar a superfície dos recobrimentos obtidos por *dip coating*. As análises foram realizadas em modo dinâmico utilizando pontas do tipo Nanosensor PPP-NCH (Suíça). Foram realizadas varreduras em um intervalo de $2\text{ }\mu\text{m}$ até 40 nm . Uma vez obtidas as imagens do recobrimento, foi utilizado o software WSxM 5.0 Develop 6.5 para o tratamento das mesmas: obtenção dos perfis topográficos, cálculo do tamanho de partícula e rugosidade do recobrimento.

3.3.3.5 Espessura e índice de refração

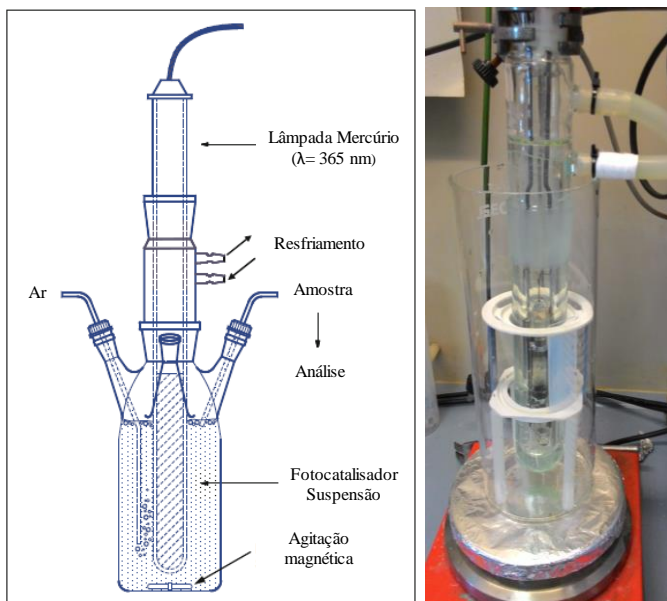
Análises de elipsometria foram realizadas em UV-visível (1,22-3,00 eV em um ângulo de incidência de 75°) GES5E espectroscópica elipsometria de SOPRALAB (França). A análise dos dados foi realizada com o software WINSE. A partir das medições, a espessura e o índice de refração (RI) dos filmes finos foram obtidos.

3.3.4 Ensaios Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos diferentes materiais sintetizados foi avaliada por meio da degradação do corante azul de metileno (AM, 85.7%, PANREAC, Espanha). Os ensaios experimentais foram realizados em reator descontínuo, conforme pode ser observado na Figura 13. Foi utilizada como fonte de radiação UV uma lâmpada de mercúrio de média pressão (150 W, Heraeus TQ-150, λ = intensidade máxima a 365 nm) imersa no interior do reator e revestida com um tubo de resfriamento. Uma solução aquosa de sulfato de cobre mantida a 25 °C foi constantemente circulada pelo do tubo de resfriamento durante todo o processo de reação, para evitar o sobreaquecimento da lâmpada e da solução, para evitar processos fotolíticos. As reações fotocatalíticas foram realizadas a pH inicial de ~6, com uma quantidade de catalisador de 0,25 gL⁻¹ em uma concentração inicial de AM de 20 mg L⁻¹. Alíquotas foram retiradas das soluções em determinados tempos e filtradas em filtros de Nylon de 0,22 μ m para remover o catalisador antes da análise. A degradação de AM foi quantificada medindo a absorção a 665 nm em um espectrofotômetro UV-Vis (JASCO V-630). Antes dos testes fotocatalíticos, as suspensões com catalisador e AM foram mantidas no escuro sob agitação magnética durante 30 min para atingir adsorção equilibrada. A quantidade de AM adsorvida no catalisador foi calculada pela diferença entre as concentrações de AM inicial e de equilíbrio.

A atividade fotocatalítica dos filmes finos foi avaliada seguindo as mesmas condições experimentais descritas acima para os pós. No entanto, neste caso, utilizou-se uma solução de 10 ppm de AM para uma concentração de catalisador total de aproximadamente 0,05 gL⁻¹ distribuída em seis filmes finos com tamanho de ~26 x 70 mm, os quais, foram dispostos dentro de um reator circular de forma a receber a máxima incidência de radiação UV.

Figura 13: Imagem do foto-reator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.



Fonte: Autor (2017)

Nas mesmas condições reportados para o estudo do potencial fotocatalítico das nanopartículas sintetizadas (Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) e com o objetivo de comparar diretamente os métodos de síntese na obtenção de fotocatalisadores, nanopartículas de TiO_2 foram obtidas pelo método sol-gel coloidal em condições ácidas, similares às condições utilizadas neste trabalho, conforme síntese reportada por Borlaf, et al. (36). Seguindo a mesma linha, e para comparações diretas, nanopartículas de TiO_2 foram obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em uma síntese adaptada da síntese realizada por Borlaf et al. (36). Nos dois casos, realizaram-se estudos das principais características que influenciam na atividade fotocatalítica do material, sendo estas apresentadas e discutidas nos apêndices.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo reporta e detalha os resultados obtidos neste trabalho de tese de doutorado. Inicialmente serão apresentados os estudos sobre as condições de síntese para a obtenção de Nb_2O_5 e óxidos mistos de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ nanoparticulados (sóis e xerogéis) pelo método sol-gel coloidal. Nesta etapa, serão detalhados e discutidos os principais parâmetros que influenciam nas características finais dos sóis, tais como: tamanho de partícula, potencial zeta e viscosidade. Em seguida, os resultados referentes às fases cristalinas, morfologia e atividade fotocatalítica dos xerogéis obtidos em função das diferentes temperaturas de calcinação serão apresentados e discutidos. Com o objetivo de comparar diferentes métodos de síntese na obtenção de materiais nanoparticulados, serão apresentados os resultados da preparação de Nb_2O_5 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, detalhando e discutindo o estudo da obtenção das nanopartículas, bem como, avaliando as fases cristalinas, morfologia e os resultados fotocatalíticos em função das diferentes temperaturas de calcinação. Por fim, estudos sobre a obtenção e caracterização de filmes finos pelo método de imersão (*dip-coating*) serão apresentados.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Nb_2O_5 E ÓXIDOS MISTOS ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) PELO MÉTODO SOL-GEL

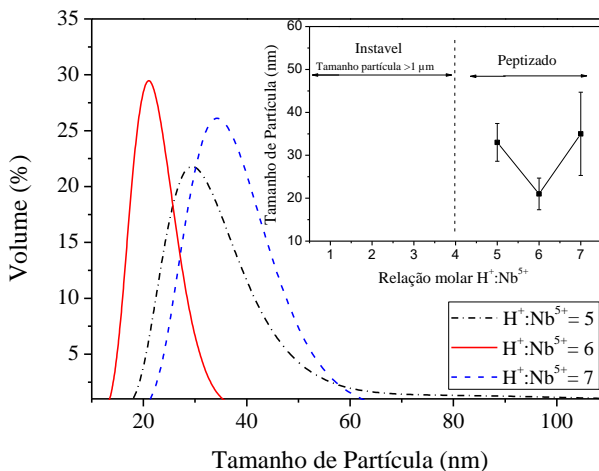
4.1.1 Preparação e caracterização dos sóis de Nb_2O_5

Como primeiro passo dessa etapa, foram testados vários tipos de meios para dissolver o penta cloreto de nióbio (água, álcool, acetona e diferentes tipos de ácidos), buscando-se a melhor alternativa para obter uma dissolução estável e reacional. A partir deste estudo prévio, observou-se que o ácido acético glacial apresentou os melhores resultados sendo então definido como o meio dissolvente do NbCl_5 . A dissolução do precursor de nióbio (NbCl_5) em ácido acético glacial produziu a formação de um complexo de acetato de nióbio. Para isso, foi utilizado um excesso de ácido acético (relação molar 1:15) com o objetivo de garantir a sua formação. Durante o processo, observou-se a liberação de $\text{HCl}(\text{g})$ enquanto a cor da solução mudava desde amarelo até incolor. Após a completa dissolução (solução incolor), o complexo de acetato de nióbio foi rapidamente hidrolisado em uma mistura de água e ácido nítrico observando a formação de grandes precipitados de um sólido branco (Nb_2O_5). Estes precipitados, durante a etapa de peptização, foram

rompendo-se progressivamente dando lugar a outros de menor tamanho até a formação das nanopartículas, mudando o sistema desde uma suspensão instável com um tamanho de partícula micrométrico, até a formação de um sol translúcido, estável e nanoparticulado. O fenômeno de peptização ocorre mediante um processo físico (agitação mecânica) e, principalmente, por um processo físico-químico, onde a adsorção dos prótons do meio, sobre a superfície dos aglomerados de Nb_2O_5 , provoca a ruptura progressiva, principalmente por forças eletrostáticas, dando origem a um sol nanoparticulado com elevada estabilidade (mecanismos de estabilização eletrostático) (85,87).

Para a otimização da síntese e obtenção de um sol estável de Nb_2O_5 com menor tamanho de partícula, foram estudadas de diferentes relações molares de $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}$ conforme pode ser observado pela análise da Figura 14. Percebe-se que nos sóis com menor relação molar $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}$ (1 a 4), o processo de peptização não ocorre, resultando em sóis instáveis com tamanho de partícula maior que $1 \mu\text{m}$. Esse processo pode ser explicado pela baixa concentração de H^+ e, com isso, uma menor repulsão eletrostática, o que não permite que os aglomerados se quebrem para gerar as nanopartículas e, portanto, o sol obtido apresenta diferentes tamanhos de partículas e elevada instabilidade. Para maior relação molar $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}$ (5, 6 e 7), o processo de peptização levou à formação de sóis nanoparticulados com elevada estabilidade e com a distribuição do tamanho de partícula monomodal. Em todos os casos, observam-se tamanhos de partícula entre 20 e 60 nm, confirmando que os sóis são nanoparticulados. A relação molar $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}=6$ apresentou o menor tamanho de partícula (~ 21 nm) e a distribuição mais homogênea entre as diferentes relações comparadas. Sendo assim, essa relação molar foi estabelecida como relação otimizada de $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}$ para o estudo e a caracterização dos sóis e xerogéis.

Figura 14: Distribuição de tamanho de partícula, ponderada por volume de sóis peptizados e o tamanho das partículas em função da razão molar $H^+ : Nb^{5+}$.



Fonte: Autor (2017)

Com a relação molar $H^+ : Nb^{5+}$ otimizada, realizaram-se estudos para avaliar os efeitos das diferentes temperaturas de síntese e diferentes relações molares ($Nb^{5+} : H_2O$) no tamanho de partícula e no tempo de peptização, conforme os dados apresentados na Tabela 5. Foram avaliadas três temperaturas (35, 50 e 65 °C), sendo possível observar que, para temperaturas de síntese mais baixas (35 e 50 °C), os resultados de tamanho médio de partícula são muito similares. Entretanto, a 50 °C, o processo de peptização é concluído em um tempo um pouco menor que as amostras sintetizadas a 35 °C. A 65 °C, o processo de peptização não ocorre, provavelmente pela evaporação da água do sistema, formando um sol instável com tamanho de partícula maior que 1 μm . Com a análise dos resultados e pelo menor consumo de energia associado à maior segurança do sistema, optou-se pela temperatura de 35 °C. Entre as diferentes relações molares ($Nb^{5+} : H_2O$) estudadas, o melhor resultado foi obtido para a relação 1:200, onde o sol apresentou o menor tamanho de partícula com um maior concentração de sólidos.

Tabela 5: Estudo das diferentes temperaturas de síntese e das diferentes relações molares $\text{Nb}^{5+}:\text{H}_2\text{O}$ sobre o processo de peptização e tamanho de partícula.

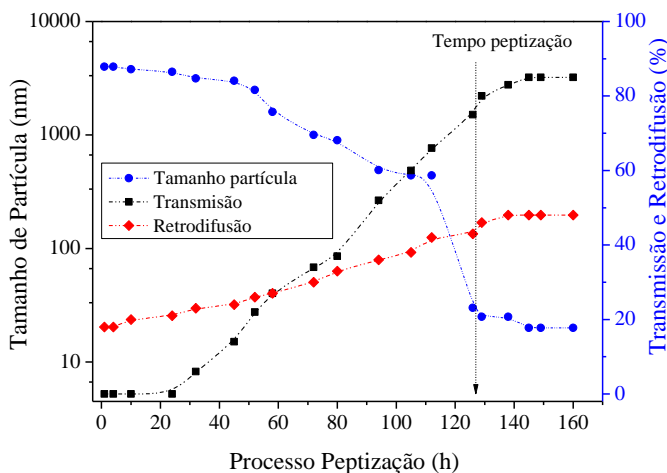
Temperatura de síntese (°C)	Tempo de peptização (h)	Tamanho de partícula
35	~128	19 nm
50	~119	21 nm
65	Não peptizou	>1 μm

Relação molar $\text{Nb}^{5+}:\text{H}_2\text{O}$	Tempo de peptização (horas)	Tamanho de partícula
1/100	Não peptizou	>1 μm
1/200	~128	21 nm
1/400	~126	25 nm

Fonte: Autor (2017)

Com os principais parâmetros da síntese padronizados e com objetivo de realizar uma análise mais detalhada da evolução do processo de peptização em função do tempo, um conjunto de três análises ópticas (difração laser, dispersão dinâmica de luz e múltiplo espalhamento de luz) foi realizado, conforme representado na Figura 15. É possível observar que, para tempos de peptização mais baixos, o sol apresenta grandes aglomerados, decorrentes do rápido processo de hidrólise, que estão na faixa dos micrometros. Também é possível observar que o sol é opaco, de modo que não permite a transmissão de luz, levando a valores de transmissão baixos. Com o passar do tempo, o tamanho de partícula diminui progressivamente formando um sol nanoparticulado e translúcido. Quando os três parâmetros (tamanho de partícula, transmissão e retroespalhamento) atingem um valor constante, é então definido o tempo de peptização do processo. Neste sistema, o tempo necessário para a peptização do sol de Nb_2O_5 foi de aproximadamente 128 h.

Figura 15: Evolução do tamanho de partícula e propriedades ópticas em função do tempo de peptização.



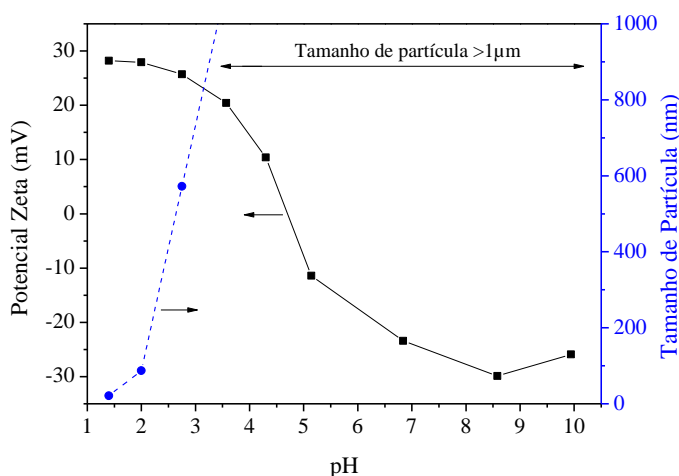
Fonte: Autor (2017)

Analisando os principais parâmetros envolvidos no processo de peptização, é possível concluir que a superfície das nanopartículas completamente carregadas pelas cargas elétricas do meio, nesse caso, prótons provenientes do ácido nítrico, promovem uma forte repulsão eletrostática gerando um sistema com elevada estabilidade. Se a concentração de prótons for insuficiente para recobrir toda a superfície, o sistema tende a apresentar menor estabilidade, levando à formação de partículas de maiores tamanhos. Para concentrações de H^+ muito baixas, o processo de peptização tende a não ocorrer. Embora este seja o principal mecanismo de peptização, concentrações muito elevadas de H^+ provocam um efeito de sobrefloculação levando à aglomeração das nanopartículas já peptizadas.

A determinação do potencial zeta das nanopartículas é fundamental para o entendimento da estabilidade do sistema coloidal. Nesse contexto, o comportamento do potencial zeta do sol de Nb_2O_5 em função do pH pode ser observado pela análise da Figura 16. Percebe-se que o sol sintetizado apresenta em valores de pH ácido (1- 2), potencial zeta em torno de 30 mV, valor suficiente para manter a estabilidade do sol produzido. De fato, os pequenos tamanhos de partícula, medidos para estes valores de pH, confirmam a alta estabilidade do sol sintetizado. Entretanto, à medida que o sol se aproxima do ponto isoelétrico (pH ~5)

as partículas sofrem processos de desestabilização e floculação, conforme é possível observar pelo aumento do tamanho de partícula ($>1 \mu\text{m}$). Para valores de pH maiores que 8, também são encontrados altos valores de potencial zeta (-30 mV), porém, nestes casos se perde a estabilidade gerada pela síntese que ocorre em pH muito ácido. Ou seja, a rota de síntese produz um sol que permanece estável apenas em condições de pH extremamente ácido.

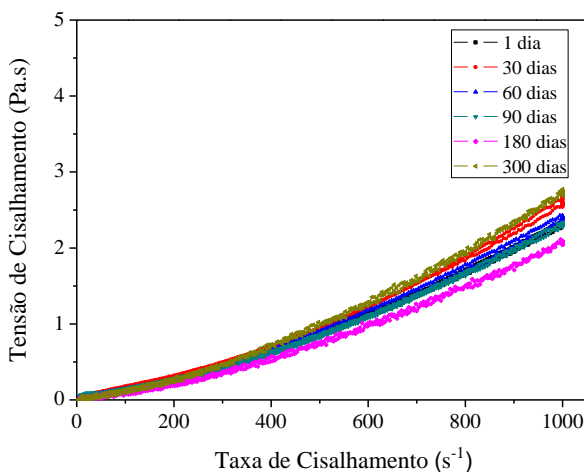
Figura 16: Variação do potencial zeta e tamanho de partícula do sol sintetizado em função do pH.



Fonte: Autor (2017)

A fim de avaliar a estabilidade do sol de Nb_2O_5 ao longo do tempo, análises de viscosidade do sol produzido foram realizadas periodicamente durante 10 meses após a síntese, conforme é possível observar na Figura 17. Para minimizar as interações entre partículas, as amostras foram armazenadas em geladeira a uma temperatura de $\sim 5^\circ\text{C}$. Em todos os casos, é possível observar que as curvas de viscosidade são semelhantes, apresentando variações mínimas, demonstrando a elevada estabilidade do sistema em longos períodos de tempo.

