



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Síntese e Avaliação Fotocatalítica de Nb₂O₅ Modificado
com Lantânio para a Degradação de Corantes Sintéticos**

GABRIELA MELCHIORETTO BÜHRER

Florianópolis
Junho/2026

Gabriela Melchiorretto Bühner

Síntese e Avaliação Fotocatalítica de Nb₂O₅ Modificado com Lantânio para a Degradação de Corantes Sintéticos

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)



Documento assinado digitalmente
Daniela Zambelli Mezalira
Data: 13/07/2026 17:07:05-0300
CPF: ***.648.550-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Daniela Zambelli Mezalira



Documento assinado digitalmente
TIAGO FAVERO
Data: 13/07/2026 18:06:18-0300
CPF: ***.809.049-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Tiago Favero

Florianópolis
Junho/2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, que sempre fez de tudo por mim, e ao meu pai, que forneceu o suporte necessário para eu chegar aqui. Obrigada pelo amor e por sempre me apoiarem e me incentivarem a buscar novos horizontes.

Agradeço à minha orientadora, Prof. Daniela, pela paciência, compreensão, e orientação necessárias para que esse trabalho fosse desenvolvido. Também agradeço meu coorientador Tiago pelo apoio e conselhos acadêmicos.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa, LaSiNC, pela parceria e contribuições acadêmicas durante todo o desenvolvimento desse trabalho, e por terem me proporcionado experiências que nunca esperaria.

Aos meus professores, que me ensinaram, acolheram, e tiveram muita paciência comigo, e me deram conselhos que levarei para o resto da vida.

Aos colegas e amigos que a UFSC me proporcionou; dentre tantos, agradeço em especial ao Bruno, que me apoiou dentro e fora do laboratório, e às minhas gêmeas Maria Claudia e Brenda, que foram meu maior suporte emocional durante o último ano de graduação. Espero que nossa amizade dure para sempre.

Aos amigos à distância; Bárbara e Andy, que estiveram junto comigo e me apoiaram mesmo estando em cantos diferentes do Brasil.

Agradeço também aos laboratórios que cederam espaços, equipamentos e suporte para as análises aqui utilizadas.

Por fim, agradeço à UFSC, e aos órgãos de fomento, CAPES e CNPQ, pelo financiamento e oportunidade para a realização desse trabalho.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1 Tratamento de efluentes industriais	13
2.2 Reações Fotocatalisadas	14
2.3 O Nb ₂ O ₅ como fotocatalisador	17
2.4 Dopagem com metais de terras raras	18
2.5 Degradação de corantes sintéticos	20
3 OBJETIVOS.....	23
3.1 OBJETIVO GERAL	23
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS	24
4.2 Síntese dos catalisadores	24
4.3 Caracterização dos materiais	25
4.3.1 Difratomia de raios X (XRD)	25
4.3.2 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)	26
4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS).....	26
4.3.4 Adsorção e dessorção de N ₂	27
4.3.5 Ponto de carga zero (pH _{pcz})	28
4.4 Estudos fotocatalíticos	28
4.4.1 Avaliação de sequestrantes	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	31
5.1.1 Difratomia de Raios X	31
5.1.2 Espectrometria de refletância difusa	31
5.1.3 Adsorção e Dessorção de N ₂	33
5.1.4 Ponto de carga zero	34
5.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X	35
5.2 ESTUDOS FOTOCATALÍTICOS	36
5.2.1 Estudo da lei de Lambert-Beer	36
5.2.2 Ensaios na ausência de catalisador	37
5.2.3 Estudo do pH na fotodegradação	39
5.2.4 Avaliação do efeito do PVP na fotocatalise	39
5.2.5 Estudo da quantidade de catalisador	41
5.2.6 Desempenho dos catalisadores na degradação do MB	41
5.2.7 Estudo de sequestrantes	42

6 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo de fotocatálise de um poluente.	16
Figura 2 – Representação esquemática do preparo dos catalisadores.	25
Figura 3 - Esquema ilustrado do sistema utilizado para fotocatálise.....	29
Figura 4 – Espectro de emissão da lanterna utilizada nos estudos fotocatalíticos.	30
Figura 5 – Difrátogramas para os catalisadores sintetizados.....	31
Figura 6 – Gráfico com a extrapolação do valor de $(\alpha h\nu)^2$ para os materiais sintetizados.	32
Figura 7 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os materiais.....	33
Figura 8 – Valores de pH _{pCZ} obtidos para os materiais.....	35
Figura 9 - Espectros de varredura XPS para (a) 0,5% LaNb ₂ O ₅ ; (b) 1% LaNb ₂ O ₅ ; (c) 2% LaNb ₂ O ₅ ; e (d) Nb ₂ O ₅ -HT.....	36
Figura 10 – Curvas de calibração para (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila em pH 4, 7 e 10.	37
Figura 11 – Fotólise do MB (a), degradação na presença de H ₂ O ₂ 3% do MB (b), fotólise do MO (c) e degradação na presença de H ₂ O ₂ 3% do MO (d), em pH 4.	38
Figura 12 – Comparação da fotodegradação em pH ácido, neutro e básico para o MB (a) e MO (b).	39
Figura 13 – Comparação do mesmo teste de fotodegradação para os catalisadores 2% LaNb ₂ O ₅ -PVP; 2% LaNb ₂ O ₅ ; Nb ₂ O ₅ -PVP e Nb ₂ O ₅ -HT, em pH 4 para o MB.....	40
Figura 14 – Comparação da quantidade de catalisador nas soluções de MB (a) e MO (b).	41
Figura 15 – Comparação do efeito das diferentes porcentagens de La nos catalisadores, em solução de MB pH 4.	42
Figura 16 – Fotodegradação do MB na presença de IPA, Na ₂ -EDTA e <i>p</i> -bq.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos principais de tratamento de águas contaminadas.	14
Tabela 2 – Estruturas cristalinas principais do Nb ₂ O ₅	17
Tabela 3 – REEs investigados na dopagem de semicondutores.	19
Tabela 4 – Corantes comumente utilizados na indústria têxtil.	20
Tabela 5 – Catalisadores sintetizados no trabalho.	24
Tabela 6 – Valores de band gap calculados para os catalisadores.	32
Tabela 7 – Dados de área superficial (S _{BET}) e tamanho de poro dos catalisadores.	33
Tabela 8 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios sem catalisador.	38
Tabela 9 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios com os catalisadores modificados.	40

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Brunauer–Emmett–Teller
CB	Banda de condução (do inglês <i>conduction band</i>)
CI	<i>Color Index</i>
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DRS	Espectroscopia de Refletância Difusa (do inglês <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>)
FIESC	Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina
GPM ₃	Grupo de Pesquisa em Materiais Moleculares e Mesomórficos
IPA	Isopropanol
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pós (do inglês <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
LACFI	Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MB	Azul de metileno (do inglês <i>methylene blue</i>)
MO	Alaranjado de metila (do inglês <i>methyl orange</i>)
Na ₂ -EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
NR-25	Norma Regulamentadora n° 25
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
<i>p</i> -bq	<i>p</i> -benzoquinona
pH _{pcz}	pH do ponto de carga zero
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PVP	Polivinilpirrolidona
REE	Elementos de terras raras (do inglês <i>Rare Earth Element</i>)
S _{BET}	Área superficial específica (método BET)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultravioleta
VB	Banda de valência (do inglês <i>valence band</i>)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios X (do inglês <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Difratometria de Raios X (do inglês <i>X-ray powder diffraction</i>)

RESUMO

O tratamento de efluentes industriais contendo corantes sintéticos representa um desafio ambiental relevante, em razão da elevada estabilidade química e da baixa biodegradabilidade dessas moléculas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de catalisadores de Nb_2O_5 modificados com lantânio (La^{3+}) para a degradação dos corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) em solução aquosa. Os catalisadores foram sintetizados pelo método hidrotérmico, nas proporções de 0,5, 1 e 2% mol de La por mol de Nb, e caracterizados por difratometria de raios X (XRD), espectroscopia de refletância difusa (DRS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), adsorção e dessorção de N_2 e determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}). Os resultados de XRD indicaram que a incorporação de lantânio favoreceu a formação de fases amorfas, enquanto a adição do surfactante polivinilpirrolidona (PVP) aumentou a cristalinidade dos materiais. As análises de área superficial mostraram que os catalisadores dopados com La apresentaram maior área específica, proporcional à quantidade de dopante incorporada, e valores de pH_{pcz} inferiores aos do Nb_2O_5 não modificado. Nos ensaios fotocatalíticos, o catalisador com 2% de La apresentou o melhor desempenho na degradação do MB, em pH 4, resultado condizente com sua maior área superficial, enquanto a presença de PVP reduziu a atividade fotocatalítica dos materiais. Os ensaios com sequestrantes indicaram que lacunas foto geradas (h^+) e radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) são as principais espécies responsáveis pela fotodegradação. Os resultados obtidos indicam que o Nb_2O_5 modificado com lantânio é um material promissor para aplicação no tratamento fotocatalítico de efluentes têxteis. Esse trabalho visa preencher uma lacuna científica, sendo o primeiro que utiliza o Nb_2O_5 modificado unicamente com lantânio aplicado a fotodegradação de corantes.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Pentóxido de Nióbio, Lantânio, Degradação de corantes.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da produção industrial, sobretudo nos setores químico, têxtil e cosmético, tem resultado na geração de grandes volumes de efluentes líquidos que, quando descartados de forma inadequada, representam uma ameaça significativa aos recursos hídricos e aos ecossistemas aquáticos. Diante desse cenário, órgãos internacionais como a Organização das Nações Unidas (ONU) têm mobilizado esforços para enfrentar o problema: entre os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos para 2030, figuram metas explícitas de redução da poluição hídrica e de promoção do uso racional dos recursos naturais. No Brasil, a regulamentação acompanha essa preocupação global: a Resolução CONAMA nº 430/2011 e, em Santa Catarina, a Resolução CONSEMA nº 299/2025, fixam parâmetros físico-químicos e biológicos que os efluentes industriais devem atender antes de serem lançados em corpos hídricos¹⁻³.

Dentre os efluentes industriais, os provenientes do setor têxtil merecem destaque pela presença de corantes sintéticos, compostos caracterizados por elevada estabilidade química, baixa biodegradabilidade e potencial efeito tóxico, mutagênico e carcinogênico a organismos aquáticos e seres humanos. Além disso, o impacto visual causado pela coloração da água pode reduzir a penetração da luz nos ecossistemas aquáticos e ainda favorecer a formação de subprodutos potencialmente nocivos. Métodos convencionais de tratamento, como adsorção, precipitação química e filtração por membrana, apresentam limitações relacionadas ao custo, à geração de resíduos secundários e à baixa eficiência na degradação completa dessas moléculas.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), entre eles a fotocatalise heterogênea, surgem como alternativas sustentáveis para o tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos. Dentre suas vantagens, a fotocatalise possibilita a degradação e completa mineralização dos poluentes por meio da geração de espécies oxidantes altamente reativas, como radicais hidroxila e superóxido. Além da sua elevada eficiência, esse processo pode ser conduzido em condições brandas, utilizando fontes de energia como a radiação solar.