Figura 17: Curvas de fluxo do sol de Nb_2O_5 ao longo do tempo de envelhecimento.

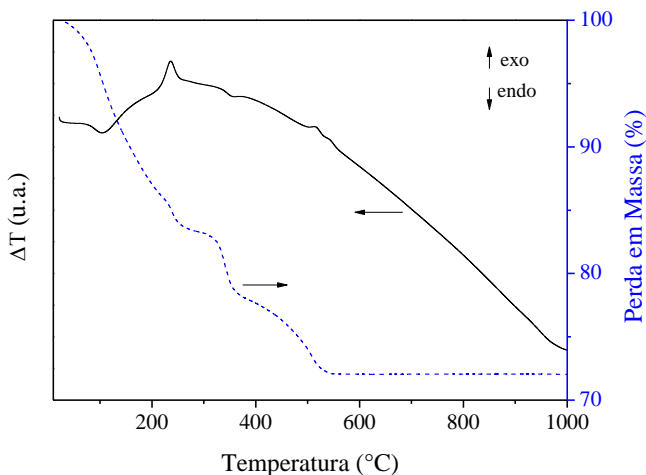


Fonte: Autor (2017)

4.1.2 Obtenção e caracterização dos xerogéis de Nb_2O_5

Os xerogéis foram obtidos pela secagem dos sóis em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Para determinar a temperatura de tratamento térmico (calcinação) para a eliminação de materiais adsorvidos na superfície das nanopartículas análises de TG e DSC foram realizadas, conforme apresentado na Figura 18. É possível observar que o pó de óxido de nióbio apresentou na curva de TG, uma primeira perda de massa até $200\text{ }^\circ\text{C}$ resultante, basicamente, da evaporação de moléculas de água e ácido acético adsorvidas fisicamente no material. Esta perda de massa é acompanhada por um pequeno pico endotérmico na curva de DSC a $120\text{ }^\circ\text{C}$. No intervalo de temperatura de $200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ a perda de massa pode ser provavelmente atribuída à degradação de compostos orgânicos. Nesta faixa de temperatura, a curva de DSC revela um pico exotérmico centrado em $250\text{ }^\circ\text{C}$ devido à decomposição e liberação de calor das espécies orgânicas do meio pela combustão. A perda de massa no intervalo de temperatura de $320\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser associada à desidratação e à evaporação das moléculas de água adsorvida quimicamente, bem como a decomposição de uma pequena porção de resíduos orgânicos e grupos nitratos.

Figura 18: Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de perda de massa (TG) do xerogel de Nb_2O_5 .

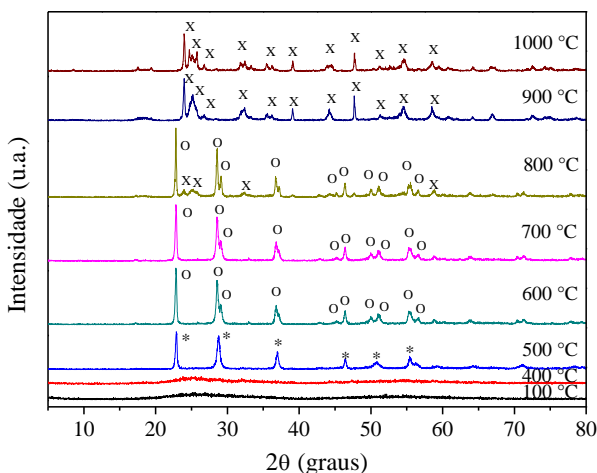


Fonte: Autor (2017)

A avaliação das fases cristalinas obtidas nas amostras Nb_2O_5 foi realizada por DRX. Os difratogramas de raio X das amostras em função das diferentes temperaturas de tratamento térmico (calcinação) são apresentados na Figura 19. É possível observar que para baixas temperaturas de tratamento térmico até (400 °C) o xerogel sintetizado apresenta características amorfas. A partir de 500 °C picos de DRX bem definidos referentes à fase TT- Nb_2O_5 são claramente observados. Esta fase, apresenta uma estrutura pseudo-hexagonal (JCPDS 00-007-0061) e é considerada uma forma metaestável e menos cristalina que a fase T- Nb_2O_5 (ortorrômbico), sendo geralmente estabilizada por OH^- , Cl^- ou vacâncias, neste caso, em especial meios decorrentes da síntese sol-gel coloidal. Distintamente, no entanto, o padrão de DRX em 600 °C apresenta divisão de pico nas zonas angulares de $\sim 28^\circ$, juntamente com o aparecimento de vários picos adicionais de baixa intensidade, observações que demonstram a ocorrência da transformação da fase TT- Nb_2O_5 para T- Nb_2O_5 (JCPDS 00-030-0873). Isto é razoável, porque as estruturas pseudo-hexagonal e ortorrômbica referente as fases TT e T são muito semelhantes. No entanto, a fase T é a forma cristalográfica de baixa temperatura melhor cristalizada, do Nb_2O_5 . Em temperaturas mais elevadas (800 °C) é possível observar o aparecimento de um conjunto de picos de baixa intensidade semelhantes às da fase H (monoclínica), que a

maiores temperaturas (900 °C) são melhores observados indicando o processo de transformação das fases T-Nb₂O₅ para H-Nb₂O₅. Finalmente, com o aumento da temperatura a 1000 °C, é possível observar uma estrutura cristalina monoclinca (JCPDS 00-019-0859) bem definida, que estaria de acordo com a formação da fase H-Nb₂O₅.

Figura 19: DRX de pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 100 °C a 1000 °C. (*: pseudo-hexagonal, O: ortorrômbica, X: monoclinca).

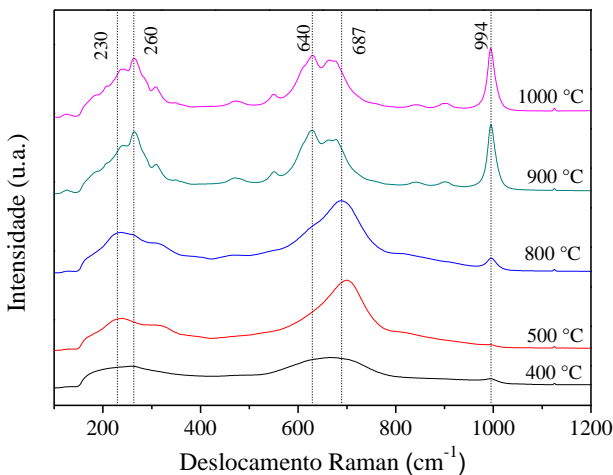


Fonte: Autor (2017)

Por apresentar-se como uma técnica sensível a mudanças na estrutura de materiais e com o objetivo de complementar as análises de DRX, a técnica de espectroscopia de Raman foi utilizada, conforme mostrada na Figura 20. Percebe-se que a amostra tratada termicamente a 400 °C apresenta uma banda larga com baixa intensidade centrada em 650 cm⁻¹ característica da fase amorfa de Nb₂O₅. O espectro da amostra tratada a 500 °C apresenta um modo de vibração principal centrado entre 650 a 730 cm⁻¹ relacionado ao aumento da ordem de ligação dos poliedros do NbO devido à estrutura mais ordenada com vibrações de baixa distorção decorrente do processo de cristalização. Poucas são as diferenças entre os espectros de Raman das amostras tratadas a 500 e 800 °C. No entanto, em maiores temperaturas é possível observar a presença de um pequeno ombro em 640 cm⁻¹ e uma banda bem definida a 994 cm⁻¹, características de uma fase monoclinca de estrutura octaédrica levemente distorcida. As amostras tratadas a temperaturas

mais elevadas (900 e 1000 °C) apresentam espectros Raman bem definidos, característicos da estrutura monoclinica. O modo ativo centrado em $\sim 994 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado com modos de estiramento de ligações terminais de superfície de Nb=O em NbO_6 octaédrico com um grau mais elevado de distorção. As bandas adicionais de Raman na região de baixo comprimento de onda entre 220 e 310 cm^{-1} são características dos modos de flexão de ligações Nb-O-Nb (24,88,89).

Figura 20: Espectros de Raman dos xerogéis de Nb_2O_5 em função da temperatura de calcinação.

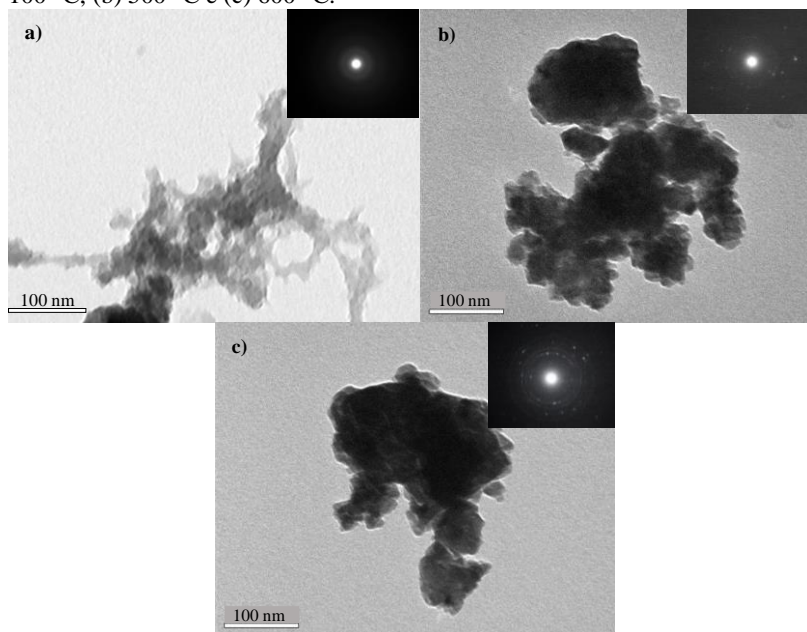


Fonte: Autor (2017)

Com o objetivo de confirmar os resultados discutidos até o momento, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de Nb_2O_5 tratadas termicamente a 100, 500 e 600 °C são apresentadas na Figura 21 a, b, c respectivamente. Um conjunto tridimensional desordenado de nanopartículas é claramente observado na amostra calcinada a 100 °C (Figura 21a). Este conjunto é formado por aglomerados de nanopartículas com unidades apresentando dimensões inferiores a 30 nm, o que concorda com as medidas de tamanho de partículas (Figura 14). Cabe destacar que o elevado estado de aglomeração é decorrente do processo de secagem do sol, no qual se favorece a desestabilização do sistema e a aglomeração das partículas que inicialmente estavam relativamente bem dispersas após a síntese e o processo de peptização. Nas amostras calcinadas a 500 °C e 600 °C

(Figura 21b e 21c), também é possível observar o elevado grau de aglomeração das nanopartículas, que nesse caso, está sendo favorecido pelo processo de tratamento térmico. As análises de difração de elétrons demonstraram que a amostra tratada a 100 °C apresenta uma fase amorfa, enquanto as amostras tratadas a 500 °C e 600 °C apresentaram padrões de difração semelhantes. Entretanto, a amostra tratada a 600 °C apresentou padrões com maior intensidade e a presença de mais planos cristalográficos, o que estaria de acordo com a transformação da fase metaestável de menor cristalinidade obtida a baixas temperaturas (TT-Nb₂O₅) para a fase de maior cristalinidade (T-Nb₂O₅), mostrando boa concordância com as análises de DRX.

Figura 21: Imagens de MET das amostras sintetizadas de Nb₂O₅ calcinadas a: (a) 100 °C, (b) 500 °C e (c) 600 °C.

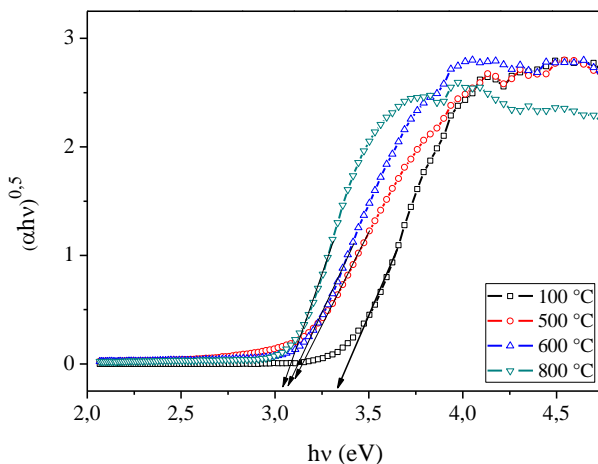


Fonte: Autor (2017)

As energias de *band gap* das amostras calcinadas a diferentes temperaturas foram obtidas por espectroscopia de refletância difusa UV-Vis e determinadas pela representação TAUC (90), para um semicondutor indireto. O valor de *band gap* foi estimado traçando uma tangente à reta obtida pelo gráfico $(\alpha h\nu)^{0.5}$ por $h\nu$ tal que o intercepto desta tangente no

eixo x é o valor estimado de *band gap*. Os valores obtidos apresentam uma variação de 3,3 eV a 3,0 eV com o aumento da temperatura de calcinação, como pode ser observado na Figura 22. Este deslocamento pode estar associado com a formação das fases cristalinas de Nb₂O₅, como também, com a geração de defeitos decorrentes dos tratamentos térmicos. De acordo com os resultados obtidos, demonstra-se que as amostras de Nb₂O₅ absorvem radiação no intervalo de comprimento de onda de ~380 nm e, portanto, as medições catalíticas foram efetuadas sob radiação ultravioleta.

Figura 22: Representação de Tauc para os xerogéis calcinados a diferentes temperaturas. As setas indicam o valor de *band gap* calculado por extrapolação da região linear.



Fonte: Autor (2017)

A eficiência fotocatalítica dos xerogéis de Nb₂O₅ calcinados a diferentes temperaturas foi avaliada pela degradação do corante azul de metileno, acompanhando a concentração do corante em função do tempo de exposição sob radiação UV. Por ser reportado na literatura como um dos semicondutores mais utilizados em processos fotocatalíticos e para uma comparação direta entre os materiais, o TiO₂ foi obtido pelo mesmo processo de síntese, neste caso sol-gel coloidal, e foi avaliado nas mesmas condições das amostras de Nb₂O₅. Antes dos ensaios de fotodegradação foram realizadas experiências de adsorção no escuro (sem a presença da

radiação UV), evidenciado uma baixa adsorção do corante (menos do que 1% da concentração inicial de AM) em todas as amostras preparadas.

A Figura 23 mostra as curvas de degradação obtidas para as amostras secas e calcinadas. É possível observar que a amostra calcinada a 500 °C (fase TT) apresenta a atividade fotocatalítica mais elevada, seguida da amostra calcinada a 600 °C (fase T). No entanto, as amostras secas a 100 °C (amorfo) e calcinadas a 800 °C (fases T+monoclínica) mostram uma atividade fotocatalítica significativamente menor.

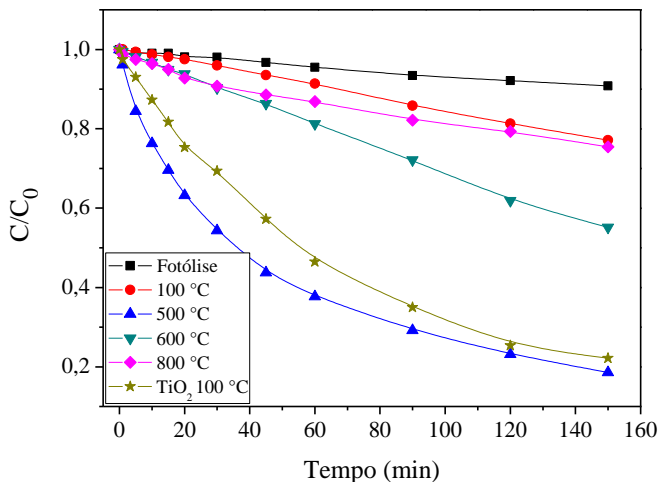
Sabendo-se que a área de superfície de um catalisador gera influência na atividade fotocatalítica quando este é aplicado em processos heterogêneos e a fim de obter maiores informações para a explicação destes resultados, realizaram-se medidas de área de superfície específica nas diferentes amostras. Foram observados resultados de 18, 22, 14 e 6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para as amostras secas a 100 °C e calcinadas a 500, 600 e 800 °C, respectivamente. O pequeno aumento da área superficial quando calcinada a 500 °C, provavelmente está aliado ao processo de eliminação dos compostos orgânicos do meio, sendo que a maiores temperaturas são observados valores menores como se poderia esperar de tratamentos térmicos.

Embora seja observada uma pequena variação nos resultados de área superficial, e esta melhorar o desempenho fotocatalítico da amostra calcinada a 500 °C, é possível concluir, pela diferença significativa entre os resultados de fotocatalise, que o fator determinante na fotoatividade do material está relacionado com as diferentes fases cristalinas formadas. Portanto, neste caso, a fase TT (indexada como estrutura cristalina pseudo-hexagonal) mostra a maior fotoatividade seguida pela fase T (estrutura ortorrômbica). Foi mencionado anteriormente (22) que a característica mais distintiva da fase TT em comparação com outras fases de Nb_2O_5 é a presença de grupos estabilizadores como OH^- e vacâncias, que neste caso, podem desempenhar um papel positivo no processo fotocatalítico pela maior hidroxilação superficial do material nesta fase. A menor atividade fotocatalítica observada na amostra tratada a 600 °C, pode estar relacionada com a menor área superficial, como também com a cristalização total da fase T, levando à perda dos grupos superficiais acima mencionados. A comparação de área superficial das amostras secas a 100 °C (estrutura amorfa) e calcinadas a 800 °C (estrutura ortorrômbica/monoclínica) aponta para alguma atividade fotocatalítica da amostra calcinada a 800 °C.

Por fim, comparando diretamente os resultados das amostras com maior fotoatividade do Nb_2O_5 (fase TT com área superficial de $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) com o as amostras de TiO_2 (fase anatase com área superficial de

101 m² g⁻¹) obtida em condições de similares (destacadas nos apêndices) é possível observar que o Nb₂O₅, apesar da menor área superficial, apresentou atividade fotocatalítica superior ao TiO₂ sintetizado pela mesma rota de síntese, confirmando com isso, a eficiência do Nb₂O₅ sintetizado.

Figura 23: Curvas da degradação fotocatalítica do azul de metileno, concentração de corante em função do tempo de irradiação para as amostras de Nb₂O₅ sintetizadas e secas a 100 °C e calcinadas a 500, 600 e 800 °C.



Fonte: Autor (2017)

4.1.3 Preparação e caracterização dos sóis de Nb₂O₅:TiO₂

Esta etapa do trabalho apresenta uma estratégia de síntese para a obtenção de Nb₂O₅:TiO₂ nanoparticulado, avaliando a influência dos resultados obtidos nas propriedades fotocatalíticas.

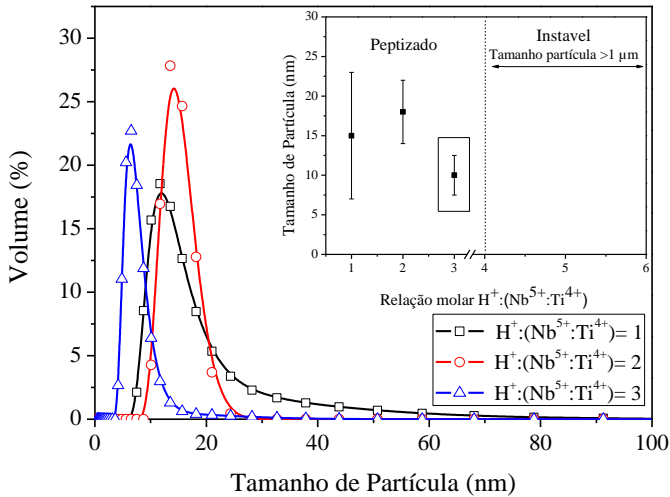
A preparação iniciou com a dissolução de NbCl₅ em ácido acético glacial, seguindo os mesmos procedimentos reportados no estudo realizado para a obtenção dos sóis de Nb₂O₅. Subsequentemente, a dissolução obtida e o isopropóxido de titânio foram hidrolisados em uma mistura de água e ácido nítrico, sendo avaliado a influência das diferentes relações molares H⁺:(Nb⁵⁺: Ti⁴⁺) (1, 2, 3, 4 e 5) na distribuição do tamanho de partícula, uma vez que estes parâmetros, estão diretamente relacionados com o processo de peptização. Conforme os resultados analisados na síntese sol-gel Nb₂O₅, reportada anteriormente, optou-se

por manter constantes os demais parâmetros relacionados com a síntese, tais como: relação molar $\text{H}_2\text{O}:(\text{Nb}^{5+}:\text{Ti}^{4+})$ em 1:200 e temperatura de 35 °C.

A Figura 24 mostra as distribuições de tamanho de partícula das amostras peptizadas com diferentes relações molares. Observa-se que, para relações molares entre 1 e 3, o processo de peptização ocorre após ~60 h, levando à formação de sóis nanoparticulados. Comparando os resultados de distribuição de tamanho de partícula, a amostra com relação molar de 3 mostrou a distribuição mais homogênea, apresentando o menor tamanho (~8 nm). No caso do sol preparado com uma razão molar de 1, o pico médio é observado a ~15 nm mas uma cauda prolongada também está presente com tamanhos de partículas até 80 nm. Isto pode estar relacionado com o processo de peptização incompleto devido à baixa concentração de H^+ no sistema, não permitindo a ruptura completa dos aglomerados. No caso do sol com relação molar de 2, o tamanho de partícula mostra apenas um pico confirmando que a concentração do H^+ é suficiente para a obtenção das nanopartículas. No entanto, em comparação com o sol sintetizado na relação molar de 3, o tamanho de partícula é ligeiramente maior e, embora as nanopartículas estejam bem dispersas e o sol seja estável, é possível melhorar o grau de dispersão das partículas a partir de 17 a 8 nm. No caso dos sóis sintetizados com relações molares mais elevadas (4 a 6), o processo de peptização ocorreu em tempos menores (48 h). No entanto, após algumas horas, as nanopartículas se aglomeraram, demonstrando a instabilidade destes sóis. Este fato pode ser explicado pelo excesso da concentração de H^+ no sistema. Por conseguinte, a relação ideal de $\text{H}^+:(\text{Nb}^{5+}:\text{Ti}^{4+})$ foi estabelecida como 3.

Em comparação com os sóis de Nb_2O_5 obtidos na etapa anterior deste trabalho com sóis de TiO_2 obtidos via sol-gel (apresentados nos apêndices), a melhor relação molar $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+}$ e $\text{H}^+:\text{Ti}^{4+}$ foi encontrada na proporção 6 e 0,2 respectivamente. É interessante salientar que nesta síntese em que ambos os óxidos foram sintetizados ao mesmo tempo, a melhor relação molar está entre os valores obtidos para a síntese de óxido de metal de cada um separadamente.

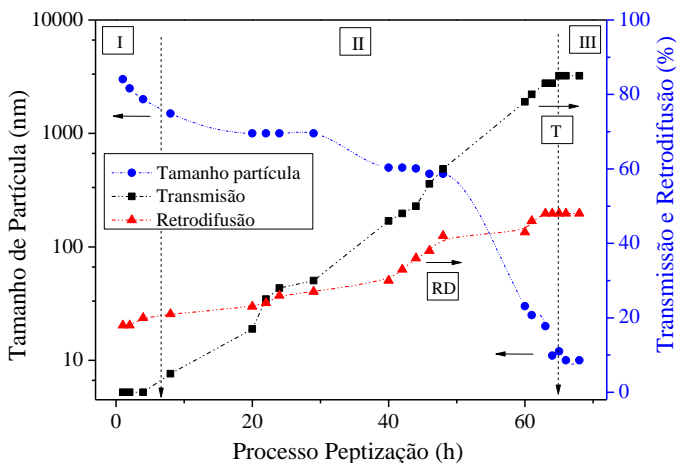
Figura 24: Distribuição de tamanho de partícula dos sóis peptizados e o tamanho das partículas em função da relação molar $H^+:(Nb^{5+}:Ti^{4+})$.



Fonte: Autor (2017)

A Figura 25 mostra a evolução do processo de peptização pelo conjunto de três análises ópticas (difração laser, dispersão dinâmica de luz e múltiplo espalhamento de luz). Seguindo o protocolo estabelecido por Borlaf et al. (91) e Colomer et al. (87), foram diferenciadas três principais fases durante o processo. A primeira fase caracteriza-se pela presença de grandes aglomerados que, ao longo do tempo, irão romper-se devido à ação das energias térmicas e mecânicas fornecidas pela agitação e temperatura, como também pela a ação de H^+ presentes no meio. A segunda fase é estabelecida no momento em que a amostra passa a apresentar sinais de transmissão (T diferente de 0), podendo ser descrita como tempo de transição do processo de peptização. A terceira fase é observada quando os parâmetros se tornam constantes com o tempo. Nesta fase, é possível definir o tempo final de peptização, que nesse caso, é após 64 h. Quando o sol é completamente estável (sem qualquer aglomeração ou sedimentação), a terceira fase não está delimitada no tempo, mas, no caso das condições de síntese estudadas com maior relação molar (4-6), é possível limitar esta fase a um curto período de tempo.

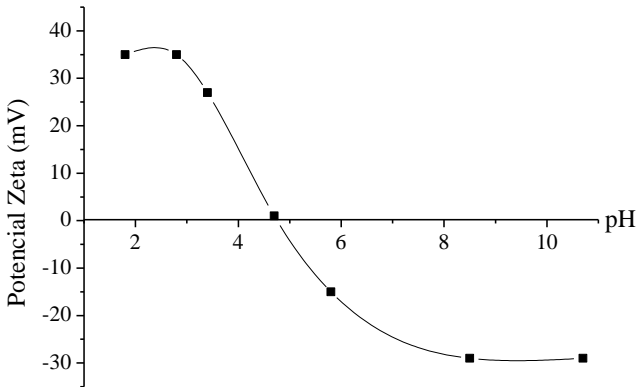
Figura 25: Evolução do tamanho de partícula e das propriedades ópticas em função do tempo de peptização.



Fonte: Autor (2017)

Para avaliar a estabilidade do sistema e controlar os possíveis processos de coagulação/sedimentação, medidas de potencial zeta do sol de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ em função do pH foram realizadas, conforme apresentadas na Figura 26. É verificado que, para valores de pH extremos (menores que 3 e maiores que 8), o sol sintetizado apresenta potencial zeta em torno de ± 30 mV, valor suficiente para manter a estabilidade do sol produzido. Em valor de pH natural ~ 2 , o potencial zeta é de $+35$ mV, indicando a presença de cargas superficiais que confirmam a elevada estabilidade do sol sintetizado, conforme comprovado pela análise de distribuição de tamanho de partícula. O ponto isoelétrico é observado em valores de pH $\sim 4,8$. Nestas condições não há dupla camada elétrica efetiva e são observados fenômenos de coagulação e sedimentação.

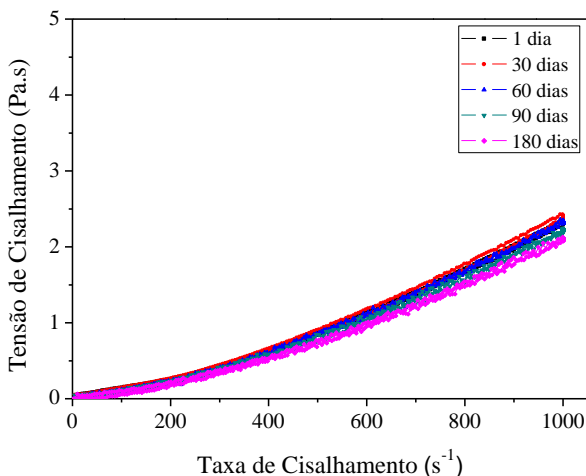
Figura 26: Variação do potencial zeta do sol de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ sintetizado em função do pH.



Fonte: Autor (2017)

As análises de viscosidade dos sóis representadas na Figura 27 foram realizadas periodicamente durante 6 meses, a fim de avaliar a estabilidade do sol de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ ao longo do tempo. Para minimizar as interações entre partículas, as amostras foram armazenadas em geladeira a uma temperatura de $\sim 5^\circ\text{C}$. Em todos os casos é possível observar que não ocorreram grandes variações nas curvas de viscosidade, demonstrando, com isso, que não houve processos de gelificação e aglomeração, o que levaria à perda de estabilidade dos sóis e a um aumento da viscosidade dos materiais.

Figura 27: Curvas de fluxo do sol de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ ao longo do tempo de envelhecimento.



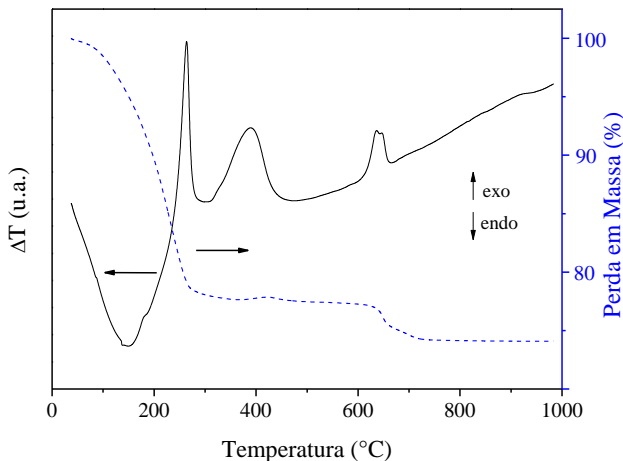
Fonte: Autor (2017)

4.1.4 Obtenção e caracterização dos xerogéis de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$

Conforme já descrito no procedimento experimental, os xerogéis foram obtidos pela secagem dos sóis em estufa a 100 °C por 24 h. Na Figura 28 verificam-se os fenômenos decorrentes do tratamento térmico pelas curvas de TG e ATD do xerogel previamente moído. É possível observar na curva de TG que o xerogel apresentou dois eventos diferentes de perda de massa. O primeiro ocorre a partir da temperatura inicial até 270 °C e está associado a um processo endotérmico decorrente da evaporação de água e moléculas de ácido acético adsorvido fisicamente sobre a superfície das nanopartículas. As temperaturas mais altas (260 e 390 °C), fenômenos exotérmicos foram observados na curva de ATD, e são atribuídos à combustão de compostos orgânicos, tais como: ácido acético e/ou isopropanol produzido como produtos secundários da síntese. A segunda perda de massa é observada 620-700 °C e está associada a um processo exotérmico que pode ser explicado pela decomposição de uma pequena porção de compostos orgânicos com um peso molecular mais elevado (devido à possibilidade de reações de polimerização entre os componentes orgânicos catalisadas pelas condições ácidas) e ou grupos nitrato, bem como a cristalização de uma fase ou a reação entre os dois óxidos.

Os resultados das análises térmicas auxiliaram para estabelecer as condições de calcinação para os xerogéis dos óxidos mistos, sendo definidas as principais temperaturas de calcinação (500, 650 e 800 °C) para análises posteriores.

Figura 28: Análise Térmica Diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) do xerogel $\text{TiO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$.



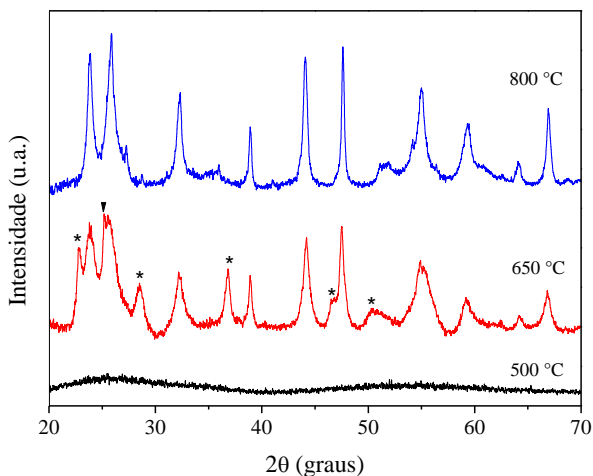
Fonte: Autor (2017)

Os difratogramas de raio X dos xerogéis calcinados a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 29. Nas amostras obtidas em baixas temperaturas de calcinação (≤ 500 °C) do xerogel sintetizado é amorfo. As maiores temperaturas (650 °C) características cristalinas são observadas, apresentando os principais picos a $23,9^\circ$, $25,8^\circ$, $32,3^\circ$, $38,9^\circ$, $44,3^\circ$ e $55,1^\circ$ decorrentes da formação da fase TiNb_2O_7 com estrutura cristalina monoclinica (JCPDS 01-070-2009, e 01-077-1374 00-039 - 1407). Além disso, picos adicionais a $25,3^\circ$ e a $22,7^\circ$, $28,6^\circ$, $36,7^\circ$, $46,3^\circ$, $50,6^\circ$ são atribuídos às fases cristalinas anatase- TiO_2 (JCPDS N° 01-078-2486) e Nb_2O_5 pseudo-hexagonal (JCPDS 00-007-0061), respectivamente. No entanto, com o aumento da temperatura de calcinação a 800 °C, os picos identificados estão em concordância com a fase TiNb_2O_7 (JCPDS 01-070-2009, 00-039 - 1407), sugerindo a formação majoritária desta fase. Conforme reportado por Cheng et al. (40), Lou et al. (92) e Lu et al. (41), TiNb_2O_7 pertence a um sistema monoclinico (grupo espacial: $C2/m$, $a=20,351$ Å, $b=3,801$ Å, $c=11,882$ Å e $\beta=120,191$ Å), que consiste em

um sistema octaedro MO_6 ($M= Nb, Ti$) onde cada cátion é coordenado por seis íons de oxigênio de aresta e vértice compartilhado, sugerindo que os átomos de Ti e Nb estão dispostos de forma aleatória e desordenada.

A síntese deste material a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e a sua presença como fase principal a $800\text{ }^\circ\text{C}$ confirmam que a via sol-gel coloidal é uma via de síntese fácil, de baixo custo e ambientalmente amigável para a obtenção do $TiNb_2O_7$ em comparação com outros métodos que requerem temperaturas mais elevadas.

Figura 29: Padrões de DRX de pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 500 a $800\text{ }^\circ\text{C}$. (\blacktriangledown , TiO_2 -anatase (JCPDS 01-078-2486) *, Nb_2O_5 -pseudo-hexagonal (JCPDS: 00-007-0061) e $TiNb_2O_7$ (JCPDS 01-070-2009, 01-077-1374 e 00-039-1407).



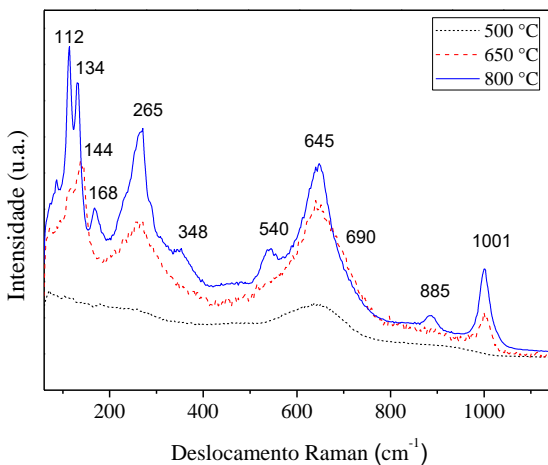
Fonte: Autor (2017)

Espectros Raman apresentados na Figura 30 também foram obtidos para confirmar a estrutura das amostras preparadas. É possível observar que, em baixas temperaturas de tratamento térmico ($\leq 500\text{ }^\circ\text{C}$), o xerogel calcinado apresenta uma banda larga de baixa intensidade centrada a 650 cm^{-1} , confirmando a fase amorfa (89). O espectro da amostra tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta características cristalinas com bandas de Raman observadas em 1001 e 645 cm^{-1} atribuídas a modos vibratórios de aresta compartilhada de octaedros NbO_6 e modos vibratórios da aresta compartilhada de octaedros TiO_6 , respectivamente presentes na fase $TiNb_2O_7$. Nesta mesma temperatura de bandas adicionais de Raman

correspondentes à fase anatase-TiO₂ a 144 cm⁻¹ e pseudo-hexagonal-Nb₂O₅ a 690 cm⁻¹, também foram detectadas (93,89). A 800 °C, são observadas bandas Raman bem definidas associadas à estrutura monoclinica de TiNb₂O₇. Nessa temperatura as bandas anteriormente observadas, centradas em 1001 e 645 cm⁻¹, também estão presentes. Entretanto, observam-se novas bandas a 540 e 885 cm⁻¹ atribuídas aos octaedros de vértice compartilhado de TiO₆ e NbO₆, respectivamente (42).

Bandas Raman adicionais na região de baixo comprimento de onda, isto é, de 100 a 350 cm⁻¹, são características dos modos de flexão de Nb-O e Ti-O e vibrações externas metal-metal no sistema monoclinico TiNb₂O₇, sendo algumas delas relacionadas a movimentos complexos envolvendo a participação de ambos os cátions (94,95).