Entre os semicondutores empregados como fotocatalisadores, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) destaca-se por sua elevada estabilidade química e térmica, resistência a meios ácidos e básicos extremos, baixa toxicidade e elevada disponibilidade no Brasil, país que concentra cerca de 98% das reservas mundiais desse elemento⁴.

Apesar dessas vantagens, a aplicação do Nb_2O_5 em fotocatalise ainda é baixa se comparada com outros materiais semicondutores como TiO_2 e ZnO devido sua eficiência limitada pela rápida recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados e pela menor absorção de radiação. Nesse sentido, diferentes estratégias de modificação podem ser investigadas como forma de aprimorar sua atividade fotocatalítica. A dopagem com elementos de terras raras pode favorecer a separação das cargas fotogeradas, reduzir as taxas de recombinação e promover alterações estruturais e eletrônicas capazes de aumentar a atividade fotocatalítica do material. Entre os elementos terras raras, o lantânio (La^{3+}) tem demonstrado resultados promissores para melhorar as propriedades fotocatalíticas de diversos semicondutores, como o ZnO e TiO_2 . Apesar dos resultados promissores observados nesses sistemas, estudos envolvendo a modificação do Nb_2O_5 com La^{3+} permanecem pouco descritos na literatura.

Diante desse cenário, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e avaliar fotocatalisadores de Nb_2O_5 modificados com lantânio para aplicação na degradação de corantes sintéticos em meio aquoso. Busca-se compreender a influência da incorporação do La^{3+} sobre as propriedades físico-químicas do material e sua atividade fotocatalítica, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para o tratamento de efluentes industriais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tratamento de efluentes industriais

A produção em larga escala de bens de consumo semiduráveis e não-duráveis está associada à formação de um volume elevado de resíduos e efluentes provenientes dos métodos utilizados em indústrias têxteis, químicas, cosméticas, dentre outras. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) em relatório sobre o tratamento de águas de descarte domésticas e industriais, o volume global de efluentes industriais reportado em 2022 foi de aproximadamente 36 bilhões de m³, sendo que apenas 49 países forneceram dados, portanto, estima-se que a real quantidade seja significativamente maior¹. A Organização das Nações Unidas (ONU) destaca em seus Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) n^{os} 6, 8, 9 e 12 a importância do tratamento desses resíduos e do emprego de técnicas sustentáveis para alcançar um equilíbrio entre a produção industrial e o abastecimento dos meios aquáticos até 2030, minimizando a liberação de compostos químicos nocivos ao ar, água e solo⁵.

Nesse viés, a Norma Regulamentadora n^o 25 (NR-25)⁶, juntamente com a Resolução CONAMA n^o 430/2011² no Brasil orientam o tratamento de resíduos industriais e o lançamento destes efluentes em meios aquáticos. O descarte é permitido apenas após as soluções atenderem parâmetros como pH entre 5 e 9, diminuição da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) em no mínimo 60%, não-toxicidade comprovada aos organismos aquáticos, além da ausência de cor ou turbidez visível^{2,6}. No estado de Santa Catarina, a resolução CONSEMA n^o 299/2025 estabelece que os efluentes lançados em corpos aquáticos não devem mudar o aspecto destes, além de reforçar os parâmetros estabelecidos pela resolução prévia do CONAMA³.

Nesses parâmetros, efluentes de indústrias têxteis, presentes abundantemente em SC, se destacam devido à presença de corantes utilizados no tingimento de roupas, couros e outras fibras. De acordo com a Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina (FIESC), o setor têxtil é o que mais emprega no estado, tendo 9.940 estabelecimentos e exportando aproximadamente 290 milhões de dólares em 2024⁷. Os corantes utilizados nos processos de produção dessas indústrias podem ter efeito carcinogênico devido a presença de anéis aromáticos em suas estruturas, além da possibilidade de gerar subprodutos tóxicos ao serem digeridos por organismos

biológicos. Moléculas de corantes utilizados frequentemente nesta indústria são estáveis, muito solúveis em água e pouco biodegradáveis, assim sendo necessária a utilização de processos físico-químicos ou bioquímicos para removê-los antes do descarte final de efluentes. Métodos convencionais para esse tratamento incluem a adsorção por carvão ativado, filtração por membrana, tratamento biológico e precipitação, que possuem vantagens e desvantagens diversas, apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Métodos principais de tratamento de águas contaminadas.

Método	Vantagens	Desvantagens
Tratamento biológico	Baixo custo; boa redução de cor e odor; alto rendimento	Pouca capacidade de remoção em altos níveis de matéria orgânica; difícil controle; não-diminuição da DBO; baixa degradabilidade de corantes
Precipitação química	Baixo consumo de energia; processo simples; remoção eficiente de carbono orgânico total e halogênios	Alto consumo de reagentes; necessidade de monitoração de pH; geração elevada de lodo; uso de reagentes não reutilizáveis
Filtração por membrana	Processo rápido; sustentável; alta remoção de constituintes	Alto custo de manutenção; quantidade de matéria adicionada limitada; fluxo e produtividade reduzidos por conta da membrana
Fotocatálise	Sustentável; baixo custo; econômico energeticamente; fácil ajuste de quantidades de catalisador	Dificuldade de regeneração de materiais; efetividade da degradação reduzida em excesso de poluentes; potencial perda de catalisador em operações de longo termo

Fonte – Adaptado de Chen *et al.*, (2020)⁸.

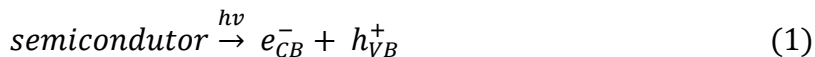
Conforme esse panorama, surge uma alternativa viável para o tratamento destes resíduos com os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que utilizam reagentes radicais altamente eficientes gerados por meio de processos como ozonização, reagentes fenton ou fotocatálise para a oxidação e subsequente quebra das ligações químicas das moléculas, assim, atingindo a mineralização completa dos contaminantes^{9,10}.

2.2 Reações Fotocatalisadas

A fotocatálise é um tipo de POA que utiliza energia proveniente da radiação eletromagnética para a geração de espécies altamente reativas a partir da água e oxigênio, tornando-a uma alternativa sustentável e barata para o tratamento de

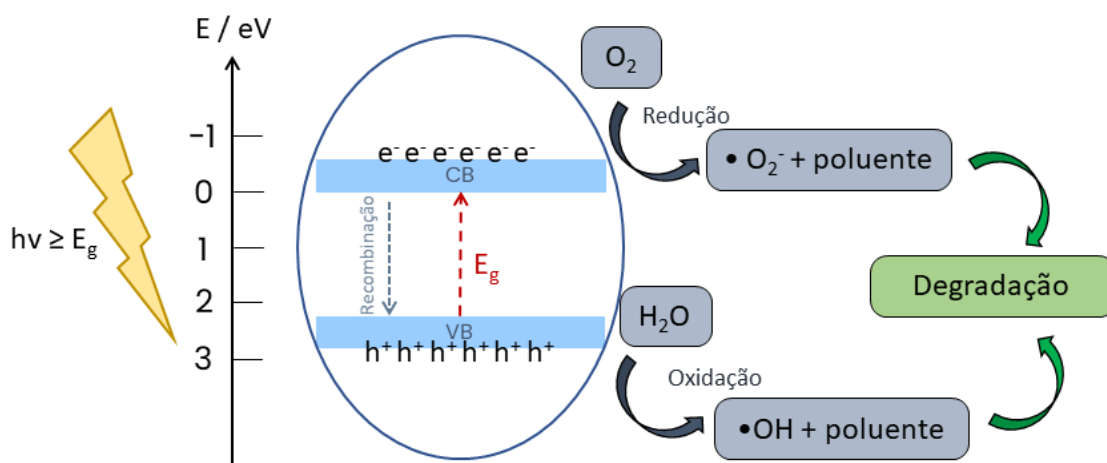
efluentes complexos¹¹. A fotocatalise heterogênea é considerada uma técnica promissora, podendo ocorrer em temperatura ambiente e degradar de forma eficiente grande parte dos poluentes orgânicos¹². Esse processo envolve a utilização de um semicondutor sólido como fotocatalisador, tornando possível a separação e recuperação do material, possibilitando a reutilização do mesmo para vários tratamentos⁹.

Semicondutores são materiais que possuem propriedades intermediárias entre condutores e isolantes. A região entre a banda de valência (VB) à banda de condução (CB) chama-se *band gap* ou banda proibida, sendo essa uma lacuna energética que permite a excitação dos elétrons da VB para CB, deixando nesse processo uma lacuna na VB. O mecanismo da fotocatalise envolve, inicialmente, a absorção de energia provinda de uma fonte de radiação como a solar de valor igual ou maior ao *band gap*, o que resulta na formação do par elétron-lacuna (e^-/h^+), como descrito na Equação 1. No caso do tratamento de efluentes, as moléculas de H₂O se adsorvem na superfície do semicondutor e reagem com os pares e^-/h^+ , gerando os radicais hidroxila ($\bullet OH$) e superóxido ($\bullet O_2^-$), que reagem com as moléculas de poluente para a reação de fotodegradação (Equações 2 e 3)^{10,13–15}.



É possível que, ao invés da geração das espécies reativas, ocorra a recombinação dos pares e^-/h^+ , diminuindo a eficiência do processo. Uma forma de combater esse fenômeno é com o aumento da concentração de oxigênio na forma gasosa ou H₂O₂, aumentando a chance da formação de espécies radicais¹⁶. A Figura 1 ilustra o processo de fotocatalise, mostrando esquematicamente as bandas de valência e condução do semicondutor.

Figura 1 - Representação esquemática do processo de fotocatalise de um poluente.



Fonte: adaptado de Bhapkar e Bhame (2024)⁹

Além da recombinação de pares e^-/h^+ , outros fatores podem afetar a atividade fotocatalítica. A intensidade e comprimento de onda da luz irradiada alteram a energia dos fótons que são absorvidos pelo catalisador, que, dependendo do seu *band gap*, não conseguem promover o elétron para a banda de valência¹⁷. Além disso, o processo de fotocatalise heterogênea é sensível ao pH da solução, visto que os sítios ativos do fotocatalisador podem ser ácidos ou básicos, aumentando ou reduzindo a interação das espécies adsorvidas e geração de radicais^{18,19}. Ademais, uma concentração elevada de poluentes pode prejudicar a degradação, visto que ocorre a saturação das moléculas na superfície do catalisador, levando a uma menor cinética de degradação e a possibilidade da reorganização das estruturas dos poluentes²⁰. O tempo em que o sistema recebe a irradiação também deve ser considerado, visto que moléculas de poluentes maiores levam mais tempo para serem completamente mineralizadas¹⁹.

A fim de aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, podem ser exploradas melhorias no catalisador, tais como: i) a dopagem desses materiais com outros íons metálicos para diminuir a taxa de recombinação, ii) a formação de compósitos como heterojunções entre dois semicondutores para melhorar a transferência de cargas, ou iii) a inclusão de suportes fotocatalíticos como o grafeno para a diminuição do *band gap*^{21–23}. Além da degradação de poluentes, a fotocatalise pode ser utilizada para

reações de fotólise da água²⁴, oxidação seletiva²⁵, produção de hidrogênio²⁶, ou para a geração de energia aplicada a células solares e combustíveis²⁷.