Figura 30: Espectros de Raman dos xerogéis em função da temperatura de tratamento térmico.

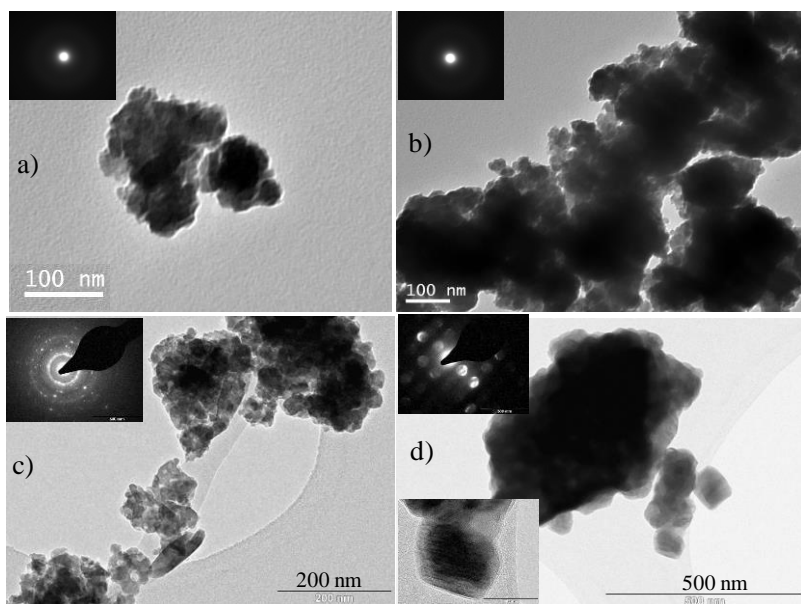


Fonte: Autor (2017)

A Figura 31 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para os xerogéis calcinados a diferentes temperaturas. Pequenos aglomerados de nanopartículas, com dimensões unitárias inferiores a 20 nm, são observados na amostra seca a 100 °C (Figura 31a). Estes tamanhos estão de acordo com as medições do tamanho das partículas verificadas na (Figura 24). Após calcinação a 500 e 650 °C (Figuras 31b e 31c), os cristais são maiores, como esperado após um

tratamento térmico, atingindo tamanhos superiores a 30 nm. A diferença principal entre as duas amostras é observada na análise de difração de elétrons, onde o xerogel calcinado a 500 °C apresenta o padrão difuso típico de uma fase amorfa, enquanto a amostra tratada a 650 °C apresenta o padrão de um material policristalino. Após calcinação a 800 °C (Figura 31d), os tamanhos dos aglomerados são maiores, como também, é possível observar cristais com ~80 nm. Também é possível observar pela difração de elétrons padrões indicativos de uma fase TiNb_2O_7 monoclínica. Estes resultados estão em concordância com as análises de DRX (Figura 29).

Figura 31: Micrografias de MET das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ calcinado a: (a) 100 °C (b) de 500 °C, (c) 650 °C e (d) 800 °C.

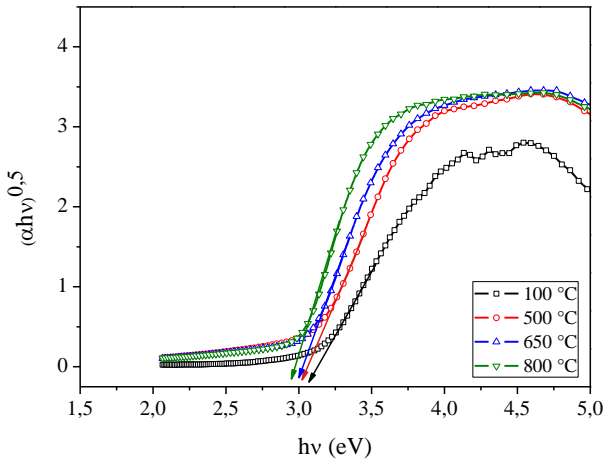


Fonte: Autor (2017)

Medidas de refletância difusa UV-Vis foram realizadas nos xerogéis calcinados em diferentes temperaturas para avaliar a influência do tratamento térmico sobre o *band gap* das amostras. Os valores de banda gap foram determinados pela representação TAUC (90), conforme apresentado na Figura 32. O *band gap* obtido para o xerogel, preparado a 100 °C, é de 3,1 eV e diminui a temperaturas de calcinação mais elevadas até ~2,9 eV. Este desvio para o vermelho da absorção óptica pode estar

associado à formação da fase de TiNb_2O_7 , mas também pela geração de diferentes defeitos como vacâncias de oxigênio decorrente dos tratamentos térmicos.

Figura 32: Representação de TAUC para os xerogéis calcinados a diferentes temperaturas. As setas indicam o valor do *band gap* calculado por extrapolação da região linear.



Fonte: Autor (2017)

A atividade fotocatalítica dos xerogéis obtidos em diferentes temperaturas de calcinação foi avaliada pela degradação do corante azul de metileno. Medidas de adsorção no escuro (antes da radiação UV) demonstraram uma baixa adsorção do corante (menos do que 1% da concentração inicial de AM) em todos os materiais.

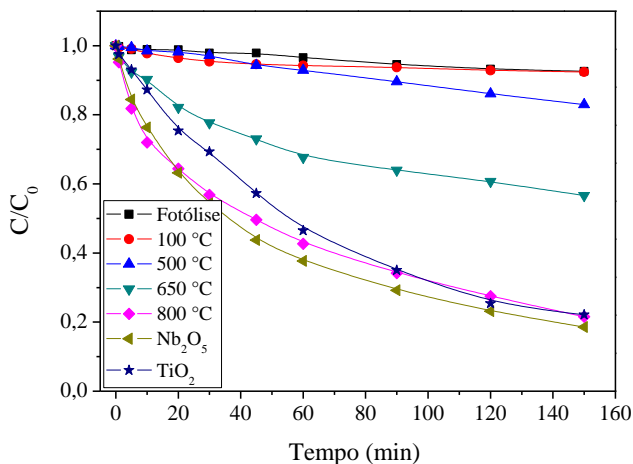
A Figura 33 apresenta o gráfico com dados da concentração de AM normalizada (C/C_0) pelo tempo de radiação UV. Como pode ser observado, a degradação do corante nos xerogéis amorfos (após secagem a 100 °C e calcinada a 500 °C) é quase desprezível, uma vez que apresenta pequenas diferenças em comparação com a fotólise direta de AM (sem qualquer catalisador).

Em contraste, os xerogéis calcinados a 650 °C e 800 °C apresentaram uma atividade fotocatalítica superior, especialmente nas amostras calcinadas a maiores temperaturas. Foi reportado anteriormente que a estrutura e composição da fase, o tamanho dos cristallitos e a cristalinidade são de grande influência na atividade fotocatalítica e nas

propriedades fotoeletroquímicas dos semicondutores. Portanto, uma das razões dadas para explicar tal influência é que o grau de cristalização afeta fortemente a migração de portadores fotoexcitados contra processos de recombinação. De acordo como o exposto, os xerogéis cristalinos mostram claramente a maior atividade fotocatalítica. Especificamente, a cristalização das fases anatase-TiO₂, pseudo-hexagonal-Nb₂O₅ e TiNb₂O₇ no xerogel calcinado a 650 °C e, principalmente, a fase de TiNb₂O₇ no xerogel calcinado a 800 °C são responsáveis pelo aumento da atividade fotocatalítica.

Além disso, considerando que o xerogel calcinado a 800 °C é constituído principalmente por TiNb₂O₇ e apresenta uma baixa área superficial cerca de 6 m² g⁻¹, pode-se concluir que a fase TiNb₂O₇ tem um elevado potencial fotocatalítico, semelhante aos melhores resultados fotocatalíticos dos óxidos puros Nb₂O₅ (fase TT) com área superficial de 22 m² g⁻¹ e TiO₂ (fase anatase) com área superficial de 104 m² g⁻¹.

Figura 33: Curvas de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno pelas amostras de (Nb₂O₅:TiO₂) secas a 100 °C e calcinadas a 500, 600 e 800 °C, Nb₂O₅ (500 °C) e TiO₂ (100 °C).



Fonte: Autor (2017)

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Nb₂O₅ PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Levando em consideração que a fotocatalise é um fenômeno de superfície que é fortemente dependente da superfície do catalisador e os grupos adsorvidos sobre a superfície, como OH⁻ (14,37), o desenvolvimento de métodos de síntese, simples e ambientalmente amigáveis para a preparação de nanomateriais é de grande importância para ampliar e melhorar suas aplicações potenciais.

Neste contexto, esta etapa do trabalho propôs desenvolver uma nova metodologia de síntese para a obtenção de Nb₂O₅, por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, como uma alternativa de síntese rápida, econômica de energia e promissora para a preparação de nanomateriais funcionais em grande escala.

4.2.1 Preparação e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅

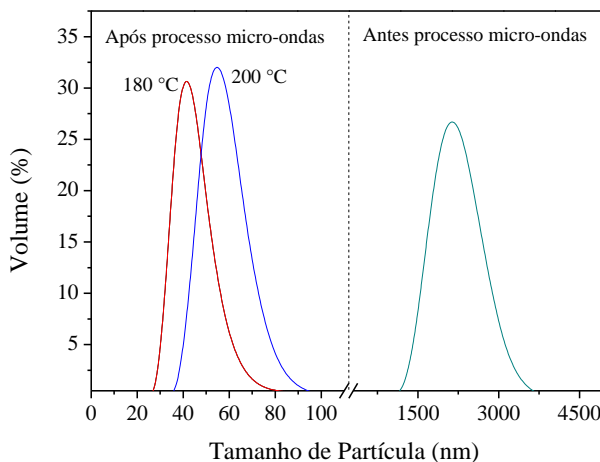
Com o objetivo de realizar uma comparação confiável entre o método sol-gel coloidal (convencional) e o método hidrotérmico assistido por micro-ondas na preparação das nanopartículas de Nb₂O₅, a síntese foi realizada com mesma relação molar Nb⁵⁺:H₂O (1:200). Entretanto, a relação molar H⁺:Nb⁵⁺ foi estabelecida em 0,1. Nesse caso, os H⁺ do meio são utilizados apenas como agentes dispersantes, diferente do método sol-gel coloidal, onde são utilizados como agentes catalisadores para o processo de peptização.

Para avaliar a eficiência do método hidrotérmico assistido por micro-ondas na preparação de nanopartículas de Nb₂O₅, a distribuição de tamanho de partícula foi analisada antes e após o processo por micro-ondas, como pode ser observado na Figura 34. Antes do processo de micro-ondas, uma grande curva de distribuição de tamanho de partícula variando entre 1,5 e 4 μm é observada. Esta ampla distribuição pode ser explicada pela presença de grandes aglomerados decorrentes do processo de hidrólise rápida do precursor de Nb (obtido pela dissolução de NbCl₅ em ácido acético glacial). Subsequentemente, após o processo de micro-ondas, foram obtidas nanopartículas com um tamanho médio de 45 e 60 nm para as amostras tratadas a 180 e 200 °C por 20 min, respectivamente. Comparando ambos os resultados, pode-se observar que a amostra tratada a 200 °C apresenta maiores tamanhos de partículas. Este aumento de tamanho de partícula pode estar associado a um excesso de energia no meio, provocando maiores interações entre as partículas levando a uma

pequena aglomeração. Por conseguinte, a temperatura escolhida para a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi de 180 °C.

De maneira geral, esses resultados indicam que este método acoplado com o aquecimento rápido e homogêneo do meio, obtido pela radiação de micro-ondas, é capaz de induzir vibrações nas ligações moleculares proporcionando a quebra dos aglomerados, levando à formação de nanopartículas em apenas alguns minutos, enquanto que, o processo sol-gel coloidal convencional requer mais de 120 h para a peptização das nanopartículas.

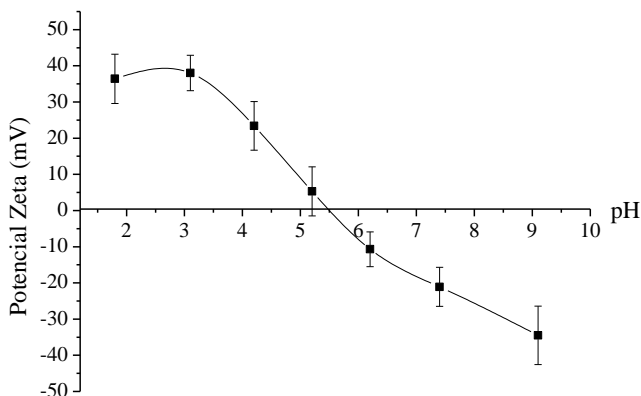
Figura 34: Distribuição do tamanho das partículas antes e após o processo de micro-ondas.



Fonte: Autor (2017)

A variação do potencial zeta em função do pH das nanopartículas de Nb₂O₅ obtidas após o processo de microondas é mostrada na Figura 35. Pode-se observar que nos valores de $3 \geq \text{pH} \leq 9$, os valores absolutos de potencial zeta são maiores que +/-35 mV, consideradas suficientes para manter a estabilidade das nanopartículas produzidas. Para valores de pH entre 4 e 7, os valores de potencial zeta são inferiores a +/-20 mV sendo possível observar o ponto isoelétrico a pH ~5,5, o que está em concordância com os resultados anteriores para a síntese sol-gel coloidal em condições convencionais de agitação magnética e aquecimento moderado a 35 °C.

Figura 35: Variação do potencial zeta das nanopartículas de Nb_2O_5 sintetizadas em função do pH.

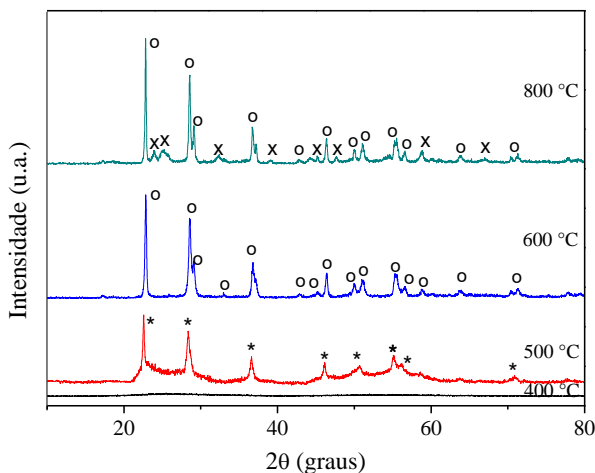


Fonte: Autor (2017)

A Figura 36 mostra os padrões de DRX das amostras calcinadas a diferentes temperaturas. Até $400\text{ }^\circ\text{C}$, o pó sintetizado apresenta características amorfas. Com aumento da temperatura de calcinação ($500\text{ }^\circ\text{C}$), é possível observar a cristalização da fase TT- Nb_2O_5 (JCPDS 00-007-0061), que apresenta uma estrutura pseudo-hexagonal, permanecendo alguma fase amorfa. A temperaturas mais elevadas ($600\text{ }^\circ\text{C}$), ocorreu a transformação da fase TT- Nb_2O_5 para a fase T- Nb_2O_5 (JCPDS 00-030-0873) com estrutura ortorrômbica bem formada. A principal diferença entre estas duas fases é que a fase TT é uma forma menos cristalina de T, que é apenas estabilizada por impurezas, tais como OH^- , Cl^- ou vacâncias. A $800\text{ }^\circ\text{C}$, a fase cristalina T- Nb_2O_5 com estrutura ortorrômbica também é detectada. No entanto, os resultados mostram, adicionalmente, uma estrutura monoclinica (JCPDS 00-019-0859) que é favorecida a temperaturas de tratamento mais elevadas.

O processo de cristalização das nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas pelo método de micro-ondas apresentou boa concordância com a cristalização dos xerogéis obtidos pelo método sol-gel coloidal, com poucas alterações na formação das diferentes fases cristalinas do Nb_2O_5 , o que indica que os diferentes métodos de síntese não alteraram significativamente o processo de cristalização do Nb_2O_5 .

Figura 36: Padrões de DRX dos pós tratados termicamente no intervalo de temperatura de 400 °C e 800 °C. (*: pseudohexagonal, O: ortorrômbica, X: monoclinica).

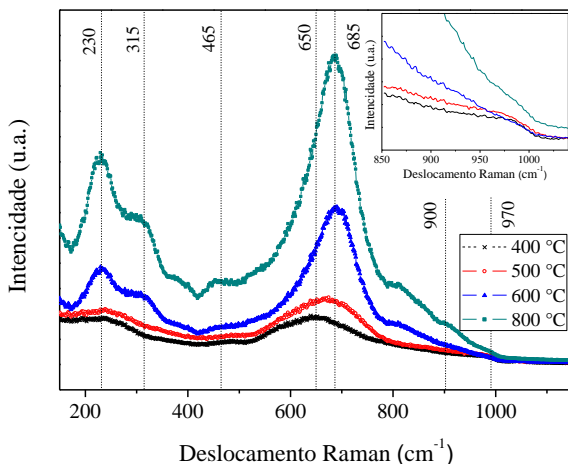


Fonte: Autor (2017)

A Figura 37 mostra os espectros Raman das amostras tratadas a diferentes temperaturas. Pode-se observar que a amostra calcinada a 400 °C mostrou uma banda larga com baixa intensidade centrada a 650 cm^{-1} característica da fase amorfa Nb_2O_5 . A 500 °C é possível verificar um deslocamento da banda centrada a 650 cm^{-1} para 685 cm^{-1} . Este deslocamento corresponde às vibrações de distorção mais baixas presentes na fase TT- Nb_2O_5 relacionadas à sua ordem superior. Além disso, a baixa intensidade desta banda poderia estar associada à presença da fase amorfa, o que estaria de acordo com resultados de análise de DRX. O ombro fraco a 970 cm^{-1} também identificado a esta temperatura de calcinação é atribuído à pequena concentração de grupos de superfície Nb=O. A intensidade deste pico é uma forma qualitativa de avaliar a presença da fase amorfa e de grupos ácidos na amostra (19). Na amostra calcinada a 600 °C é observada uma maior intensidade da banda centrada a 685 cm^{-1} , como também, são encontradas bandas Raman adicionais na região de número de onda baixo de 230 e 310 cm^{-1} , característica dos modos de vibração do Nb-O-Nb, de intensidade correspondente à fase T- Nb_2O_5 (estrutura ortorrômbica) (24,89). Existem poucas diferenças entre as bandas Raman das amostras tratadas a 600 °C e 800 °C. A principal diferença está relacionada com a amostra tratada a 800 °C que mostra

duas pequenas bandas centradas em 465 e 900 cm^{-1} . Estas são características de uma fase monoclinica com uma estrutura octaédrica ligeiramente distorcida (10,88).

Figura 37: Os espectros de Raman das nanopartículas Nb_2O_5 em função da temperatura do tratamento térmico.

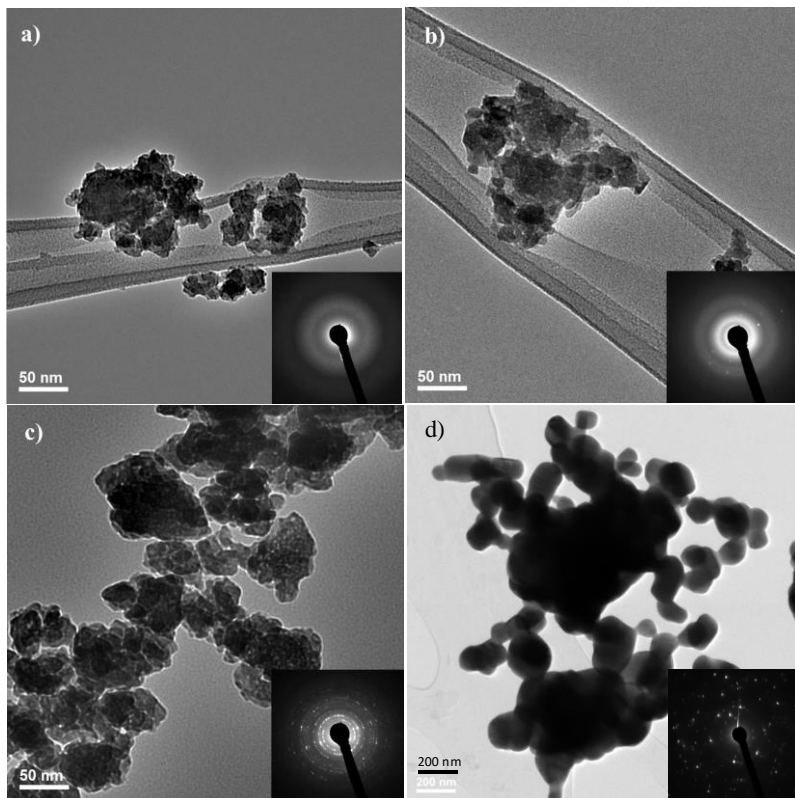


Fonte: Autor (2017)

As micrografias de MET das nanopartículas sintetizadas são mostradas na Figura 38. Um conjunto desordenado de nanopartículas, com dimensões unitárias variando entre ~ 10 e 30 nm e com análises de difração de elétrons de uma fase típica amorfa são claramente observados na amostra seca a 100 °C (Figura 38a). Após calcinação a 500 °C (Figura 38b) e 600 °C (Figura 38c), observam-se maiores aglomerados, como é esperado após um tratamento térmico, com nanopartículas de diferentes tamanhos (20 e 60 nm). A análise de difração de elétrons observada na amostra calcinada a 500 °C apresenta um padrão difuso típico de um estado intermediário de cristalinidade, com planos cristalográficos referentes a uma fase pseudo-hexagonal Nb_2O_5 (JCPDS 00-007-0061), como previamente observado por DRX. Contudo, a amostra tratada a 600 °C observam-se planos cristalográficos típicos de uma fase Nb_2O_5 ortorrômbica (JCPDS 00-030-0873). A temperaturas de calcinação mais elevadas 800 °C (Figura 38d), é observado um crescimento do cristal, este, decorrente principalmente da maior temperatura de tratamento térmico, como também, pode estar sendo

influenciado pela transformação da fase T para a fase H do Nb_2O_5 conforme observado na análise de difração de elétrons, o que estaria completamente de acordo com os resultados obtidos a partir das análises de DRX (Figura 36).

Figura 38: Imagens de MET das amostras Nb_2O_5 sintetizadas, secas em $100\text{ }^\circ\text{C}$ (a), e calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (b), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (c) e $800\text{ }^\circ\text{C}$ (d).

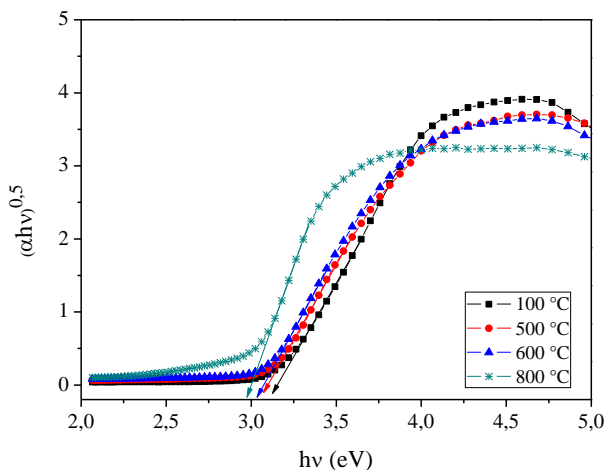


Fonte: Autor (2017)

Realizaram-se medições de refletância difusa UV-Vis das amostras obtidas a diferentes temperaturas. A Figura 39 mostra a energia de intervalo de banda determinada pela representação de TAUC (90) para um semiconductor indireto. O intervalo de banda para as amostras preparadas é de cerca de $\sim 3,15\text{ eV}$ e diminui a temperaturas de calcinação mais elevadas até $\sim 2,95\text{ eV}$. Este deslocamento para o vermelho da absorção óptica pode estar associado pela presença da fase monoclinica

de Nb_2O_5 a $800\text{ }^\circ\text{C}$, como também, pela geração de defeitos decorrente dos tratamentos térmicos e da transformação de fase T para H. Em comparação direta com os xerogéis de Nb_2O_5 preparados pelo método sol-gel, é possível observar que neste caso (nanopartículas de Nb_2O_5 preparado pelo processo de micro-ondas) os resultados de *band gap* mostraram um valor ligeiramente menor, sendo a maior diferença observada nos materiais amorfos, onde são encontrados valores de $3,3\text{ eV}$ (sol-gel) e $3,15\text{ eV}$ (micro-ondas). Esta diferença possivelmente está vinculada ao menor nível de impureza da amostra preparada por micro-ondas, a qual, após a síntese, é lavada e centrifugada três vezes.

Figura 39: Representação de TAUC dos espectros UV-Vis obtidos das amostras a diferentes temperaturas. As setas indicam o valor do intervalo de *band gap* calculado por extrapolação.



Fonte: Autor (2017)

Antes do estudo da atividade fotocatalítica das amostras preparadas por micro-ondas, medidas de área superficial foram realizadas para avaliar a possível influência desta, sobre os resultados de fotocatalise. Conforme os dados apresentados na Tabela 6 é possível observar que o tratamento térmico levou a uma diminuição significativa na área superficial das amostras. Entretanto, cabe destacar que o método de síntese por micro-ondas é adequado para a preparação de materiais com elevada área superficial, mostrando resultados superiores aos observados no método sol-gel.

Tabela 6: Área de superfície específica das amostras Nb₂O₅ sintetizadas, secas a 100 °C e calcinadas a 500, 600 e 800 °C.

Amostra T °C	Área de superfície específica m ² g ⁻¹
100	81 ± 5
500	38 ± 4
600	22 ± 2
800	13 ± 1

Fonte: Autor (2017)

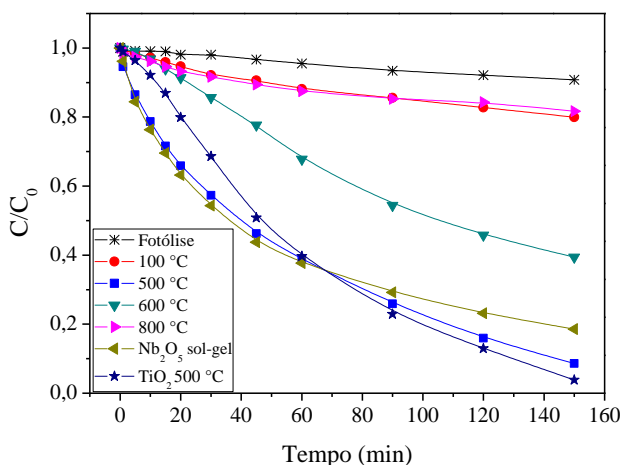
Por fim, a degradação do AM foi utilizada para avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de Nb₂O₅ preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Neste caso, também foram realizadas experiências de adsorção no escuro, as quais também demonstraram uma baixa absorção do corante (menos de 1,2% da concentração inicial de AM) em todas as amostras.

A Figura 40 mostra as curvas da degradação do AM obtidas para as amostras secas e calcinadas. Percebe-se que a amostra calcinada a 500 °C (fase TT) apresenta a atividade fotocatalítica mais alta, seguida da amostra calcinada a 600 °C (fase T). Nas amostras secas a 100 °C (amorfo) e calcinadas a 800 °C (fases T + monoclinicas) a atividade fotocatalítica é significativamente menor. Estes resultados condizem com os resultados anteriormente observados nas amostras de Nb₂O₅ obtidas pelo sol-gel coloidal, onde o melhor resultado na degradação do corante é observado na amostra calcinada a 500 °C com fase cristalina TT. No entanto, pela comparação direta com melhores resultados de fotocatalise entre os dois métodos (sol-gel e micro-ondas), observa-se que a degradação do azul de metileno pelo processo de fotocatalise com as nanopartículas de Nb₂O₅ preparadas pelo método de micro-ondas é superior comparada com os resultados dos xerogéis preparados pelo método sol-gel. Esta melhora na atividade fotocatalítica pode estar relacionada com à maior área superficial (38 m² g⁻¹), observada na amostra preparada por micro-ondas, comparada com (22 m² g⁻¹) observada na amostra preparada por sol-gel.

Assim como investigado nos estudos anteriores, uma comparação direta entre os melhores resultados da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb₂O₅ e TiO₂ obtidas pelo mesmo método síntese, neste caso, método por micro-ondas, foram realizadas. Percebe-se após 150 min de processo, uma degradação superior a 95% do corante em

ambos os óxidos, confirmando novamente o potencial fotocatalítico do Nb_2O_5 preparado. No entanto, neste caso, o TiO_2 preparado por micro-ondas apresentou a maior degradação do corante no processo de fotocatalise. Este resultado está associado a maior cristalinidade referente à fase anatase observada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (conforme destacado nos apêndices) levando a um aumento na atividade fotocatalítica deste material.

Figura 40: Curvas da degradação fotocatalítica de azul de metileno utilizando amostras de Nb_2O_5 sintetizadas via micro-ondas, secadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$, calcinadas a 500 , 600 e $800\text{ }^\circ\text{C}$, Nb_2O_5 sintetizado via sol-gel e calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e TiO_2 sintetizado via micro-ondas e calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2017)

Em geral, a principal diferença observada na preparação de Nb_2O_5 pelos diferentes métodos de síntese está relacionada principalmente com o tempo para a obtenção das nanopartículas, ou seja, pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi possível obter nanopartículas de em apenas alguns minutos que após a calcinação mostraram estruturas e cristalinidade semelhantes às nanopartículas obtidas pelo método sol-gel coloidal. No entanto, as amostras obtidas pelo processo de micro-ondas apresentaram maior área superficial levando a uma maior atividade fotocatalítica comparada com as amostras obtidas pelo método sol-gel coloidal. De uma forma simplificada, uma comparação geral entre as principais características dos materiais obtidos neste trabalho pelos diferentes métodos de síntese é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7: Comparação entre as principais características dos materiais obtidos pelos diferentes métodos de síntese.

Temperatura Calcinação (°C)	Parâmetros	Sol-gel	Sol gel	Hidrotérmico por
		Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ :TiO ₂	micro-ondas (Nb ₂ O ₅)
	Tempo síntese	130 h (35 °C)	64 h (35 °C)	30 min (180 °C)
100	Fase cristalina	Amorfo	Amorfo	Amorfo
	Área superficial (m ² g ⁻¹)	18 ± 4	16 ± 6	81 ± 5
	<i>Band gap</i> (eV)	3,30	3,05	3,15
	Degradação AM	23%	10%	21%
500	Fase cristalina	TT	Amorfo	Amorfo + TT
	Área superficial (m ² g ⁻¹)	22 ± 2	18 ± 4	38 ± 4
	<i>Band gap</i> (eV)	3,15	3,00	3,05
	Degradação AM (%)	82%	18%	95%
Nb ₂ O ₅ 600	Fase cristalina	T	TiO ₂ -anatase; Nb ₂ O ₅ -TT / TiNb ₂ O ₇	T
	Área superficial (m ² g ⁻¹)	14 ± 2	12 ± 2	22 ± 2
	<i>Band gap</i> (eV)	3,10	3,00	3,00
	Degradação AM	45%	44%	61%
Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ 650	Fase cristalina	T + H	TiNb ₂ O ₇ monoclinico	T + H
	Área superficial (m ² g ⁻¹)	6 ± 3	6 ± 2	13 ± 1
	<i>Band gap</i> (eV)	3,05	2,90	2,95
	Degradação AM	25%	80%	20%

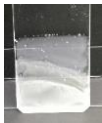
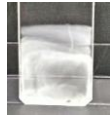


Fonte: Autor (2017)

4.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

Uma vez preparados os diferentes materiais e com o objetivo de maximizar suas possibilidades de aplicações, esta etapa do trabalho apresenta o estudo da preparação e obtenção de filmes finos mediante a técnica de *dip-coating*. Para isto, a influência dos diferentes parâmetros de processamento sobre as propriedades do recobrimento final foi avaliada. Os recobrimentos de maior qualidade e homogeneidade foram selecionados para o estudo das propriedades estruturais, morfológicas e para a aplicações fotocatalíticas.

Inicialmente foram realizadas tentativas de depositar os sóis de Nb_2O_5 obtidos pela técnica sol-gel coloidal diretamente sobre as lâminas de vidro utilizando uma velocidade constante de $0,7 \text{ mm s}^{-1}$. A baixa velocidade de retirada do substrato do sol foi estabelecida devido à difícil evaporação da água presente no meio. É possível observar na Tabela 8 que o recobrimento obtido não é homogêneo e apresenta zonas não recobertas. Isto, pode ser devido à alta tensão superficial da água ($\sim 72 \text{ mN/m}^2$ a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e ao seu lento processo de secagem, como também, pode estar relacionado com a baixa concentração de sólidos no sol $\sim 3\%$. Como reportado anteriormente, na etapa de síntese de nanopartículas pelo método sol-gel, não foi possível obter um sol com maior concentração de sólidos, ou seja, para relações molares de $\text{Nb}^{5+}:\text{H}_2\text{O}$ (1:100) o sol não peptizou. Com o objetivo de melhorar a homogeneidade do recobrimento, foram realizados estudos com a adição de etanol absoluto (EtOH) para diminuir a tensão superficial da água e favorecer o processo de secagem. Na Tabela 8, é possível observar imagens dos recobrimentos obtidos à medida que se adiciona EtOH. Percebe-se uma pequena melhora na homogeneidade dos recobrimentos com a adição de diferentes concentrações de EtOH. Entretanto, devido à baixa concentração de sólidos no sol, os filmes finos obtidos apresentam pouca qualidade mostrando homogeneidade irregular e pouca transparência.

Tabela 8: Imagens dos recobrimentos obtidos via *dip-coating* utilizando o sol de Nb₂O₅ preparados pela síntese sol-gel coloidal, com diferentes volumes de etanol.



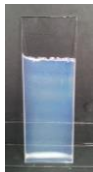
Volume Sól (mL)	Volume etanol (mL)	Recobrimentos (Fotos)
25	0	
20	5 (20%)	
15	10 (40%)	
10	15 (60%)	

Fonte: Autor (2017)

No caso dos sóis de óxidos mistos (Nb₂O₅:TiO₂), por apresentarem aproximadamente as mesmas concentrações de sólidos que o sol de Nb₂O₅ e necessitarem elevadas temperaturas de calcinação (~800 °C) para obter a fase de melhor fotoatividade (TiNb₂O₇), temperatura acima do ponto de amolecimento das lâminas de vidro utilizadas (~700 °C) não foram realizados estudos adicionais de recobrimentos.

Por fim, com os resultados já observados na preparação dos recobrimentos pelos sóis de Nb₂O₅ obtidos pelo método sol-gel coloidal (baixa concentração de sólidos e alta tensão superficial da água), diferentes concentrações de sólidos (8, 10 e 12%) foram estabelecidas para o estudo da preparação dos recobrimentos pelas nanopartículas obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. A fim de melhorar a adesão nas lâminas de vidro e melhorar o processo de secagem, as suspensões utilizadas para o procedimento foram preparadas em etanol absoluto. As imagens referentes à obtenção dos recobrimentos com diferentes concentrações de sólidos e uma velocidade de 0,7 mm s⁻¹ são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Imagens dos recobrimentos obtidos via *dip-coating* utilizando a suspensão de nanopartículas de Nb₂O₅ preparada pela síntese por micro-ondas, com diferentes concentrações de sólidos.

Concentração de sólidos %	Recobrimentos (Fotos)
8	
10	
12	

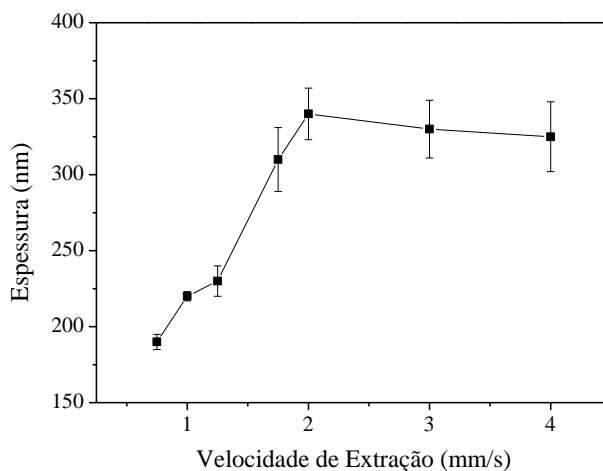
Fonte: Autor (2017)

Com base nas imagens da Tabela 9, percebe-se que suspensões com baixas concentrações de sólidos (8%) mostram pequenas zonas não recobertas. Com o aumento na concentração de sólidos (10%) as zonas não recobertas desaparecem mostrando um recobrimento com maior homogeneidade. No caso do recobrimento obtido com 12% de sólidos, apesar de toda a zona do substrato que foi imersa recoberta, observa-se uma linha na parte inferior decorrente do processo de secagem. Portanto, o recobrimento está dividido em duas zonas. Este é um defeito característico dos recobrimentos preparados por *dip-coating*, sendo que a parte inferior é a última zona a secar. O acúmulo da suspensão que escorre por efeito da gravidade pode ser observada. Assim, por apresentar um recobrimento com maior homogeneidade, as suspensões com concentração de sólidos de 10% foram selecionadas para os estudos adicionais.