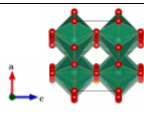
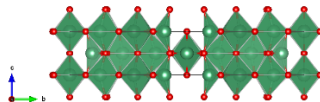
2.3 O Nb₂O₅ como fotocatalisador

A escolha de um semicondutor para o processo de fotocatalise deve considerar fatores como eficiência, estabilidade química, *band gap* apropriado, pouca ou nenhuma toxicidade e baixo custo. O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é um óxido metálico que atende essas características. Cerca de 98% das reservas mundiais de nióbio se encontram no Brasil, porém o mesmo tem poucas aplicações atuais na indústria, tornando-o um material economicamente interessante^{4,28}.

O Nb₂O₅ apresenta sítios ácidos de Lewis e um *band gap* típico de 3,0 a 3,4 eV, apresentando assim um potencial redox favorável quando absorve radiação na região do ultravioleta²⁹. A geração de pares e⁻/h⁺ no semicondutor após a absorção de energia pela irradiação UV possibilita a geração de radicais livres na banda de valência do Nb₂O₅, e, por consequência, a degradação das moléculas de poluentes por meio de reações de oxirredução. A taxa de recombinação dos pares e⁻/h⁺ no Nb₂O₅ é afetada por sua estrutura cristalina e pode ser remediada com modificações como a dopagem ou formação de compósitos com outros materiais³⁰.

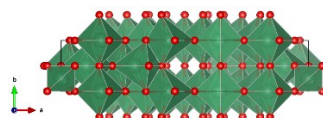
A estrutura cristalina do Nb₂O₅ pode ser modificada com a temperatura, sendo possível encontrar o sólido em fase amorfa, pseudohexagonal (TT-Nb₂O₅), ortorrômbica (T-Nb₂O₅) e monoclinica (H-Nb₂O₅), apresentadas na tabela 2, cada uma destas tendo eficiências fotocatalíticas diferentes devido a organização da estrutura e disponibilidade de sítios ativos³¹. Por conta dessas características, tanto o material amorfo quanto em fase TT-Nb₂O₅ são os mais favoráveis para fotocatalise³². Ademais, a utilização desse catalisador na sua forma nanoestruturada possibilita um processo mais eficiente, visto a maior área superficial, permitindo que mais moléculas do composto a ser degradado adsorvam na superfície³³.

Tabela 2 – Estruturas cristalinas principais do Nb₂O₅.

Nome	Estrutura	Representação	Referência
TT-Nb ₂ O ₅	Pseudo-Hexagonal		ICSD 2103847
T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômbico		CIF 152872

H-Nb₂O₅

Monoclínico



CIF 2310581

Fonte – Dados obtidos com Vesta V3³⁴.

Em comparação com outros semicondutores utilizados em fotocatalise como o TiO₂ e o ZnO, o Nb₂O₅ se destaca devido a sua maior estabilidade térmica e resistência a corrosão, sendo capaz de aguentar meios fortemente ácidos ou básicos com altas temperaturas, tornando-o interessante para tratamento de águas de efluentes industriais reais, que existem em condições extremas e variadas³⁵. Além disso, o Nb₂O₅ é mais suscetível a modificações de *band gap* e a introdução de defeitos na estrutura cristalina, facilitando a modulação do catalisador para aplicações que necessitem de propriedades específicas^{36,37}. A versatilidade do Nb₂O₅ e a melhor separação desse material sólido em efluentes facilita a recuperação e reutilização do catalisador e o torna competitivo frente a outros semicondutores utilizados no tratamento de efluentes³⁸.

2.4 Dopagem com metais de terras raras

A dopagem de semicondutores metálicos com pequenas quantidades de outros metais pode proporcionar diferentes vantagens na sua eficiência fotocatalítica. A introdução de pequenas quantidades de íons na estrutura cristalina do Nb₂O₅ permite modificar o *band gap* do material, reduzir a taxa de recombinação dos pares e⁻/h⁺ e potencializar a formação de espécies reativas de oxigênio, fatores determinantes para o aumento da atividade fotocatalítica^{39–41}. Dentre os diferentes elementos investigados na dopagem de semicondutores, os elementos de terras raras (REEs) vêm se destacando devido às suas capacidades de promover modificações eletrônicas e estruturais relevantes à melhora do desempenho fotocatalítico.

Íons de lantânio (La³⁺) possuem raio iônico de aproximadamente 1,17 Å, superior ao raio de 0,64 Å do Nb⁵⁺^{42,43}. Essa diferença possibilita a criação de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio ao serem incorporados na matriz do óxido, além de introduzir novos níveis energéticos intermediários devido aos orbitais 4f característicos desse elemento⁴⁴. Essas alterações podem favorecer maior absorção de radiação na região do visível, e, conseqüentemente, ampliar o aproveitamento da luz solar no processo de degradação fotocatalítica⁴¹. Ademais, a dopagem com lantânio é capaz de influenciar propriedades físicas do material, como aumento da área superficial, diminuição do tamanho médio das partículas e modulação das fases

cristalinas, aspectos que contribuem diretamente para a melhoria da eficiência catalítica⁴².

Outros elementos de terras raras também têm sido investigados como dopantes em semicondutores metálicos, como Tm^{3+} , Er^{3+} e Y^{3+} , com resultados relevantes à fotocatalise, apresentados na tabela 3. Estudos relatam aumento expressivo nas taxas de degradação de corantes e outros poluentes orgânicos após a dopagem com estes elementos, além da introdução de propriedades antibacterianas e maior estabilidade fotoquímica^{45,46}.

Tabela 3 – REEs investigados na dopagem de semicondutores.

REE	Semicondutor	Efeitos	Referência
Er^{3+}	$BiVO_4$	Estabilização da fase cristalina, aumento na taxa de geração de O_2	47
La^{3+}	WO_3	Maior seletividade na conversão CH_4 para CH_3OH	48
Gd^{3+}	TiO_2	Criação de vacâncias de O_2 , aumento na oxidação seletiva de álcool benzílico	49
Ce^{3+}	Nb_2O_5	Reduz a distorção estrutural, formação de vacâncias de O_2	50
Gd^{3+}	$BiOBr$	Diminuição do bandgap	51
Tm^{3+}	TiO_2	Aumento na eficiência de degradação	52
Y^{3+}	TiO_2	Diminuição do bandgap, aumento da área superficial	53
Sm^{3+}	CeO_2	Aumenta o n° de vacâncias de O_2 , maior geração de H_2	54
Er^{3+} , Ce^{3+}	TiO_2	Diminuição do bandgap, aumento da atividade antimicrobiana	55
Eu^{3+}	$BiVO_4$	Diminui a taxa de recombinação e^-/h^+	56
Dy^{3+}	CdS	Diminui a taxa de recombinação e^-/h^+	57
La^{3+}	ZnO	Diminuição do bandgap, aumento da atividade de degradação da RhB	39
Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+}	Bi_2WO_6	Diminuição do tamanho do cristalito e aumento da área superficial	58
Sc^{3+}	TiO_2	Diminuição do bandgap, aumento na eficiência de degradação	59

Fonte – Elaborada pelo autor.

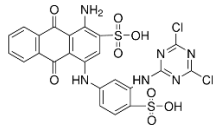
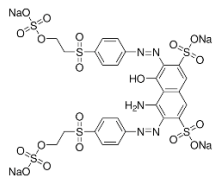
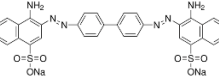
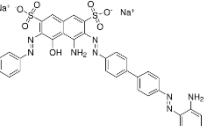
Tais características tornam os catalisadores mais versáteis e atrativos para aplicações em processos de purificação de águas residuais e tratamento de efluentes industriais. Dessa forma, utilização de quantidades controladas de terras raras na dopagem é uma estratégia eficaz para otimizar a eficiência, estabilidade e

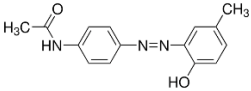
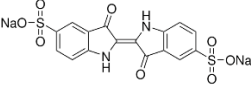
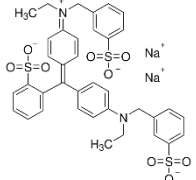
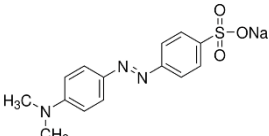
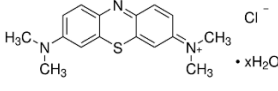
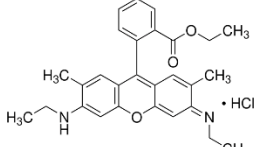
durabilidade do fotocatalisador, ampliando suas perspectivas de aplicação em escala laboratorial e industrial. Apesar da grande quantidade de estudos utilizando REEs como materiais dopantes em semicondutores, nota-se uma ausência na utilização de La^{3+} como único modificador do Nb_2O_5 aplicado em fotocatalise, excluindo materiais co-dopados com outros íons⁴⁰. São encontradas aplicações do catalisador dopado com esse íon em dispositivos emissores de luz^{60,61}, vidros⁶², e em baterias⁶³, onde observa-se que os íons lantânio conseguem se integrar na esfera cristalina do Nb_2O_5 , criando defeitos estruturais.

2.5 Degradação de corantes sintéticos

Aproximadamente 280 mil toneladas de corantes sintéticos são descartadas por indústrias mundialmente por ano⁹. Estes corantes são definidos por uma estrutura molecular contendo grupos cromóforos, auxocromos e anéis aromáticos⁶⁴. A estabilidade desses compostos e sua resistência à degradação, além de efeitos potencialmente mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos os tornam altamente tóxicos e prejudiciais para o meio ambiente e a saúde humana^{65,66}. Esses corantes podem ser diretos, dispersos, de cuba, reativos, ácidos, básicos ou sulfúricos, dependendo dos grupos reacionais presentes na molécula, e são utilizados para aplicações distintas, devido às diferentes interações com fibras e materiais naturais ou sintéticos⁶⁷. Cada corante tem um número de classificação no sistema *Color Index* (CI) que varia de acordo com suas características estruturais⁶⁸.

Tabela 4 – Corantes comumente utilizados na indústria têxtil.

Nome	Estrutura	Aplicação	Classe química	Nº CI
Reactive Blue 4		Reativo	Antraquinona	61205
Reactive Black		Reativo	Azo	20505
Congo Red		Direto	Azo	22120
Direct Black 38		Direto	Poliazos	30235

Disperse Yellow 3		Disperso	Azo	11855
Índigo Carmim		Cuba	Indigoide	73015
Acid Blue 9 (Azul Brilhante)		Ácido	Trifenilmetano	42090
Acid Orange 52 (Alaranjado de Metila)		Ácido	Azo	13025
Basic Blue 9 (Azul de Metileno)		Básico	Tiazina	52015
Basic Red 1 (Rodamina 6G)		Básico	Xanteno	45160

Fonte – Elaborada pelo autor. Estruturas obtidas de Sigma-Aldrich (2026).