Com a suspensão otimizada (10% em sólidos), foi realizado um estudo da homogeneidade e espessura do recobrimento em função da

velocidade de extração do substrato, conforme é possível observar na Figura 41. A medida que aumenta a velocidade de extração aumenta a espessura do recobrimento até alcançar uma espessura crítica. Este aumento na espessura devido a maior velocidade de extração leva à formação de recobrimentos opacos e com zonas não recobertas indicando baixa homogeneidade. Entretanto, com velocidades mais baixas de extração ($0,7$ a $1,4 \text{ mm s}^{-1}$), os recobrimentos obtidos apresentam elevada homogeneidade e alta transparência. Com isso, e por apresentar menores variações na espessura ($230 \pm 5 \text{ nm}$) a velocidade de extração selecionada foi de 1 mm s^{-1} .

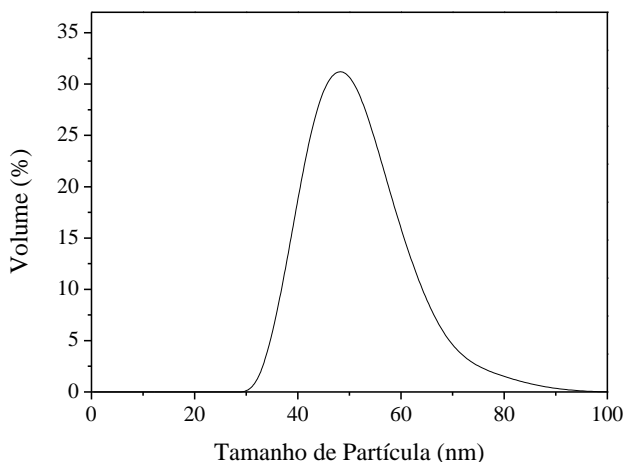
Figura 41: Variação da espessura dos recobrimentos em função da velocidade de extração.



Fonte: Autor (2017)

Com base nos resultados de potencial zeta das nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas pelo processo de micro-ondas (Figura 35), o ponto isoelétrico das nanopartículas sintetizadas é encontrado em $\text{pH} \sim 5,2$. Com base nesses resultados e para preservar a estabilidade das partículas, o pH para dispersar as nanopartículas em etanol foi de ~ 3 . Nestas condições, a distribuição de tamanho de partícula mostrada na Figura 42, revelou a presença de apenas um pico com tamanhos entre 30 e 80 nm, indicando que as partículas dispersas em etanol apresentam quase nenhuma aglomeração em comparação com a distribuição mostrada na Figura 34.

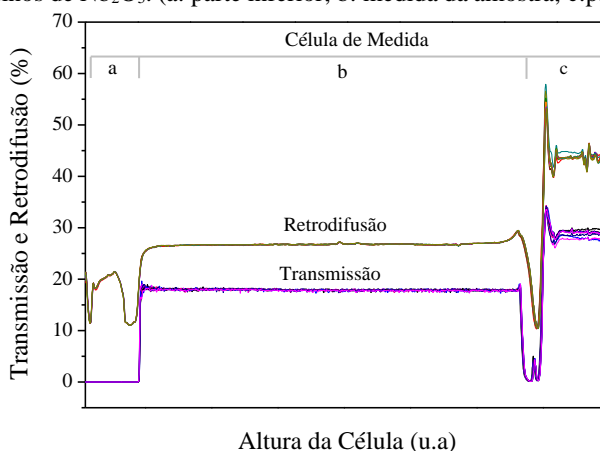
Figura 42: Distribuição do tamanho das partículas da suspensão para a preparação de filmes finos Nb₂O₅.



Fonte: Autor (2017)

Para confirmar a estabilidade do sistema, foi realizado um estudo por meio da técnica de varredura óptica no infravermelho avaliando possíveis fenômenos de sedimentação, conforme mostrado na Figura 43. É possível observar pelas curvas de transmissão e retrodifusão, que após trinta medidas consecutivas com intervalos entre elas de um minuto, as nanopartículas dispersas em etanol não apresentam mudanças significativas nas curvas durante todo o período de análise. Apenas pequenas variações devido ao ruído do sinal. Portanto, é possível concluir, que a suspensão preparada não mostrou fenômenos de sedimentação, indicando, com isso, a estabilidade da suspensão utilizada para a preparação dos filmes finos.

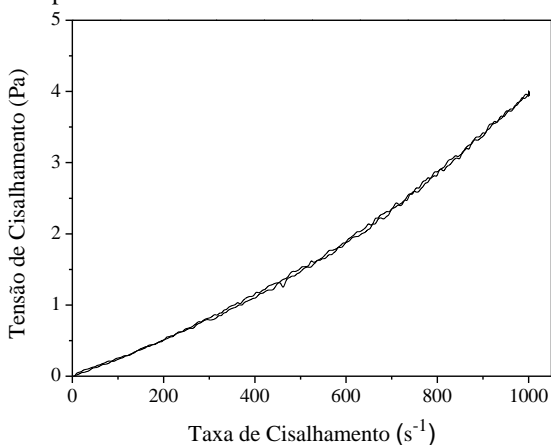
Figura 43: Medida da estabilidade da suspensão preparada para a obtenção dos filmes finos de Nb_2O_5 . (a: parte inferior; b: medida da amostra; c: parte superior).



Fonte: Autor (2017)

Com a suspensão estabilizada, medidas de viscosidade foram realizadas para avaliar suas características reológicas. É possível observar nos resultados da Figura 44 um comportamento newtoniano (levemente dilatante) com valores de viscosidade baixa, além de não possuir histerese nem sinais de aglomeração das nanopartículas.

Figura 44: Curva de viscosidade da suspensão de Nb_2O_5 obtida pela síntese por micro-ondas disperso em etanol.

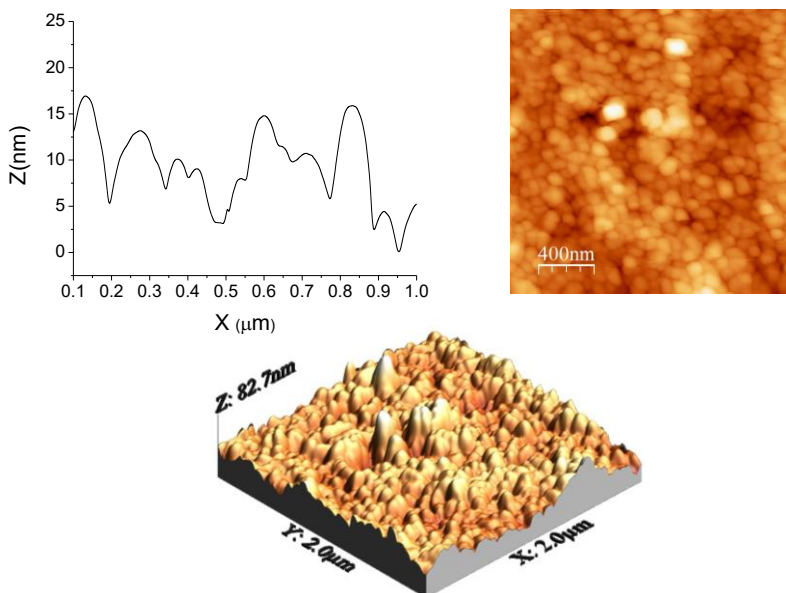


Fonte: Autor (2017)

Com base nos resultados observados e levando em consideração os resultados fotocatalíticos obtidos para os pós, as películas finas foram preparadas a uma velocidade de retirada de 1 mm s^{-1} e após o processo de secagem, calcinadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

As imagens de topografia da película fina calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h obtidas pela análise de microscopia de força atômica podem ser observadas na Figura 45. Uma visão geral da topografia do filme fino foi registrada, mostrando que há pelo menos duas origens diferentes de rugosidade: paredes grandes de 60-100 nm e menores de $\sim 10 \text{ nm}$. A análise de topografia mostra um revestimento homogêneo com partículas esféricas regulares com tamanhos variando de 20 a 80 nm, o que está em concordância com os resultados obtidos pela distribuição de tamanho de partícula (Figura 42).

Figura 45: Imagens de microscopia de força atômica da película fina de Nb_2O_5 calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$.

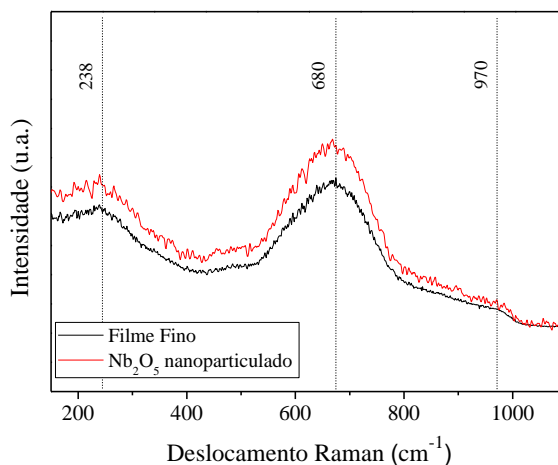


Fonte: Autor (2017)

Para avaliar se o tratamento térmico dos filmes finos permite obter a fase $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, para a qual foi obtida a melhor atividade fotocatalítica nos pós de Nb_2O_5 , foram realizadas medições Raman da película fina calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se observar que o espectro Raman do

recobrimento (Figura 46) está de acordo com o das nanopartículas calcinadas a 500 °C, apresentando três bandas principais centradas em comprimentos de onda de 238, 680 e 970 cm^{-1} correspondentes aos modos de vibração presentes na fase TT-Nb₂O₅. Isto demonstra que o tratamento térmico realizado nos filmes finos foi suficiente para obter a fase Nb₂O₅ desejada.

Figura 46: Espectros Raman da película fina de Nb₂O₅ e pós obtidos por micro-ondas de Nb₂O₅ calcinados a 500 °C/1 h.



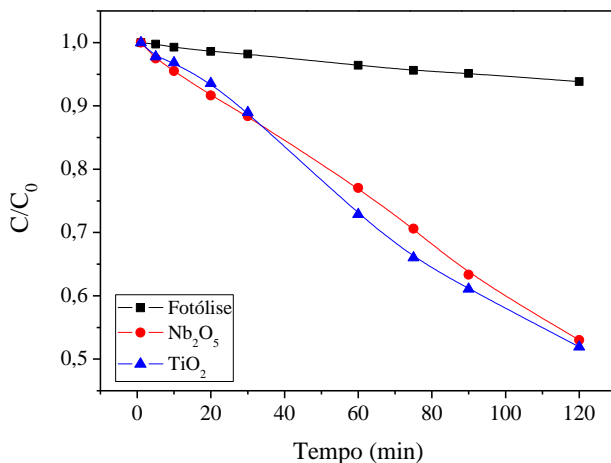
Fonte: Autor (2017)

A eficiência fotocatalítica dos filmes finos obtidos, foi avaliada por ensaios de fotodegradação do corante AM. Experiências de adsorção foram realizadas no escuro antes do processo de fotocatalise e evidenciaram uma escassa adsorção do corante nos recobrimentos (menos de 0,2% da concentração inicial de AM).

Inicialmente, foram realizados ensaios para avaliar a degradação do AM sem a presença do fotocatalisador (fotólise direta). Estes ensaios mostram que 8% do AM foi degradado após 120 min de processo, como pode ser observado na Figura 47. Para fins de comparação, preparou-se uma película fina de TiO₂ (sintetizada e obtida em condições similares), a qual pode ser observada nos apêndices e testou-se nas mesmas condições de ensaios fotocatalíticos. Comparando ambas as amostras (Nb₂O₅ e TiO₂), é possível observar cinéticas de reação semelhantes, mostrando após 120 min de reação, para ambos os materiais, uma

degradação de 50% do corante AM. Tendo em conta não só a elevada atividade fotocatalítica da amostra de TiO_2 , que é habitualmente tomada como referência em muitas experiências fotocatalíticas, mas também as diferenças entre ambos os materiais em termos de área superficial, tamanho de partícula e estrutura, pode-se concluir que o Nb_2O_5 preparado neste trabalho, correspondente à fase cristalina TT obtida após calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$, mostra uma promissora atividade fotocatalítica, comparável ao TiO_2 . Isso evidencia as grandes capacidades do Nb_2O_5 para aplicações no campo da fotocatalise.

Figura 47: Curvas da degradação do azul de metileno utilizando as películas finas de Nb_2O_5 e TiO_2 preparadas em condições semelhantes.



Fonte: Autor (2017)

Em suma, é possível concluir que a técnica de *dip coating*, para o caso dos sóis obtidos pela técnica sol-gel, não foi eficiente para a preparação de recobrimentos de alta qualidade. Nesse caso, onde não é possível aumentar a quantidade de sólidos no meio. Uma alternativa eficiente, seria a preparação dos recobrimentos por meio da técnica de deposição eletroforetica. No entanto, suspensões com maiores concentrações de sólidos (10%) preparadas com as nanopartículas obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, permitiu a preparação de recobrimentos de melhor qualidade, densos, altamente homogêneos e com propriedades fotocatalíticas comparadas a materiais estudados.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados e levando-se em consideração a sequência de atividades desenvolvidas neste trabalho, este capítulo apresenta as principais conclusões.

a) Nb_2O_5 obtido pelo método sol-gel coloidal

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o protocolo desenvolvido para a síntese sol-gel coloidal de Nb_2O_5 nanoestruturado apresentou-se como uma boa alternativa para a obtenção deste material, tal como na forma de sol nanoparticulado estável (nanopartículas em suspensão) ou sob a forma de pó nanométrico por secagem convencional.

Sóis nanoparticulados de Nb_2O_5 com um tamanho médio de 20 nm foram obtidos em ~128 h de processo de peptização, utilizando relações molares de $\text{H}^+:\text{Nb}^{5+} = 1:6$ e $\text{Nb}^{5+}:\text{H}_2\text{O} = 1:200$ a uma temperatura de síntese de 35 °C. Os sóis apresentaram estabilidade em longos períodos de tempo, não sendo observados fenômenos de aglomeração e variações significativas nas curvas de viscosidade.

O processo de tratamento térmico permitiu a formação da fase TT- Nb_2O_5 com estrutura pseudo-hexagonal a 500 °C, que a temperaturas mais elevadas (600 °C) esta fase se transforma em uma fase T com estrutura ortorrômbica, aparecendo como fase majoritária até 800 °C. A calcinação a temperaturas mais altas levou à formação da fase H com estrutura monoclinica.

A maior atividade fotocatalítica foi observada no xerogel calcinado a 500 °C sendo constituído pela fase TT- Nb_2O_5 com estrutura pseudo-hexagonal, indicando que, neste caso, a fase cristalina aliada a maior área superficial são os parâmetros de maior influência na atividade fotocatalítica do material.

b) TiNb_2O_7 obtido pelo método sol-gel coloidal

A síntese de materiais TiNb_2O_7 pelo método sol-gel coloidal apresentou-se como uma boa alternativa para a preparação deste material a temperaturas relativamente baixas.

Os sóis sintetizados de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ apresentaram um tamanho médio de 10 nm utilizando uma relação molar $\text{H}^+:(\text{Nb}^{5+}:\text{Ti}^{4+}) = 3$ a uma temperatura de síntese de 35 °C. Nestas condições, o tempo de peptização foi de ~62 h.

Xerogéis nanoparticulados com características amorfas foram obtidos a partir de secagem dos sóis coloidais sintetizados. Quando calcinado a temperaturas mais elevadas (650 °C), o material apresentou como fase majoritária à fase TiNb_2O_7 com estrutura monoclínica, bem como, fases secundárias de menor intensidade referentes ao Nb_2O_5 e TiO_2 . A temperatura de 800 °C levou a formação de uma fase pura de TiNb_2O_7 .

O intervalo de banda se modifica de 3,10 para 2,90 eV para o xerogel preparado (seco a 100 °C) e calcinado a 800 °C, respectivamente. A atividade fotocatalítica mais elevada foi observada para o xerogel calcinado a 800 °C que é constituído, principalmente, pela fase monoclínica de TiNb_2O_7 , indicando que este material, apesar da menor área superficial, apresentou resultados semelhantes aos principais resultados dos óxidos Nb_2O_5 e TiO_2 puros.

c) Nb_2O_5 obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Demonstrou-se que nanopartículas de Nb_2O_5 amorfas com um tamanho médio de partícula de 40 nm foram obtidas com êxito por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de uma maneira simples, rápida e eficiente.

O processo foi realizado a 180 °C por 20 min, enquanto o processo sol-gel coloidal convencional requer mais de 120 h para a peptização das nanopartículas.