O processo fotocatalítico para esses corantes começa com a adsorção dos mesmos na superfície do catalisador. Assim, fatores como concentração do corante, pH do meio, temperatura, concentração do catalisador e presença de outras fontes de radicais como o H_2O_2 , impactam na efetividade da degradação^{12,65}. A presença de mais de um grupo azo e/ou vários anéis aromáticos também dificultam o processo, devido à maior estabilidade do composto¹³. Além disso, grupos doadores e retiradores de elétrons, como grupos sulfonil, halogênios ou aminas são comumente encontrados em corantes comerciais modernos e conferem maior reatividade à molécula, alterando a densidade eletrônica e influenciando na degradação fotocatalítica, facilitando ou dificultando a quebra dos grupos cromóforos, além da geração de subprodutos ainda mais persistentes.

Como corantes-modelo para estudos de fotodegradação, o azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) são comumente utilizados. O MB é classificado como um corante catiônico em solução aquosa, e, de acordo com a literatura, o mecanismo de degradação via fotocatalise heterogênea ocorre por meio do ataque dos radicais hidroxila e lacunas geradas no catalisador. O passo inicial envolve o ataque eletrofílico do radical $\bullet\text{OH}$ ao anel central da molécula, levando à sua abertura. A partir desse rompimento, formam-se intermediários aromáticos sulfonados e

aminados, que sofrem hidroxilações sucessivas até a abertura dos anéis restantes. Os heteroátomos são gradualmente convertidos em íons inorgânicos: o enxofre é oxidado a sulfato (SO_4^{2-}), enquanto o nitrogênio é liberado como íon amônio (NH_4^+), que pode ser lentamente oxidado a nitrato (NO_3^-). O carbono orgânico é mineralizado a CO_2 ¹⁴. Já para o MO, um corante azo aniônico, a degradação inicia-se pelo ataque inicial de radicais $\bullet\text{OH}$ sobre os anéis aromáticos, seguido do rompimento das ligações C-N. A ruptura da ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) representa uma etapa crítica da degradação, gerando fragmentos menores que são então atacados por espécies reativas de oxigênio e convertidos em compostos inorgânicos⁶⁹. Dessa forma, vê-se a necessidade da utilização de POAs para atingir a mineralização completa desses corantes, transformando-os em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos relativamente inofensivos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de catalisadores de Nb₂O₅ modificados com La³⁺ para a degradação de corantes sintéticos em meio aquoso, visando sua potencial aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar, através do método hidrotérmico, a influência do estabilizante PVP na dopagem do Nb₂O₅ com lantânio (III);
- Investigar diferentes teores de La³⁺ sobre as propriedades estruturais, morfológicas, texturais e ópticas do Nb₂O₅;
- Investigar e otimizar a influência da quantidade de La³⁺ nas propriedades fotocatalíticas dos materiais;
- Identificar as condições operacionais mais adequadas para a degradação fotocatalítica dos corantes, considerando parâmetros como pH e concentração inicial;
- Comparar a eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação de corantes catiônicos e aniônicos em meio aquoso;
- Determinar os parâmetros cinéticos associados ao processo de degradação fotocatalítica;
- Correlacionar as propriedades físico-químicas dos materiais com seu desempenho fotocatalítico, visando compreender os fatores que governam sua atividade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram o pentóxido de nióbio (HY 340-Nb₂O₅, CBMM), nitrato de lantânio hexahidratado (La(NO₃)₃·6H₂O, Fluxa Analytical), polivinilpirrolidona (PVP, Sigma Aldrich), etanol (CH₃CH₂OH, Quimidrol, 96%), acetato de etila (CH₃COOCH₂CH₃, NEON), isopropanol (C₃H₈O, Quimidrol), ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico (Na₂-EDTA, Sigma Aldrich), *p*-benzoquinona (C₆H₄O₂, Sigma Aldrich), azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S, Dinâmica), alaranjado de metila (C₁₄H₁₄N₃O₃S-OH, NEON).

Os equipamentos utilizados foram: ultrassom de banho (Ultronique, modelo Q3.0 / 37A, frequência 37 kHz), chapa de aquecimento com agitação (IKA, modelo RH basic 2), mufla (Fornos Jung, modelo 0612), centrífuga (Daiki) centrífuga de microtubos (Kasvi, modelo K-14-0802), espectrofotômetro UV-Visível (Shimadzu, modelo 1900i), banho termostatizado (Micro Química, modelo MQBTZ99-20), pHmetro (Quimis, modelo Q-400-A), autoclave inox, lanterna UV (10 W, 365 nm).

4.2 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores estudados nesse trabalho foram sintetizados a partir do método descrito por Tanveer *et al.*⁴⁰. A dopagem do Nb₂O₅ comercial foi realizada utilizando La(NO₃)₃·6H₂O nas proporções de 0,5%, 1% e 2% mol de La para cada mol de Nb. O surfactante PVP foi adicionado a fim de estabilizar a fase cristalina do catalisador, conforme descrito no método utilizado. Também foram sintetizados, para comparação, o catalisador contendo apenas o Nb₂O₅ com a adição do PVP, o catalisador com a porcentagem de La mais efetivo nos testes de fotodegradação sem a adição de PVP e o Nb₂O₅ comercial sob as mesmas condições de síntese. A relação dos catalisadores sintetizados está representada na tabela 5.

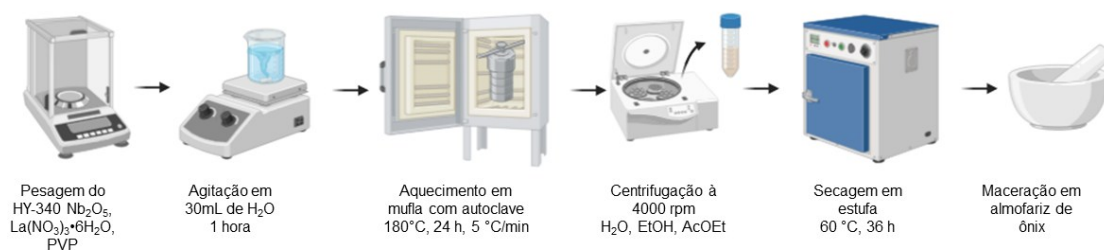
Tabela 5 – Catalisadores sintetizados no trabalho.

Código	Proporção de La ³⁺	Adição de PVP
2% LaNb ₂ O ₅	2%	Não
1% LaNb ₂ O ₅	1%	Não
0,5% LaNb ₂ O ₅	0,5%	Não
2% LaNb ₂ O ₅ - PVP	2%	Sim
Nb ₂ O ₅ -PVP	-	Sim
Nb ₂ O ₅ -HT	-	Não

Fonte – Elaborada pelo autor.

O esquema de preparo dos catalisadores está apresentado na figura 2. Foram pesadas as respectivas massas de Nb_2O_5 comercial e de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, além de 20 mg de PVP quando necessário. Em seguida foi realizada a agitação mecânica dos reagentes em 30 mL de água destilada, por 1 hora. A mistura foi então adicionada a um reator de síntese hidrotermal de teflon, inserido em uma autoclave e então levado à mufla e aquecido na taxa de 5 °C/min até a temperatura de 180 °C, onde permaneceu por 24 horas. O material obtido foi centrifugado para separação do sólido, e em sequência foi purificado com lavagens sucessivas com etanol e uma lavagem final com acetato de etila, por meio da centrifugação, a fim de remover o PVP do material. O catalisador foi, por final, seco em estufa a 60 °C por 24 horas, e então macerado em almofariz de ônix.

Figura 2 – Representação esquemática do preparo dos catalisadores.



Fonte: produzido pelo autor

4.3 Caracterização dos materiais

Para a avaliação das propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais dos fotocatalisadores, foram empregadas as técnicas de caracterização descritas abaixo.

4.3.1 Difratometria de raios X (XRD)

As análises de XRD foram conduzidas no Laboratório de Cristalografia da Central de Análises, do Departamento de Química da UFSC em um difratômetro Bruker, modelo D2 PHASER (radiação $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, e detector LYNXEYE) para determinação da estrutura cristalina e identificação das espécies de pentóxido de nióbio e lantânio, com varredura em um ângulo 2θ de 5° a 80°.

4.3.2 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

A energia de band gap óptico (E_g) dos fotocatalisadores foi determinada por DRS, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600i com uma esfera de integração, que permite medidas de refletância de materiais sólidos utilizando um feixe de luz direcionado angularmente na amostra, disponível no Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos (GPM₃), do Departamento de Química da UFSC. Os espectros de refletância foram registrados na faixa de 200 a 800 nm e convertidos pela função de Kubelka-Munk (Equação 4), possibilitando a estimativa do valor de E_g pelo método de Tauc (Equação 5). Esse método relaciona o coeficiente de absorção óptica (α) à energia dos fótons incidentes ($h\nu$). O valor de n utilizado foi 2, para transições indiretas, comum em óxidos metálicos.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4)$$

Onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk, proporcional ao coeficiente de absorção óptica, e R é a refletância difusa do material comparado ao padrão do equipamento (BaSO_4).

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS)

A técnica de XPS foi utilizada para investigar a composição química superficial e os estados de oxidação dos elementos presentes no material. Os espectros de varredura foram obtidos a fim de identificar os elementos presentes na superfície do material, enquanto os espectros de alta resolução foram adquiridos para as regiões de Nb 3d, O 1s e La 3d, permitindo uma análise mais detalhada dos estados químicos, assim sendo possível identificar alterações eletrônicas no material decorrentes da dopagem. A análise foi realizada em um equipamento Thermo Scientific K-Alpha, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do CNPEM. As amostras em pó foram preparadas por adesão direta à superfície de fita de carbono dupla face fixada ao porta-amostras do equipamento. Todas as análises foram conduzidas em ambiente de pressão inferior a 10^{-8} mbar e em temperatura ambiente. Para cada amostra, foram analisados três pontos em regiões distintas. Os espectros de varredura geral (*survey*) foram adquiridos com 10 acumulações, tamanho de spot de 300 μm , energia de passagem de 150 eV, incremento de energia de 1,0 eV e tempo de permanência de 10 ms, permitindo a identificação semi-quantitativa dos elementos

presentes na superfície. Os espectros de alta resolução foram obtidos nas regiões O 1s, Nb 3d, e La 3d, com tamanho de spot de 300 µm, energia de passagem de 50 eV, incremento de 0,10 eV e tempo de permanência de 50 ms; o número de acumulações foi de 10 para O 1s e Nb 3d, e 50 para La 3d, de modo a garantir relação sinal-ruído adequada para a análise de cada elemento.

4.3.4 Adsorção e dessorção de N₂

A área superficial específica e as propriedades texturais dos fotocatalisadores foram determinadas por meio de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ à 77 K, empregando-se o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) para o cálculo da área superficial, calculado pelo software do equipamento, utilizando as equações 6 e 7. Antes das medições, as amostras foram submetidas a um processo de degaseificação sob vácuo a 150 °C por um período de 4 horas, com o objetivo de remover moléculas adsorvidas na superfície e nos poros do material. As isotermas de adsorção foram obtidas em um equipamento modelo Quantachrome Novawin 2200, sendo a análise realizada no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI), do Departamento de Química da UFSC. Além da área superficial específica, parâmetros como volume e tamanho de poros foram determinados pelos métodos HK e SF. O método HK baseia-se na teoria do potencial de adsorção e considera as interações entre o adsorbato e as paredes dos poros, sendo aplicado principalmente a poros em forma de fenda. Já o método SF representa uma adaptação do modelo HK para poros de geometria cilíndrica, proporcionando uma descrição mais adequada para determinados materiais microporosos. A aplicação desses métodos permite estimar a distribuição de tamanho de poros considerando diferentes geometrias estruturais dos materiais analisados. A equação 8 apresenta a correlação utilizada entre ambos os métodos para o cálculo do tamanho dos poros.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (6)$$

Onde P é a pressão de equilíbrio do adsorbato, P₀ é a pressão de saturação do adsorbato, V é o volume de gás adsorvido, V_m é o volume correspondente à monocamada, e C é a constante de BET.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V_m^0 m} \quad (7)$$

Onde S_{BET} é a área superficial específica, N_A é o número de Avogadro, V_m⁰ é o volume do gás à 25 °C e 1 atm, e m é a massa da amostra.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = A \quad (8)$$

Onde A é o potencial de adsorção dos poros, que é utilizado pelo software do equipamento e transformado no tamanho de poro em função do potencial de Lennard-Jones.

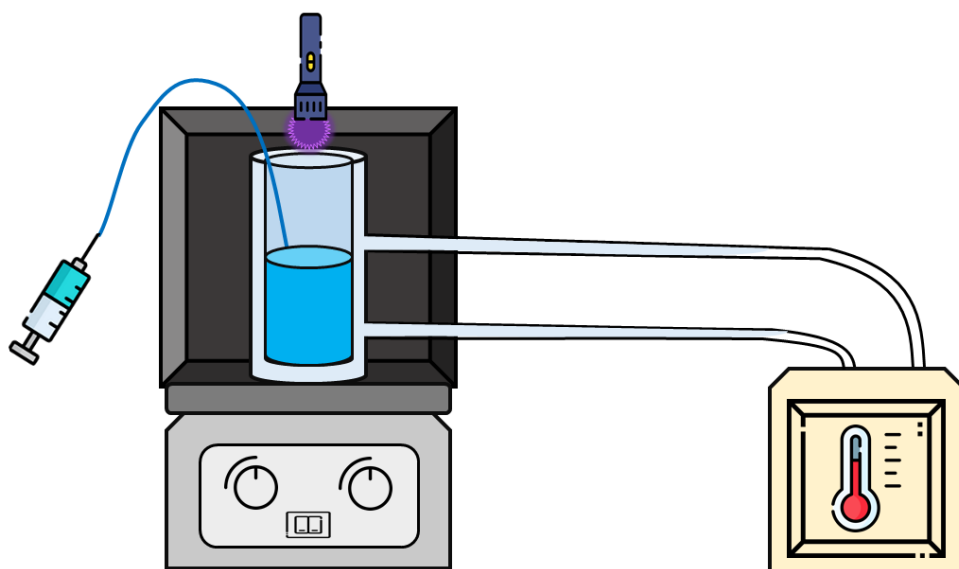
4.3.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para análise da carga superficial dos catalisadores em solução, foram determinados os pH_{pcz} dos materiais pelo método pH *drift*. O procedimento consistiu na adição de 20 mg de cada catalisador em erlenmeyers contendo 40 mL de solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. O pH das soluções foram então ajustados para 3, 5, 7, 9 e 11, utilizando soluções 0,1 mol.L⁻¹ de HCl e NaOH. Os erlenmeyers foram então levados a uma incubadora orbital tipo *shaker* Marqlabor, com aquecimento a 30 °C e agitação constante por 24 horas. As soluções foram então transferidas para tubos Falcon de 50 mL e centrifugadas por 20 minutos à 4000 rpm, e então o pH final foi medido com um pHmetro Hanna HI 2221. A diferença do pH final e pH inicial foi então calculada e plotada para análise dos dados.

4.4 Estudos fotocatalíticos

Os estudos de degradação dos corantes MB e MO foram realizados dentro de uma caixa escura, em um reator de vidro encamisado para a passagem de água, na temperatura fixa de 30 °C, controlada por banho termostatizado, a fim de diminuir a influência da energia térmica no sistema. Inicialmente, foram feitas curvas de calibração para MB e MO nos pHs 4, 7 e 10, nas concentrações de 1,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,5 mg.L⁻¹, e a linearidade dos pontos segundo a lei de Lambert-Beer foi analisada pelo método de *fit* linear do software OriginLab 2024. No reator foi adicionada a solução do corante escolhido, na concentração estimada pela linearidade da lei de Lambert-Beer, o catalisador escolhido em quantidades de 50, 25 ou 5 mg e 1 mL de H₂O₂ 3%. O pH da solução foi ajustado com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até o valor desejado. O sistema utilizado nos ensaios está apresentado na figura 3.

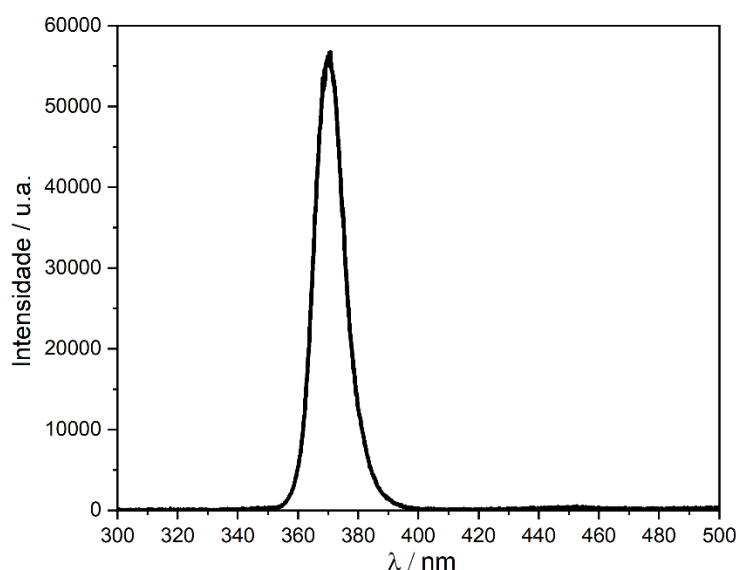
Figura 3 - Esquema ilustrado do sistema utilizado para fotocatálise.



Fonte: produzido pelo autor

Antes da irradiação, a solução foi mantida em agitação no escuro por 30 minutos, para estabelecer o equilíbrio adsorção-dessorção das moléculas de corante e a superfície do catalisador. Após esse tempo, foi ligada uma lanterna de $\lambda=370$ nm com 32 mW de potência, cujo espectro está apresentado na figura 4. A fonte foi posicionada na parte superior do reator, a uma distância de 4 cm da superfície da solução e a irradiação foi mantida por 60 minutos. As curvas de degradação foram obtidas pela retirada de alíquotas de 2,0 mL da solução por meio de uma mangueira e seringa, antes da adição do catalisador, após o período no escuro ($t=0$) e após a lanterna ser ligada em 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 60 minutos de irradiação. As alíquotas coletadas foram centrifugadas para a remoção do catalisador e analisadas por espectrofotometria UV-Visível de varredura na faixa de 200 a 800 nm.

Figura 4 – Espectro de emissão da lanterna utilizada nos estudos fotocatalíticos.



Fonte: produzido pelo autor

Além disso, as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, características de reações de degradação de corantes, foram calculadas a partir da equação 9.

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad (9)$$

Onde A/A_0 é a razão entre a absorvância no tempo t e a absorvância inicial medida na reação.

4.4.1 Avaliação de sequestrantes

A fim de investigar o mecanismo de funcionamento dos catalisadores nas reações de fotodegradação, foram realizados experimentos de fotocatalise na presença de agentes sequestrantes de espécies reativas, adicionados na quantidade de 0,1 mmol na solução do corante analisado. Os sequestrantes foram (i) isopropanol (IPA), utilizado para capturar radicais $\bullet\text{OH}$; (ii) etilenodiamino tetra-acético dissódico ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$), utilizado para capturar lacunas (h^+); e (iii) *p*-benzoquinona (*p*-bq), utilizada na captura de radicais superóxido $\bullet\text{O}_2^-$. Os reagentes foram adicionados ao sistema antes da etapa de adsorção do catalisador, e o procedimento seguiu de acordo com o item 4.4. Os resultados obtidos foram comparados com os testes nas mesmas condições experimentais, sem adição de sequestrantes.

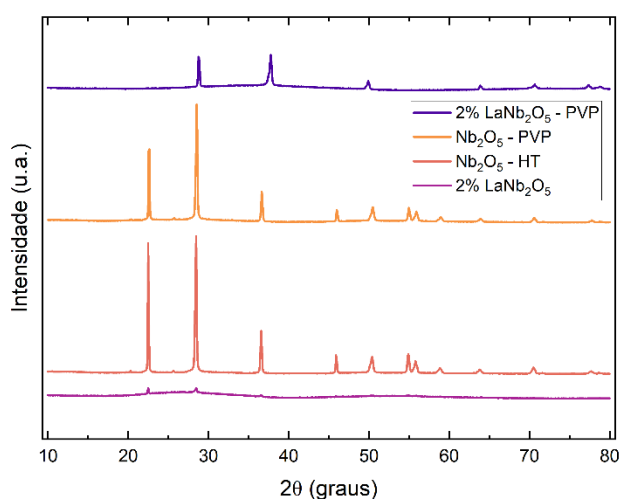
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Difratometria de Raios X

As análises de XRD para os catalisadores sintetizados estão apresentados na figura 5. Os picos apresentados nos difratogramas foram comparados com os disponíveis para as diferentes fases conhecidas do Nb_2O_5 nas fichas da base de dados JCPDS. Para os materiais, observou-se que tanto o Nb_2O_5 -PVP quanto o Nb_2O_5 -HT apresentaram picos condizentes com a fase pseudo-hexagonal, de acordo com a ficha JCPDS n° 27-1003. O material 2% LaNb_2O_5 apresentou picos poucos definidos, indicando que o material permaneceu em sua maior parte amorfo porém com algumas partes em fase pseudo-hexagonal. Por fim, o 2% LaNb_2O_5 -PVP também apresentou picos pouco definidos que correspondem à fase pseudo-hexagonal, porém mais sobressalentes comparado ao material modificando com La sem a presença do PVP. Dessa forma, é possível concluir que a adição do PVP resultou em materiais com maior cristalinidade, enquanto a adição do lantânio teve o efeito inverso, aumentando a proporção de material amorfo.

Figura 5 – Difratogramas para os catalisadores sintetizados.