A calcinação das nanopartículas obtidas a 500 °C provocou a cristalização da fase TT, com estrutura pseudo-hexagonal, mostrando a maior atividade fotocatalítica. Temperaturas mais elevadas levam à formação de outras fases cristalinas de Nb_2O_5 , tais como ortorrômbicas e monoclínicas. Entretanto, estas fases apresentam uma atividade fotocatalítica inferior.

d) Preparação dos filmes finos

Os filmes finos de Nb_2O_5 foram preparadas por *dip coating* e calcinados a 500 °C/1 h. Estes apresentaram uma espessura de 230 nm com uma elevada homogeneidade topográfica mostrando partículas esféricas e regulares com tamanhos variando de 20 a 80 nm. As experiências fotocatalíticas confirmaram a elevada atividade fotocatalítica do recobrimento mostrando uma degradação de AM semelhante à de um filme fino de TiO_2 -anatase preparado nas mesmas condições.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Sintetizar TiNb_2O_7 via método hidrotérmico assistido por micro-ondas avaliando a influência da síntese nas características do material.
- b) Sintetizar Nb_2O_5 via método hidrotérmico assistido por micro-ondas realizando variações nas relações molares ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O}$) e tempos de reação, avaliando a influência destes parâmetros na morfologia e cristalinidade do material.
- c) Utilizar elementos absorventes de micro-ondas (materiais que absorvem a energia da eletromagnética) em conjunto com a síntese hidrotérmica de Nb_2O_5 e TiNb_2O_7 via micro-ondas, avaliando a influência destes materiais nas características morfológicas e cristalinas dos óxidos sintetizados.
- d) Avaliar o potencial fotocatalítico dos materiais obtidos na degradação de poluentes emergentes sob radiação visível, bem como, avaliar a aplicação destes materiais como elementos semicondutores em células solares sensibilizadas por corantes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Sumário Mineral Brasileiro 2015. Disponível em: www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015. Data de acesso 10/01/2017.
- (2) O Bem Mineral: Niobio. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976. Data de acesso 10/04/2015.
- (3) AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p. 401–422, 2001.
- (4) ZHOU, X.; YE, L.; TSANG, S. C. E. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, p. 1–11, 2012.
- (5) FURUKAWA, S.; TAMURA, A.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. et al. Solvent-free aerobic alcohol oxidation using Cu/Nb₂O₅: Green and highly selective photocatalytic system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 216–220, 2011.
- (6) LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Bronsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 123–129, 2012.
- (7) ABDUL RANI, R.; ZOOLFAKAR, A. S.; SUBBIAH, J.; OU, J. Z.; KALANTAR-ZADEH, K. Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**, v. 40, p. 20–23, 2014.
- (8) CHO, T. Y.; KO, K. W.; YOON, S. G.; SEKHON, S. S.; KANG, M. G.; HONG, Y. S.; HAN, C. H. Efficiency enhancement of flexible dye-sensitized solar cell with sol-gel formed Nb₂O₅ blocking layer. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 7, p. 1391–1396, 2013.
- (9) XIA, J.; MASAKI, N.; JIANG, K.; YANAGIDA, S. Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, p. 120–127, 2007.

- (10) GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M. A. Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel - Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 177–182, 2013.
- (11) HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GHAFFARINEJAD, A. Mesoporous nanostructures of Nb₂O₅ obtained by an EISA route for the treatment of malachite green dye-contaminated aqueous solution under UV and visible light irradiation. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9817–9829, 2014.
- (12) ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 85–101, 2014.
- (13) PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008.
- (14) DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 3–29, 2012.
- (15) HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.
- (16) ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, 2003.
- (17) GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.
- (18) NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.
- (19) LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅

nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, 2014.

(20) LÜBKE, M.; SUMBOJA, A.; JOHNSON, I. D.; BRETT, D. J. L.; SHEARING, P. R.; LIU, Z.; DARR, J. High power nano-Nb₂O₅ negative electrodes for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 192, p. 363–369, 2016.

(21) YUE, Z.; LIU, A.; ZHANG, C.; HUANG, J.; ZHU, M.; DU, Y.; YANG, P. Noble metal free hetero-structural CdS/Nb₂O₅/N-doped-graphene ternary photocatalytic system as visible-light-driven photocatalyst for hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 201, p. 202–210, 2017.

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

(23) VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G. M.; OSORIO-GUILLÉN, J. M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 133–140, 2014.

(24) HERVAL, L. K. S.; VON DREIFUS, D.; RABELO, A. C.; RODRIGUES, A. D.; PEREIRA, E. C.; GOBATO, Y. G.; DE OLIVEIRA, A. J. A.; DE GODOY, M. P. F. The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb₂O₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 358–362, 2015.

(25) NICO, C.; SOARES, M. R. N.; RODRIGUES, J.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; GRAÇA, M. P. F.; VALENTE, M. a.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T. Sintered NbO powders for electronic device applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 4879–4886, 2011.

(26) OLIVEIRA, L. C. A.; OLIVEIRA, H. S.; MAYRINK, G.; MANSUR, H. S.; MANSUR, A. A. P.; MOREIRA, R. L. One-pot synthesis of CdS@Nb₂O₅ core-shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, n. 1, p. 403–412, 2014.

- (27) FALK, G.; BORLAF, M.; BENDO, T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅ Sols. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 6, p. 1968–1973, 2016.
- (28) LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocálise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
- (29) BELVER, C.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J. Zr-doped TiO₂ supported on delaminated clay materials for solar photocatalytic treatment of emerging pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 233–242, 2015.
- (30) WEON, S.; CHOI, J.; PARK, T.; CHOI, W. Freestanding doubly open-ended TiO₂ nanotubes for efficient photocatalytic degradation of volatile organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 386–392, 2017.
- (31) PINHO, L.; ROJAS, M.; MOSQUERA, M. J. Ag-SiO₂-TiO₂ nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 144–154, 2015.
- (32) KIM, H. K.; MHAMANE, D.; KIM, M. S.; ROH, H. K.; ARAVINDAN, V.; MADHAVI, S.; ROH, K. C.; KIM, K. B. TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites by microwave-assisted forced hydrolysis as excellent insertion anode for Li-ion battery and capacitor. **Journal of Power Sources**, v. 327, p. 171–177, 2016.
- (33) CUI, Y.; HE, X.; ZHU, M.; LI, X. Preparation of anatase TiO₂ microspheres with high exposure (001) facets as the light-scattering layer for improving performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 568–573, 2017.
- (34) HOU, Y.; YANG, J.; JIANG, Q.; LI, W.; ZHOU, Z.; LI, X.; ZHOU, S. Enhancement of photovoltaic performance of perovskite solar cells by modification of the interface between the perovskite and mesoporous TiO₂ film. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 155, p. 101–107, 2016.

- (35) SHEN, Z.; WANG, G.; TIAN, H.; SUNARSO, J.; LIU, L.; LIU, J.; LIU, S. Bi-layer photoanode films of hierarchical carbon-doped brookite-rutile TiO₂ composite and anatase TiO₂ beads for efficient dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 429–437, 2016.
- (36) BORLAF, M.; POVEDA, J. M.; MORENO, R.; COLOMER, M. T. Synthesis and characterization of TiO₂/Rh³⁺ nanoparticulate sols, xerogels and cryogels for photocatalytic applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 3, p. 408–415, 2012.
- (37) HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, 2011.
- (38) BORLAF, M. **Síntesis de Xerogeles y Preparación de Recubrimientos Nanoparticulados de TiO₂-Anatasa Dopada con Er³⁺ o Eu³⁺ para Aplicaciones Fotoluminiscentes**. 2013. Tese. (Doutorado em Ciências Químicas) - Instituto de Ceramica y Vidrio. ICV-ES, Madri.
- (39) ASHISH A.G.; ARUNKUMAR P.; BABU B.; MANIKANDAN P.; SARANG S.; SHAIJUMON M.M. TiNb₂O₇/Graphene hybrid material as high performance anode for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 285–292, 2015.
- (40) CHENG, Q.; LIANG, J.; LIN, N.; GUO, C.; ZHU, Y.; QIAN, Y. Porous TiNb₂O₇ Nanospheres as ultra Long-life and High-power Anodes for Lithium-ion Batteries. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 456–462, 2015.
- (41) LU, X.; JIAN, Z.; FANG, Z.; GU, L.; HU, Y.-S.; CHEN, W.; WANG, Z.; CHEN, L. Atomic-scale investigation on lithium storage mechanism in TiNb₂O₇. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 2638, 2011.
- (42) WEN, X.; MA, C.; DU, C.; LIU, J.; ZHANG, X.; QU, D.; TANG, Z. Enhanced electrochemical properties of vanadium-doped titanium niobate as a new anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 186, p. 58–63, 2015.
- (43) BABICH, T.G., ZAGORODNYUK, A.V., TERERIN, G.A., KHODOS, M.Y., ZHIRNOVA, A. P. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 560–563, 1988.

(44) BABICH, T.G., ZAGORODNYUK, A.V., TETERIN, G.A., KHODOS, M.Y., ZHIRNOVA, A. P. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 33, n. 4, p. 996–999, 1988.

(45) TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1648–1660, 2011.

(46) FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

(47) RAMESH, T.; NAYAK, B.; AMIRBAHMAN, A.; TRIPP, C. P.; MUKHOPADHYAY, S. Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 38, p. 105–115, 2016.

(48) ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

(49) HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D.; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, n. 1–2, p. 25–40, 2009.

(50) FAN, Z.; MENG, F.; ZHANG, M.; WU, Z.; SUN, Z.; LI, A. Solvothermal synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 298–305, 2016.

(51) SUN, S.; ZHANG, J.; GAO, P.; WANG, Y.; LI, X.; WU, T.; WANG, Y.; CHEN, Y.; YANG, P. Full visible-light absorption of TiO₂ nanotubes induced by anionic S₂²⁻ doping and their greatly enhanced photocatalytic hydrogen production abilities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 168–174, 2017.

(52) QI, S.; ZUO, R.; LIU, Y.; WANG, Y. Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers. **Materials Research**

Bulletin, v. 48, n. 3, p. 1213–1217, 2013.

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

(54) FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO₂-Nb₂O₅ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 254, p. 119–128, 2015.

(55) GUGLIELMI, M.; KICKELBICK, G.; MARTUCCI, A. **Sol-Gel Nanocomposites**. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. New York. Springer, 2014.

(56) SAKKA, S.; KOZUKA, H. **Sol-Gel Science and Technology**. Processing, Characterization and Applications. New York. Kluwer Academic Publishers, 2005.

(57) RISTIC, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, v. 58, n. 21, p. 2658–2663, 2004.

(58) LEWIS, J. A.; MATERIALS. Colloidal processing of ceramics and composites. **Advances in Applied Ceramics**, v. 111, n. 5, p. 246–253, 2012.

(59) MORENO, R. **Reología de suspensiones cerâmicas**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Biblioteca de ciências. Madrid, 2005.

(60) MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quimica Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

(61) ZHOU, Y.; QIU, Z.; LU, M.; ZHANG, A.; MA, Q. Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 6, p. 1363–1368, 2008.

(62) ZHANG, G.; YANG, J.; ZHANG, S.; XIONG, Q.; HUANG, B.; WANG, J.; GONG, W. Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-

light photocatalytic property. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 986–992, 2009.

(63) MOHAMMADI, S.; GOLOBOSTANFARD, M. R.; ABDIZADEH, H. Synthesis and Characterization of Indium Niobium Oxide Thin Films via Sol–Gel Spin Coating Method. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 10, p. 923–928, 2013.

(64) WU, W.; LIANG, S.; DING, Z.; ZHENG, H.; WU, L. A new approach to the preparation of microcrystalline ZnNb_2O_6 photocatalysts via a water-soluble niobium-citrate-peroxo compound. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 11, p. 2019–2023, 2011.

(65) BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Hydrothermal Technology**. Second Edition. Elsevier, 2013.

(66) WANG, R.; ZHU, Y.; QIU, Y.; LEUNG, C. F.; HE, J.; LIU, G.; LAU, T. C. Synthesis of nitrogen-doped KNbO_3 nanocubes with high photocatalytic activity for water splitting and degradation of organic pollutants under visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 123–130, 2013.

(67) CHEN, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; MA, J.; WANG, L.; YE, H.; QIAN, G.; YE, Y. Facile synthesis, characterization and photocatalytic activity of niobium carbide. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 207–211, 2013.

(68) BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, p. 306–338, 2016.

(69) BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.

(70) MENG, L. Y.; WANG, B.; MA, M. G.; LIN, K. L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1–2, p. 63–83, 2016.

(71) MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: a review. **Sensors and**

Actuators B: Chemical, v. 237, p. 749–775, 2016.

(72) ZHU, X. H.; HANG, Q. M. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **Micron**, v. 44, n. 1, p. 21–44, 2013.

(73) SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process. **Materials Letters**, v. 78, p. 135–138, 2012.

(74) SHI, C.; XIANG, K.; ZHU, Y.; CHEN, X.; ZHOU, W.; CHEN, H. Nb₂O₅ nanospheres/surface-modified graphene composites as superior anode materials in lithium ion batteries. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6232–6238, 2017.

(75) LAM, S. M.; SIN, J. C.; SATOSHI, I.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. **Applied Catalysis A: General**, v. 471, p. 126–135, 2014.

(76) JAMIL, M.; KHAN, Z. S.; ALI, A.; IQBAL, N. Studies on solution processed Graphene-Nb₂O₅ nanocomposite based photoanode for dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 401–407, 2017.

(77) YANG, H.; XU, H.; WANG, L.; ZHANG, L.; HUANG, Y.; HU, X. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Self-Assembled T-Nb₂O₅ Nanowires for High-Energy Hybrid Supercapacitors. **Chemistry - A European Journal**, 2017.

(78) WANG, X.; SHEN, G. Intercalation pseudo-capacitive TiNb₂O₇@carbon electrode for high-performance lithium ion hybrid electrochemical supercapacitors with ultrahigh energy density. **Nano Energy**, v. 15, p. 104–115, 2015.

(79) ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. Artigo revisão: Aspectos de reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos. **Cerâmica**, v. 43, p. 5–10, 1997.

(80) MUKHERJEE, A.; KHAN, R.; BERA, B.; MAITI, H. S. I. Dispersibility of robust alumina particles in non-aqueous solution. **Ceramics International**, v. 34, n. 3, p. 523–529, 2008.

(81) ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. ARTIGO REVISÃO: Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina . **Cerâmica**, v. 43, n. 1, p. 112–118, 1997.

(82) HANEMANN, T. Influence of particle properties on the viscosity of polymer-alumina composites. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 2099–2105, 2008.

(83) BORNSIDE, D. E.; MACOSKO, C. W.; SCRIVEN, L. E. “Modeling of spin coating”. **International Journal of Imaging Systems and Technology**, v. 13, n. 4, p. 122–130, 1987.

(84) BORLAF, M.; COLOMER, M. T.; MORENO, R.; ORTIZ, A. L. Rare earth-doped TiO₂ nanocrystalline thin films: Preparation and thermal stability. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 16, p. 4457–4462, 2014.

(85) BORLAF, M.; COLOMER, M. T.; CABELLO, F.; SERNA, R.; MORENO, R. Electrophoretic deposition of TiO₂/Er³⁺ nanoparticulate sols. **The journal of physical chemistry. B**, v. 117, n. 6, p. 1556–62, 2013.

(86) FERRARI, B.; MORENO, R. EPD kinetics: A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 5, p. 1069–1078, 2010.

(87) COLOMER, M. T.; GUZMÁN, J.; MORENO, R. Determination of peptization time of particulate sols using optical techniques: Titania as a case study. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 12, p. 4161–4165, 2008.

(88) IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 105, n. 3, p. 243–250, 1988.

(89) JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100–

107, 1991.

(90) TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, v. 5, n. 4, p. 721–729, 1970.

(91) BORLAF, M.; MORENO, R.; ORTIZ, A. L.; COLOMER, M. T. Synthesis and photocatalytic activity of Eu^{3+} -doped nanoparticulate TiO_2 sols and thermal stability of the resulting xerogels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 144, n. 1–2, p. 8–16, 2014.

(92) LOU, S.; MA, Y.; CHENG, X.; GAO, J.; GAO, Y.; ZUO, P.; DU, C.; YIN, G. Facile synthesis of nanostructured TiNb_2O_7 anode materials with superior performance for high-rate lithium ion batteries. **Chemical Communications**, v. 51, n. 97, p. 17293–17296, 2015.

(93) CHOI, H. C.; JUNG, Y. M.; KIM, S. B. Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 33–38, 2005.

(94) EROR, N. G.; BALACHANDRAN, U. Coordination of Cations in TiNb_2O_7 by Raman Spectroscopy. v. 279, p. 276–279, 1982.

(95) RUSTY M. P.; BELL, A. T. Raman Studies of the Structure of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. **Structure**, v. 2, p. 12178–12185, 1993.

APÊNDICE

Por ser um dos semicondutores mais utilizados em processos fotocatalíticos e por apresentar elevada atividade, o TiO_2 foi utilizado para avaliar e comparar o desempenho fotocatalítico das nanopartículas e dos filmes finos preparados nesse trabalho.

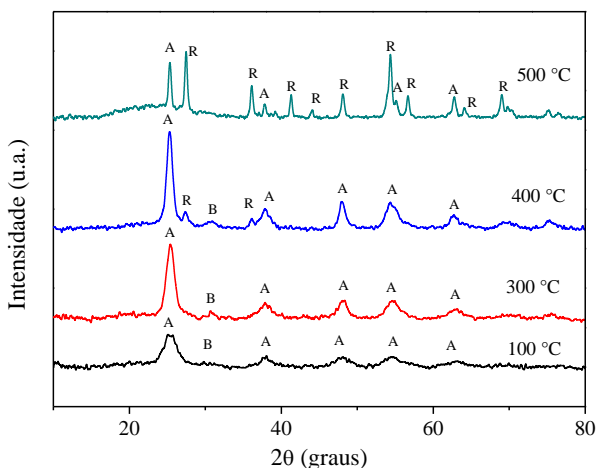
Este capítulo, aborda de forma resumida a preparação e a caracterização das nanopartículas de TiO_2 obtidas pelo método sol-gel coloidal e hidrotermal assistido por micro-ondas, bem como, a obtenção e caracterização dos filmes finos de TiO_2 . Os principais resultados que apresentam influência direta na atividade fotocatalítica do material são apresentados e discutidos.

1. Síntese e caracterização de TiO_2 pelo método sol-gel

Inicialmente nanopartículas de TiO_2 foram obtidas pelo método sol-gel coloidal pela hidrólise de isopropóxido de titânio em condições ácidas, conforme síntese relatada por Borlaf, et al (36). A síntese foi realizada em temperatura constante de $35\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando relações molares $\text{H}^+:\text{Ti}^{4+} = 0,2$ e $\text{Ti}^{4+}:\text{H}_2\text{O} 1:100$. Pode-se observar que, após 35 horas, o processo de peptização foi concluído levando à formação de um sol nanoparticulado com tamanho médio de partícula de $\sim 25\text{ nm}$.

Nas mesmas condições relatadas neste trabalho de tese, os xerogéis de TiO_2 foram secos e calcinados a diferentes temperaturas. Os padrões de DRX dos xerogéis tratados termicamente são mostrados na Figura A1. É possível observar que o xerogel seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta picos de DRX de baixa intensidade típicos de uma fase cristalina anatase. A 300 e $400\text{ }^\circ\text{C}$ picos de DRX bem definidos referentes à fase TiO_2 anatase são claramente observados. Entretanto a temperaturas de calcinação mais elevadas ($400\text{ }^\circ\text{C}$), é possível observar pequenos picos referentes à fase TiO_2 rutilo. Cabe destacar que um pequeno pico também é observado a $\sim 31^\circ$, este é associado com a fase de brookite, neste caso, é obtido na forma minoritária e está presente até $400\text{ }^\circ\text{C}$. A $500\text{ }^\circ\text{C}$ é possível observar a maior presença de picos referentes à fase rutilo indicando a transição da fase anatase-rutilo que possivelmente a maiores temperaturas levariam à formação final na fase rutilo.