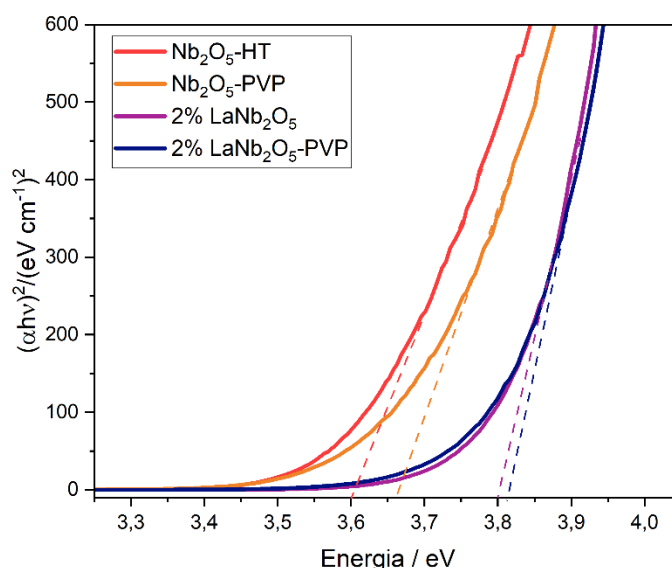
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Espectrometria de refletância difusa

A energia de *band gap* dos materiais sintetizados foi determinada por DRS. A Figura 6 mostra a extrapolação da região mais linear do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função

da energia E_g , e a Tabela 6 apresenta os valores de *band gap* dos catalisadores calculados pelo método de Tauc.

Figura 6 – Gráfico com a extrapolação do valor de $(\alpha h\nu)^2$ para os materiais sintetizados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Valores de *band gap* calculados para os catalisadores.

Material	E_g/eV
2% LaNb_2O_5	3,79
2% $\text{LaNb}_2\text{O}_5\text{-PVP}$	3,81
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PVP}$	3,66
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HT}$	3,59

Fonte – Elaborada pelo autor.

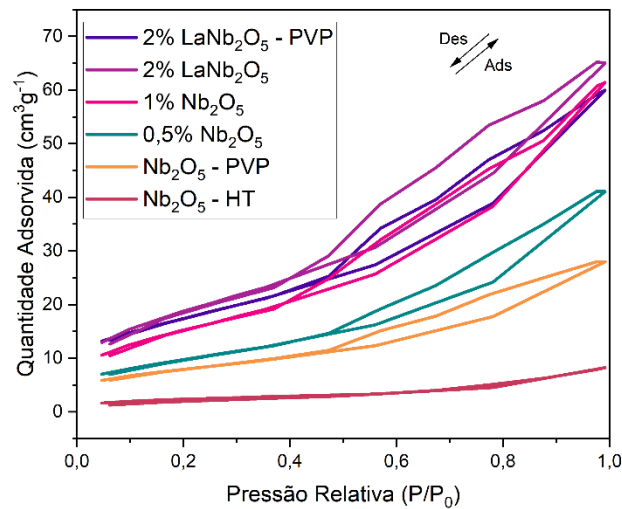
Os resultados obtidos demonstram que tanto a modificação com lantânio quanto a adição do PVP promovem um alargamento do *band gap* comparado ao Nb_2O_5 tratado hidrotermicamente sem modificações. A adição de 2% de La ao material resultou nos catalisadores com o maior *band gap*, enquanto o PVP teve um efeito menor. O alargamento da banda nos materiais com o La pode ter sido causado por uma maior amorfização do catalisador, gerando desordem estrutural na rede cristalina do Nb_2O_5 e assim dispersando os níveis de energia e ampliando a separação entre a VB e CB. Embora o resultado esperado fosse a diminuição do *band gap*, devido à introdução de níveis energéticos intermediários ao material, os catalisadores se mantiveram em uma faixa aplicável para a fotocatalise. Assim, é possível supor que a

modificação estrutural do Nb₂O₅ teve um efeito mais dominante nos valores de *band gap*.

5.1.3 Adsorção e Dessorção de N₂

Os resultados obtidos a partir das análises de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais estão apresentados na figura 7.

Figura 7 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 7 apresenta os dados de área superficial obtidos na análise.

Tabela 7 – Dados de área superficial (S_{BET}) e tamanho de poro dos catalisadores.

Catalisador	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Tamanho de poro (nm)
2% LaNb ₂ O ₅	69,0	2,9
1% LaNb ₂ O ₅	56,5	3,3
0,5% LaNb ₂ O ₅	36,0	3,5
2% LaNb ₂ O ₅ - PVP	62,0	2,9
Nb ₂ O ₅ - PVP	28,1	6,1
LaNb ₂ O ₅ - HT	8,2	3,0

Fonte – Elaborada pelo autor.

Os materiais sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV(a), característica de materiais mesoporosos, de acordo com as classificações da IUPAC⁷⁰. Os catalisadores com lantânio apresentaram a maior área superficial, tendo uma área

crescente conforme a quantidade de dopante adicionado. Além disso, é possível perceber que, nos materiais com 2% de La, o catalisador tratado com PVP teve uma área superficial menor que o seu equivalente sem o polímero. Já o Nb₂O₅-PVP apresentou menor área comparado com os com lantânio adicionado, indicando que a adição dos íons resultou em aumento na superfície do catalisador, enquanto o tratamento com PVP teve o efeito reverso. Por fim, o Nb₂O₅-HT teve o menor tamanho entre os modificados, sendo condizente com a maior cristalinidade do material, portanto, uma maior organização das nanopartículas.

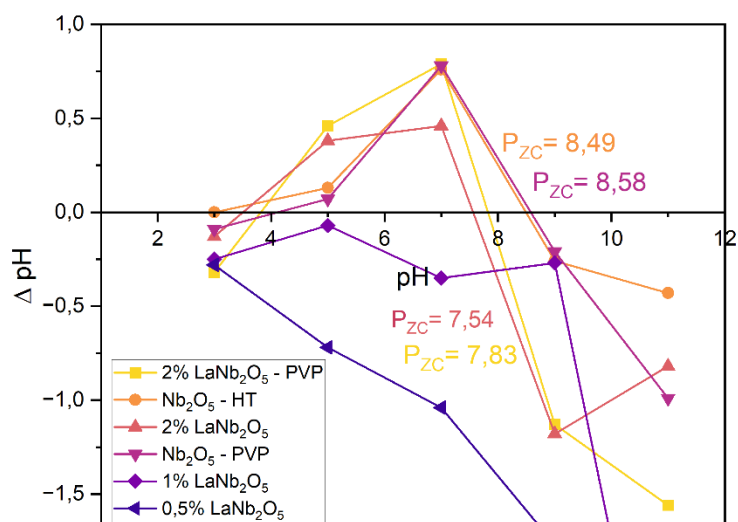
A análise também permitiu verificar o diâmetro médio dos poros. Como apresentado na tabela 7, os catalisadores com lantânio tiveram um tamanho de poro menor, enquanto o catalisador apenas com tratamento hidrotérmico apresentou um tamanho levemente maior que estes, e, por fim, o Nb₂O₅-PVP apresentou um tamanho de poro duas vezes maior que os materiais modificados com La. Esses valores também condizem com as classificações da IUPAC para materiais mesoporosos (poros de 2 a 50 nm).

Com isso, é possível concluir que os íons adicionados tiveram o efeito de aumentar os sítios ativos disponíveis nos catalisadores, visto a maior área superficial observada, assim aumentando o contato com as moléculas de poluente presentes no meio, melhorando a adsorção e reação com espécies radicalares. Além disso, o menor tamanho dos poros observados nesses materiais modificados indica um aumento da superfície interna, permitindo que uma maior quantidade de moléculas seja adsorvida na mesma quantidade de catalisador, assim aumentando a eficiência do processo de fotocatalise.

5.1.4 Ponto de carga zero

O pH_{pcz} obtido permite determinar a carga superficial dos catalisadores, sendo assim possível prever seu comportamento nas soluções utilizadas para fotocatalise. Valores de pH abaixo do pH_{pcz} indicam uma superfície carregada positivamente, enquanto valores superiores indicam uma carga negativa, assim, os catalisadores podem interagir diferentemente com corantes iônicos, como MB e MO, dependendo do pH da solução. Os valores de pH_{pcz} para os catalisadores sintetizados estão apresentados na figura 8.

Figura 8 – Valores de pH_{pcz} obtidos para os materiais.



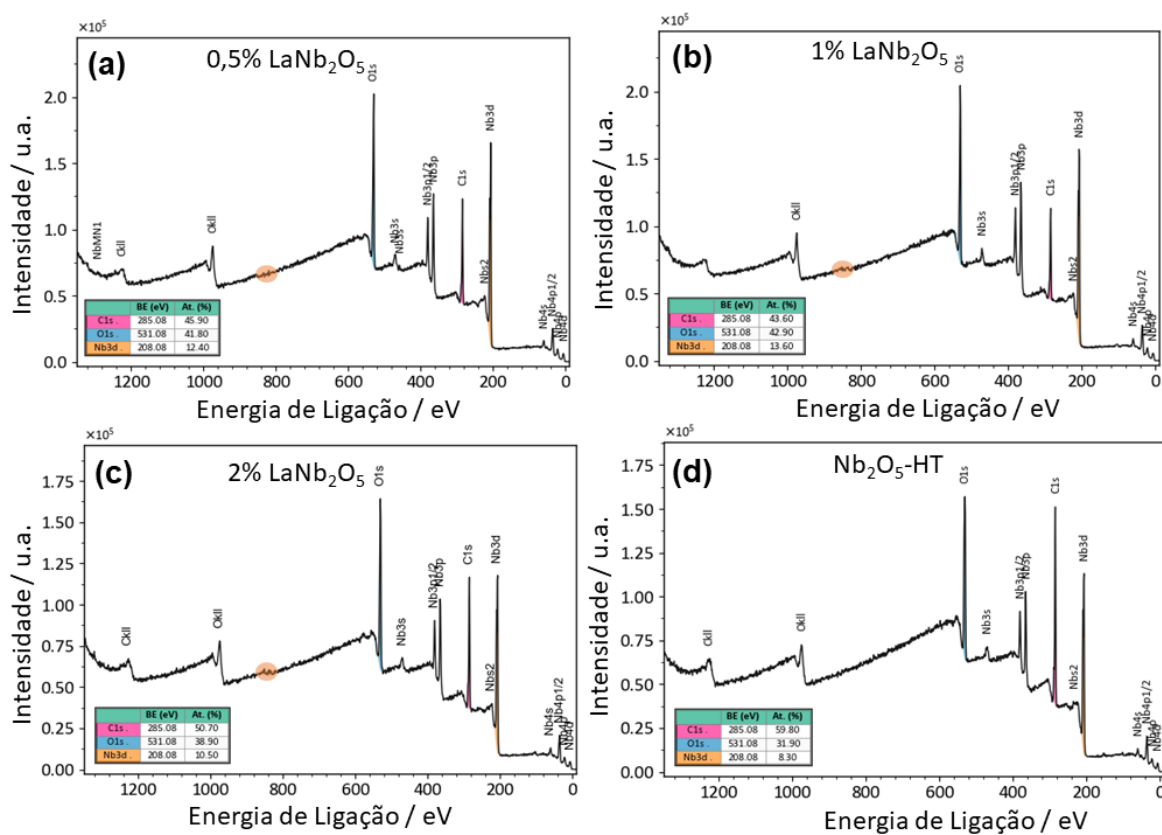
Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que os valores de pH_{pcz} são significativamente menores para os catalisadores que contêm lantânio, comparado ao catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HT}$. Além disso, o $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PVP}$ apresentou um valor de pH_{pcz} ligeiramente maior, indicando que a maior organização da fase cristalina também tem efeito na carga superficial. Por fim, os catalisadores contendo 1 e 0,5% de La não apresentaram intersecção no eixo x do gráfico, sugerindo que o pH_{pcz} desses materiais está abaixo do limite de pH utilizado para os ensaios. Além disso, para os materiais 2% $\text{LaNb}_2\text{O}_5\text{-PVP}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-PVP}$ e 2% LaNb_2O_5 , observam-se duas intersecções no gráfico, o que indica sítios na superfície do catalisador com um comportamento quimicamente distinto do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HT}$, sugerindo que a modificação da carga superficial não é homogênea.

5.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X

As varreduras dos elementos superficiais dos materiais modificados com lantânio e para o Nb_2O_5 sem modificações estão apresentadas na figura 9. É possível observar a presença de sinais característicos do Nb, O, e C. O pico do C 1s foi atribuído ao carbono adventício adsorvido na superfície do material, proveniente da exposição ao ambiente.

Figura 9 - Espectros de varredura XPS para (a) 0,5% LaNb_2O_5 ; (b) 1% LaNb_2O_5 ; (c) 2% LaNb_2O_5 ; e (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HT}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

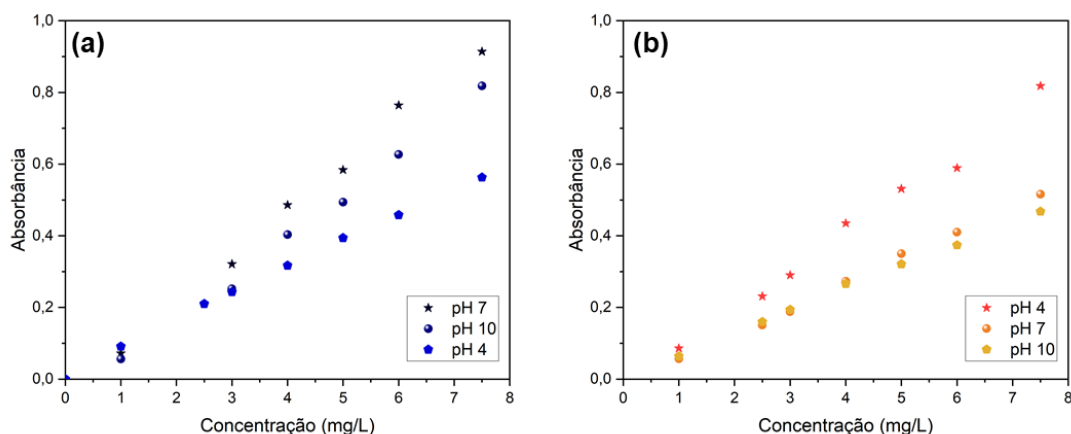
Embora não tenha sido quantificado pelo software, é possível também perceber a presença de dois dupletos na região de 835 a 860 eV, característicos da banda 3d do lantânio, e nota-se a ausência de picos na mesma faixa no gráfico do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-HT}$ ⁷¹. Assim, é possível concluir que o lantânio está presente na superfície dos catalisadores, embora as análises de varredura não tenham sido suficientes para quantificá-lo.

5.2 ESTUDOS FOTOCATALÍTICOS

5.2.1 Estudo da lei de Lambert-Beer

As curvas de calibração obtidas para os corantes MB e MO nos pHs 4, 7 e 10 estão apresentadas na figura 10. Foram utilizadas soluções de concentrações de 1 a 7,5 mg/L para ambos os corantes. Os valores de absorvância utilizados foram obtidos a partir do λ_{max} de 663 nm para o azul de metileno, 505 nm para o alaranjado de metila em pH 4, e 465 nm para os pHs 7 e 10.

Figura 10 – Curvas de calibração para (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila em pH 4, 7 e 10.



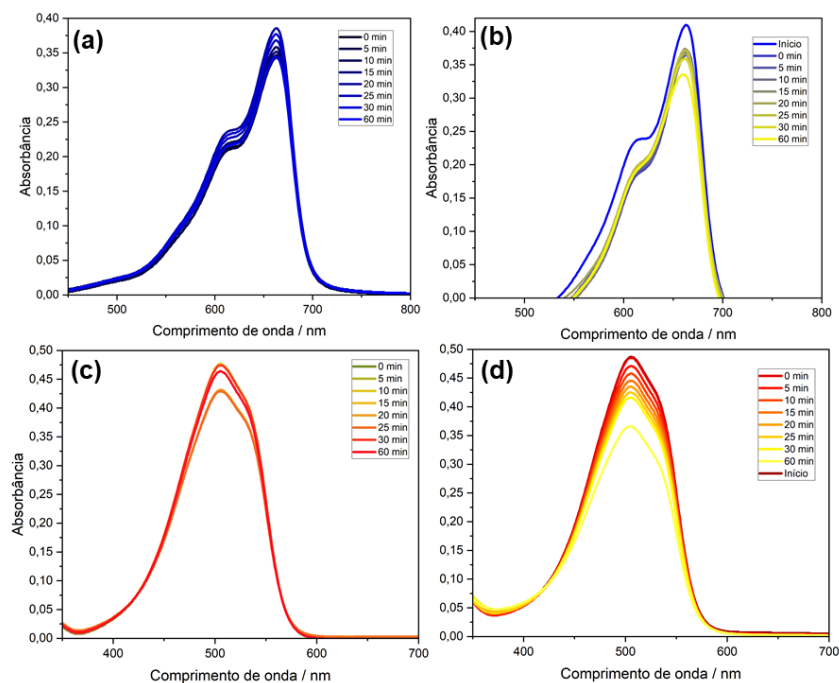
Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as curvas obtiveram um valor de $R^2 > 0,99$ pelo *fit* linear do software, indicando boa linearidade dos resultados. Optou-se por utilizar ambos os corantes em soluções de 5 mg/L para os ensaios de fotodegradação, um ponto próximo do meio da curva de calibração que permitiu uma leitura visual do progresso da degradação e uma leitura adequada das alíquotas no espectrofotômetro, além de evitar efeitos como a auto agregação de moléculas de corante.

5.2.2 Ensaios na ausência de catalisador

A fim de determinar a eficiência dos catalisadores, foram realizados testes de fotólise (apenas com irradiação UV) e fotodegradação utilizando apenas o H_2O_2 3%. Todos os testes foram realizados em pH 4 e estão apresentados na figura 11. As constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem foram calculadas e estão apresentadas na tabela 8.

Figura 11 – Fotólise do MB (a), degradação na presença de H₂O₂ 3% do MB (b), fotólise do MO (c) e degradação na presença de H₂O₂ 3% do MO (d), em pH 4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios sem catalisador.

Ensaio	k (min ⁻¹)
Fotólise - MB	3,56.10 ⁻⁴
Luz + H ₂ O ₂ - MB	2,02.10 ⁻³
Fotólise - MO	3,80.10 ⁻⁴
Luz + H ₂ O ₂ - MO	4,65.10 ⁻³

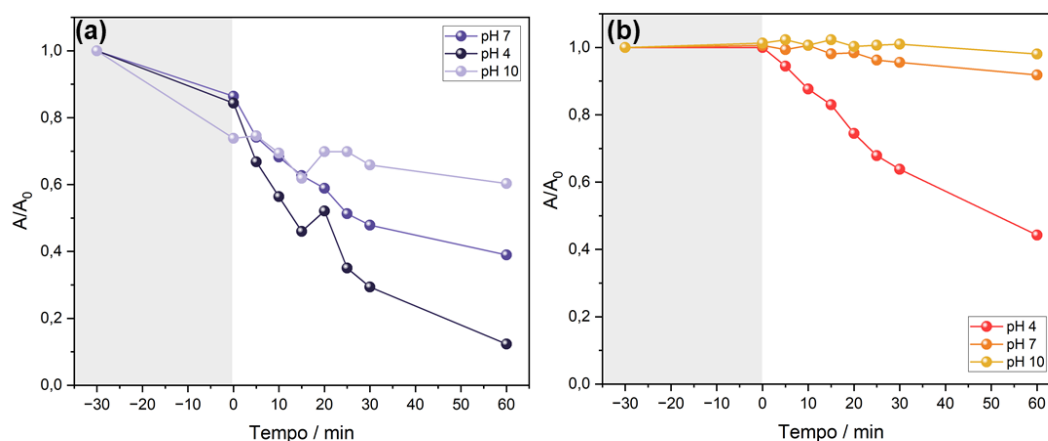
Fonte – Elaborada pelo autor.

Os resultados obtidos permitem verificar que, na presença apenas da luz UV, a degradação dos corantes não é significativa. Já na presença de H₂O₂ 3%, é possível observar alguma perda da coloração de ambos MB e MO. Assim, é possível afirmar que a presença do peróxido na solução com corante auxilia o processo, porém não é possível atingir a uma degradação satisfatória no tempo de reação investigado.

5.2.3 Estudo do pH na fotodegradação

Os corantes MB e MO, foram submetidos a um estudo de fotodegradação inicial com o catalisador 2% LaNb_2O_5 em pH 4, 7 e 10, para determinar o melhor pH de trabalho para cada corante. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 12.

Figura 12 – Comparação da fotodegradação em pH ácido, neutro e básico para o MB (a) e MO (b).



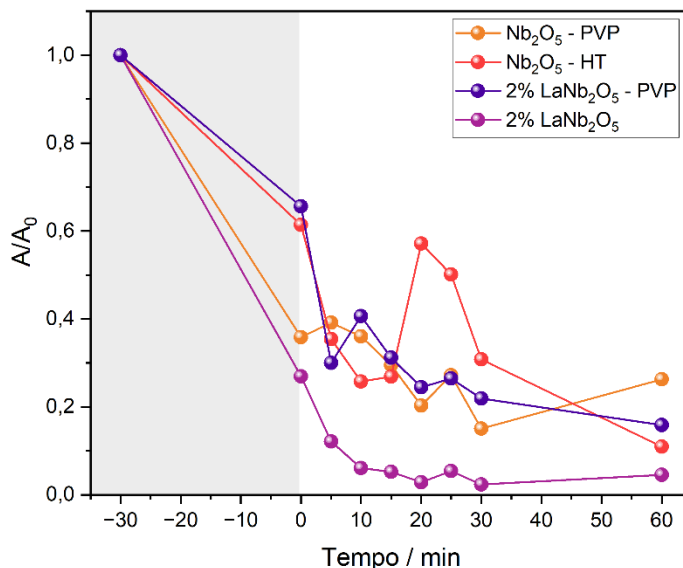
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que, embora o MB seja uma molécula catiônica e o MO aniônica, ambos os corantes apresentaram uma melhor fotodegradação em pH 4, onde o catalisador se encontra positivamente carregado, visto que é um valor abaixo do pH_{pcz} . Isso vai contra o esperado para o MB, que teria uma adsorção melhor em pH acima do ponto de carga zero, onde a superfície carregada negativamente do catalisador apresenta interação com a molécula, aumentando a adsorção. Assim, pode-se assumir que a repulsão eletrostática entre as superfícies do catalisador e da molécula de azul de metileno não tem um impacto elevado na reação de fotodegradação. Dessa forma, os estudos subsequentes foram realizados em pH 4.