Figura A1. Padrões de DRX de xerogéis tratados termicamente no intervalo de temperatura de 100 a 500 °C. (A-anatase, B-brookite e R-rutilo).



Fonte: Autor

Características referentes à área superficial e o *band gap* dos xerogéis secos e calcinados a diferentes temperaturas podem ser observadas na tabela A1.

Tabela A1: Medidas de área superficial e de *band gap* dos xerogéis de TiO₂ tratados a diferentes temperaturas.

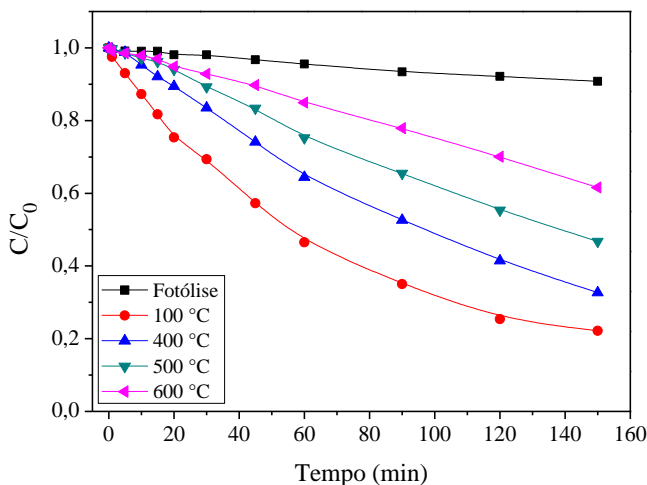
Temperatura (°C)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	<i>Band gap</i> (eV)
100	104	3,1
300	81	3,1
400	49	3,0
500	28	2,9

Fonte: Autor

A partir da Tabela A1, pode-se observar que o aumento da temperatura de calcinação levou a uma diminuição na área superficial do material. Essa diminuição é decorrente principalmente do tratamento térmico, como também, pode estar sendo influenciada pelo crescimento do cristal na transição das fases anatase-rutilo. O intervalo de *band gap* obtido para os xerogéis secos é ~3.10 eV e diminui a temperaturas de calcinação mais elevadas até ~2.90 eV.

A eficiência fotocatalítica dos xerogéis obtidos foi avaliada pela fotodegradação a partir do gráfico da concentração de corante de AM em função do tempo de exposição sob radiação UV (Figura A2) sob as mesmas condições utilizadas neste trabalho. É possível observar que os xerogéis tratados a baixas temperaturas (100 e 400 °C) apresentaram atividade fotocatalítica superior comparada com os xerogéis calcinadas a temperaturas mais elevadas (500 e 600 °C). O xerogel seco 100 °C apresentou a maior degradação do corante (~80 %) após 150 min de exposição à radiação UV. É bem conhecido que a área superficial influencia fortemente na atividade fotocatalítica, isto é, quanto maior a área de superfície específica, maior o número de sítios ativos e consequentemente a maior fotoatividade do material. Neste caso, pode-se observar essa relação direta onde os xerogéis com maior área superficial apresentaram melhores resultados.

Figura A3: Curvas de degradação fotocatalítica do azul de metileno, concentração de corante em função do tempo de radiação para as amostras secas a 100 °C e calcinadas a 400, 500 e 600 °C.



Fonte: Autor

2. Síntese e caracterização de TiO₂ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas

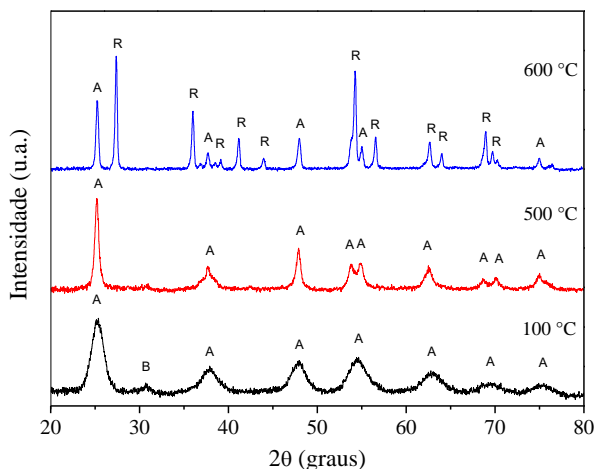
A preparação das nanopartículas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi adaptada da síntese sol-gel coloidal relatada

por Borlaf, et al (36) e inicialmente destacada neste capítulo. Neste caso, as condições utilizadas para o processo por micro-ondas (temperatura e tempo) foram as mesmas relatadas neste trabalho de tese.

Inicialmente, a hidrólise rápida do isopropóxido de titânio levou a formação de grandes aglomerados variando de 2 a 7 μm . Subsequente, após o processo de microondas (180 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min) obtêm-se nanopartículas com um tamanho médio de 12 nm. Em geral, isto demonstra que este método acoplado ao aquecimento rápido e homogêneo obtido por radiação de microondas é capaz de induzir a formação de nanopartículas uniformes em apenas alguns minutos enquanto que o método sol-gel coloidal requer ~ 35 horas para obter as nanopartículas.

A Figura A4 mostra os padrões de DRX das amostras preparadas como obtidas após o processo de microondas, bem como as calcinadas a diferentes temperaturas.

Figura A4: Padrões de DRX dos pós sintetizados e secos a 100 $^{\circ}\text{C}$ e calcinados a 500 e 600 $^{\circ}\text{C}$. (A-anatase, B-brookite e R-rutilo).



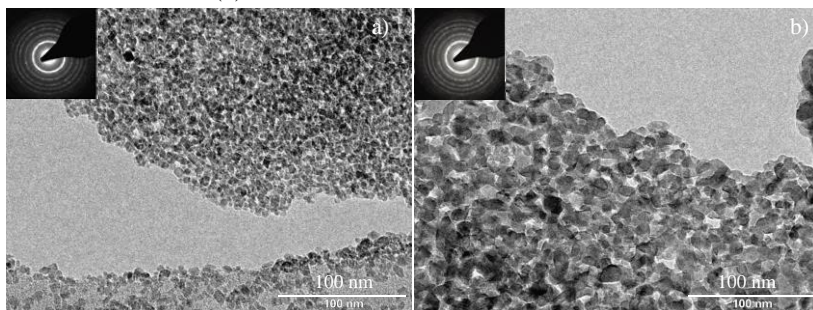
Fonte: Autor

É possível observar a partir da Figura A4, que o método hidrotermal assistido por micro-ondas sem tratamentos térmicos subsequentes foi suficiente para a cristalização bem-sucedida da amostra, com picos bem definidos, típicos de uma fase de TiO_2 anatase (JCPDS n.º. 01-071-1166), embora também é observado um pequeno pico de

brookite (JCPDS n° 01-076-1936) centrado a 31° . Até 500°C a cristalinidade da fase de anatase aumentou e a transformação de anatase para rutilo não é observada. No entanto, a 600°C a fase rutilo (JCPDS N°. 01-087-0710) é observada e mais elevada e, provavelmente, a temperaturas mais elevadas ocorrerá a conversão completa da fase de anatase para rutilo.

As micrografias de alta resolução das amostras são mostradas nas Figuras A5 (a, b). Um número tridimensional desordenado de nanopartículas com diferentes morfologias e dimensões unitárias inferiores a 7 nm é claramente observado na amostra obtida pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (Figura A5a). Após a calcinação a 500°C (Figura A5b), os cristais são maiores, como é esperado após um tratamento térmico, com tamanhos entre 10 e 20 nm. Nenhuma diferença significativa é observada na análise de Difração de Elétron de Área Seleccionada entre as duas amostras. Em ambos os casos, mostra o padrão policristalino difuso típico para uma fase de anatase TiO_2 , com os principais planos identificados em (101), (004), (200) e (105), sendo o primeiro de maior intensidade e o restante com intensidade semelhante.

Figura A5: Imagens de TEM das nanopartículas de TiO_2 secas a 100°C (a) e calcinadas a 500°C (b).



Fonte: Autor

A Tabela A2 mostra a área superficial e o *band gap* das amostras obtidas por processo de micro-ondas e em função da temperatura de calcinação. O *band gap* obtido para as amostras preparadas é $\sim 3.10\text{ eV}$ e diminui a temperaturas de calcinação mais elevadas até $\sim 2.90\text{ eV}$. Este fato pode ser explicado pela transformação da fase de anatase em rutilo ($600^\circ\text{C}/1\text{ h}$), cujo valor teórico de intervalo de banda é de $3,00\text{ eV}$. O valor experimental é ligeiramente inferior ao teórico, o que também pode

estar associado à presença de diferentes defeitos, tais como vacâncias de oxigênio, que são típicas para TiO₂.

Tabela A2: Medidas de área superficial e de *band gap* das nanopartículas de TiO₂ secas a 100 °C e calcinadas a 500 e 600 °C.

Temperatura (°C)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	<i>Band gap</i> (eV)
100	109	3,1
500	55,3	3,1
600	35,3	3,0

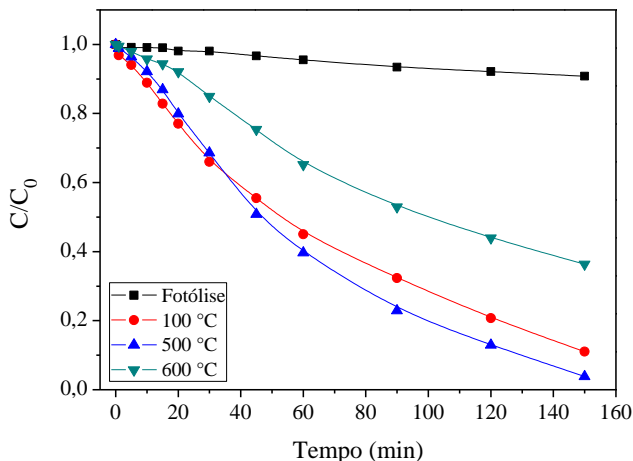
Fonte: Autor

A eficiência fotocatalítica das amostras obtidas pelo processo de micro-ondas, bem como em função da temperatura de calcinação, foi avaliada pela fotodegradação a partir do gráfico da concentração de corante de AM em função do tempo de exposição sob radiação UV (Figura A6). As experiências de adsorção realizadas no escuro antes da radiação UV evidenciaram uma absorção escassa do corante (menos de 0,8% da concentração inicial de AM) em todos os materiais. A fotólise direta foi avaliada para soluções de AM sem qualquer catalisador. Nesta experiência, aproximadamente 8% do corante foi degradado após 150 min de reação, indicando uma referência para o efeito catalisador. Pode-se observar que a amostra obtida pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas sem tratamentos térmicos subsequentes e a amostra calcinada a 500 °C apresentam atividade semelhantes, mostrando uma degradação de ~89 e 97%, respectivamente, do AM após 150 min de processo. Conforme representado na Tabela A2, pode-se observar que a área superficial não foi o parâmetro de maior influência para a maior atividade do TiO₂, sendo que a maior fotoatividade do material foi observada a 500 °C. Neste caso, a maior cristalinidade referente à fase anatase observada a 500 °C levou a um aumento na atividade fotocatalítica do TiO₂. A temperaturas mais elevadas (600 °C) quando a transição da fase anatase-rutilo é observada, ocorreu uma diminuição na fotoatividade do material. Essa menor atividade pode estar relacionada à formação da fase rutilo, como também pode ser influenciada por defeitos gerados na transição de fase, que podem atuar como centros de recombinação, o que diminui a fotoatividade.

Em comparação direta entre os dois métodos de síntese na obtenção de nanopartículas de TiO₂ é possível observar que o processo de micro-ondas levou à formação de partículas com maior área superficial principalmente a maiores temperaturas de calcinação, como também,

apresentou uma transição da fase anatase-rutilo a temperaturas mais elevadas levando à formação de uma fase anatase de elevada cristalinidade a 500 °C, a qual apresentou maior atividade fotocatalítica em ambos os casos.

Figura A6: Curvas de degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando amostras de TiO₂ secas 100 °C e calcinadas a 500 e 600 °C.



Fonte: Autor

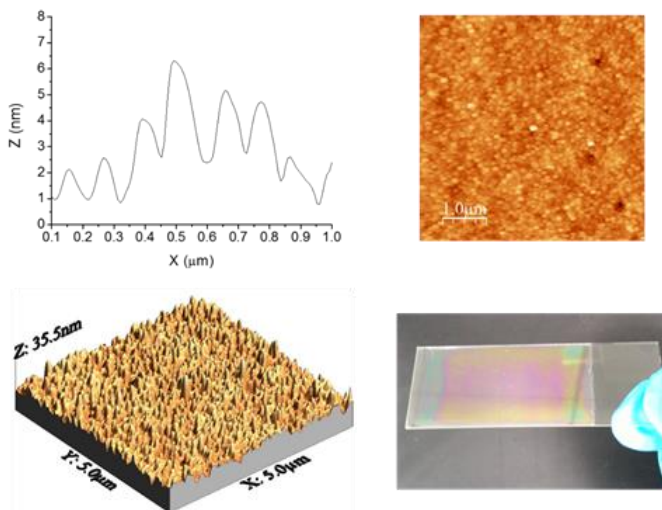
De uma forma geral, nanopartículas de TiO₂ com um tamanho médio de cristal de ~5 nm e uma fase cristalina anatase bem definida podem ser obtidas com êxito por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de uma maneira simples, suave, rápida e eficiente em energia e um processo de 20 min a uma temperatura de 180 °C. Os tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas conduzem a um aumento de um tamanho médio de cristal ~12 nm como observado na análise de TEM e também a uma maior cristalinidade das nanopartículas na fase anatase (500 °C), bem como, provoca a transição da fase anatase-rutilo a 600 °C. A atividade fotocatalítica superior observada na amostra calcinada a 500 °C demonstrou que a maior cristalinidade das amostras nesta temperatura foi o parâmetro significativo na fotoatividade do material.

3. Preparação e caracterização de filmes finos de TiO₂

Os filmes finos de TiO₂ foram preparados pela suspensão de nanopartículas de TiO₂ obtidas pelo processo de micro-ondas tal como preparadas (após o processo de centrifugação) utilizando as mesmas condições de preparação dos filmes de Nb₂O₅ preparados e caracterizados neste trabalho.

Com base nos resultados obtidos para os pós, as películas finas foram preparadas a uma velocidade de retirada de 1 mm s⁻¹ e após o processo de secagem (200 °C/1 h) e calcinadas a 500 °C/1 h. As películas obtidas foram caracterizadas por imagens de AFM que são mostradas na Figura A7. Foi registrada uma visão geral da topografia do recobrimento, mostrando uma rugosidade variando de 10 a 35 nm. A topografia mostra um revestimento de alta homogeneidade com características de nanopartículas com morfologia esférica.

Figura A7: Imagens de microscopia de força atômica da película fina de TiO₂ calcinada a 500 °C/1 h.

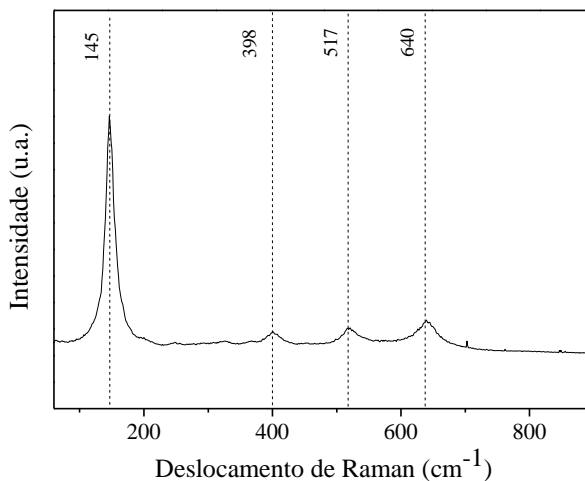


Fonte: Autor

A fim de evitar a separação das partículas/filme fino do substrato, a amostra foi tratada a 500 °C/1 h. Para verificar a presença da fase de anatase, foram realizadas análises de Raman (Figura A8). Pode-se observar que o espectro Raman da película fina apresenta bandas de

Raman centradas a 145, 398, 517 e 640 cm^{-1} que são atribuídas aos modos Eg (1), B1g, B1g e Eg (3) associadas à fase anatase, respectivamente. Estes resultados estão em concordância com a análise de DRX realizada nas nanopartículas de TiO_2 .

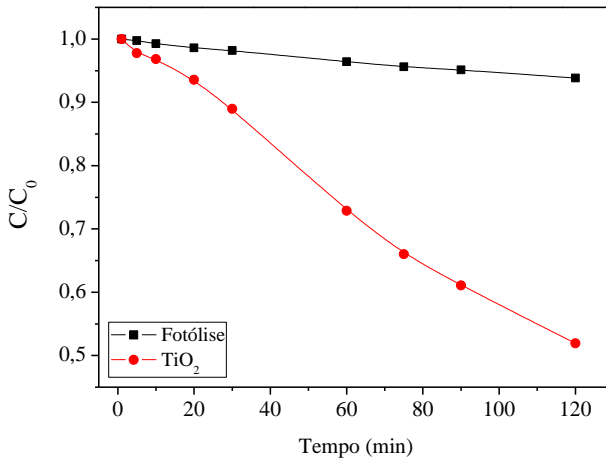
Figura A8: Espectros Raman das nanopartículas de TiO_2 preparadas e calcinadas.



Fonte: Autor

O comportamento da atividade fotocatalítica do filme fino de TiO_2 foi avaliado pela degradação do AM sob radiação de luz UV (Figura A9). A fotólise direta foi avaliada para soluções de AM sem qualquer catalisador. Verificou-se que a película fina de TiO_2 mostrou uma degradação de ~50% do AM após 120 minutos de reação. Valores superiores aos resultados de fotólise direta, demonstrando a eficiência fotocatalítica do filme fino preparado. Isto evidencia as capacidades das nanopartículas de TiO_2 obtidas pela síntese por micro-ondas e depositadas sob forma de filmes finos para aplicações no campo da fotocatalise.

Figura A9: Curvas da degradação do azul de metileno utilizando os filmes finos de TiO_2 .



Fonte: Autor