5.2.4 Avaliação do efeito do PVP na fotocatalise

A influência do PVP foi avaliada submetendo os catalisadores sintetizados às mesmas condições de reação (pH 4, H_2O_2 3%), para o azul de metileno. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 13. As constantes cinéticas obtidas para os ensaios estão apresentadas na tabela 9.

Figura 13 – Comparação do mesmo teste de fotodegradação para os catalisadores 2% LaNb_2O_5 -PVP; 2% LaNb_2O_5 ; Nb_2O_5 -PVP e Nb_2O_5 -HT, em pH 4 para o MB.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para os ensaios com os catalisadores modificados.

Catalisador	k (min ⁻¹)
2% LaNb_2O_5 - PVP	$2,63 \cdot 10^{-2}$
2% LaNb_2O_5	$1,25 \cdot 10^{-1}$
Nb_2O_5 - PVP	$2,84 \cdot 10^{-2}$
Nb_2O_5 - HT	$2,39 \cdot 10^{-2}$

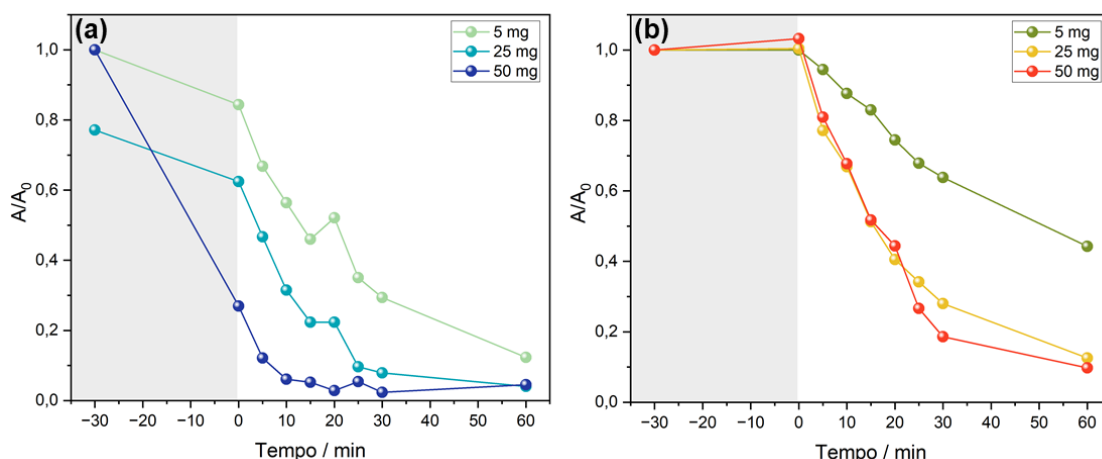
Fonte – Elaborada pelo autor.

É possível observar que os catalisadores tratados com o polímero apresentaram um menor desempenho na degradação fotocatalítica comparados com seus semelhantes sem o tratamento, indicando que a presença do PVP impactou negativamente a atividade do material. Esses resultados condizem com o fenômeno já observado na literatura, onde o Nb_2O_5 com maior cristalinidade apresenta uma menor atividade fotocatalítica, devido à maior organização da estrutura do catalisador⁷². Dessa forma, os estudos seguintes foram feitos com os materiais sem a adição de PVP durante a síntese.

5.2.5 Estudo da quantidade de catalisador

Para determinar a quantidade de catalisador ideal para as reações, foram adicionados às soluções de corantes quantidades de 50, 25 e 5 mg do catalisador 2% LaNb_2O_5 . Os resultados obtidos estão apresentados na figura 14.

Figura 14 – Comparação da quantidade de catalisador nas soluções de MB (a) e MO (b).



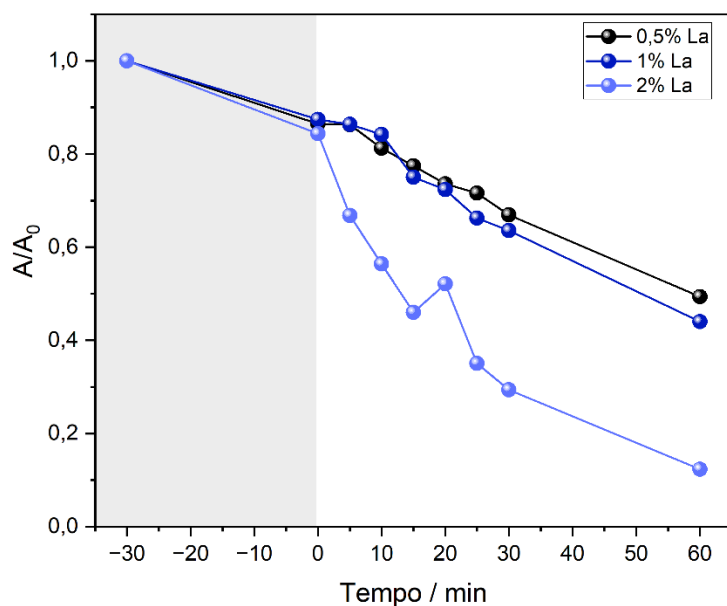
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o catalisador teve uma proporção de degradação final similar entre os testes, diferenciando-se apenas pela cinética mais rápida em quantidades maiores do material, em ambos os corantes testados. Assim, decidiu-se por usar a quantidade mínima de 5 mg de catalisador para os testes subsequentes, a fim de ter um melhor acompanhamento da reação e também evitar a dispersão excessiva do material nas alíquotas, o que dificulta a leitura das alíquotas no espectrofotômetro devido ao espalhamento do catalisador na solução.

5.2.6 Desempenho dos catalisadores na degradação do MB

Os catalisadores contendo 2, 1 e 0,5% de La foram comparados entre si, a fim de determinar a melhor quantidade de lantânio adicionado para fins fotocatalíticos. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 15.

Figura 15 – Comparação do efeito das diferentes porcentagens de La nos catalisadores, em solução de MB pH 4.



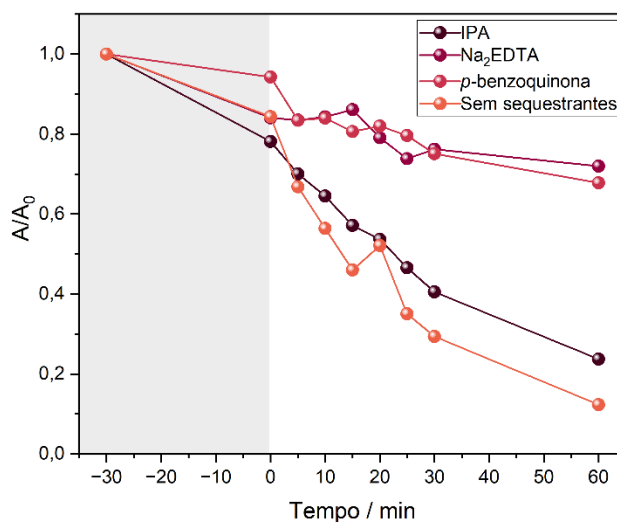
Fonte: Elaborado pelo autor.

O catalisador com a maior quantidade de lantânio teve o melhor desempenho na fotocatalise, enquanto os com 1 e 0,5% foram menos efetivos e tiveram resultados similares. Estes resultados são consistentes com os valores de S_{BET} obtidos, visto que uma maior área superficial significa mais sítios ativos disponíveis para a adsorção do corante e para a geração de espécies radicalares, o que favorece diretamente a taxa de degradação. Além disso, com mais La incorporado, há potencialmente mais sítios La^{3+} superficiais capazes de atuar como armadilhas de elétrons ou lacunas, reduzindo a recombinação dos pares e^-/h^+ e aumentando a disponibilidade de espécies reativas. Assim, o 2% $LaNb_2O_5$ foi o mais efetivo dentre todos os catalisadores testados, enquanto os catalisadores com menor proporção de La tiveram um resultado significativamente menor. Dessa forma, pode-se assumir que é necessário atingir um teor mínimo de dopante para que as modificações superficiais no catalisador resultem em uma melhora expressiva na fotocatalise.

5.2.7 Estudo de sequestrantes

O uso de sequestrantes no meio reacional permitiu a investigação das espécies ativas envolvidas na fotodegradação. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 16.

Figura 16 – Fotodegradação do MB na presença de IPA, Na₂-EDTA e *p*-bq.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a degradação do corante foi reduzida pela presença de cada um dos sequestrantes. Entretanto, o IPA teve um impacto muito menor comparado ao Na₂-EDTA e a *p*-bq, que tiveram resultados similares. Assim, pode-se deduzir que os radicais $\bullet\text{OH}$ têm o apresentam menor contribuição relativa para o processo catalítico nas condições avaliadas, sendo possivelmente suprimidos pelo pH ácido do meio, e as lacunas (h^+) e radicais $\bullet\text{O}_2^-$ tem o maior impacto na reação. Dessa forma, pode-se inferir que as moléculas de corante são adsorvidas na superfície do catalisador, e então oxidadas pelos radicais gerados na superfície.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizados e avaliados catalisadores de Nb_2O_5 modificados com lantânio para a degradação fotocatalítica de corantes sintéticos em solução aquosa, visando potencial aplicação no tratamento de efluentes têxteis. O método hidrotérmico mostrou-se eficaz para a modificação do Nb_2O_5 comercial com íons La^{3+} , possibilitando a obtenção de catalisadores nas diferentes proporções molares de La por mol de Nb, além dos materiais de referência (Nb_2O_5 -PVP e Nb_2O_5 -HT), confirmando a viabilidade da rota de síntese empregada para a obtenção dos diferentes materiais propostos. As técnicas de caracterização empregadas permitiram identificar alterações relevantes na composição e na estrutura físico-química dos catalisadores sintetizados. As análises de XRD indicaram que a incorporação de lantânio favoreceu a formação de fases amorfas, enquanto a presença do surfactante PVP resultou em materiais com maior cristalinidade. Os espectros de DRS permitiram estimar os valores de *band gap* dos catalisadores por meio de gráficos de Tauc. Os resultados indicaram que todos os materiais sintetizados apresentam *band gap* na faixa de 3,59 a 3,81 eV, compatível com ativação por irradiação ultravioleta. A dopagem com lantânio resultou em um alargamento do *band gap* em relação ao Nb_2O_5 -HT (3,59 eV), com o catalisador 2% LaNb_2O_5 -PVP apresentando o maior valor obtido (3,79 eV). Esse comportamento, contrário ao reportado na literatura para La incorporado em outros semicondutores, é atribuído à maior proporção de fases amorfas observada nos materiais dopados, uma vez que a desordem estrutural tende a ampliar a separação entre as bandas de valência e de condução. A presença do PVP durante a síntese promoveu um aumento menor no *band gap*, refletindo as alterações de cristalinidade e morfologia observadas. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 evidenciaram a natureza mesoporosa dos materiais, com área superficial específica crescente conforme a quantidade de La incorporada, enquanto os ensaios de pH_{pcz} mostraram que a dopagem reduziu o ponto de carga zero dos catalisadores, assim alterando sua carga superficial. Por fim, a varredura no XPS demonstrou a presença do La na superfície do catalisador.

A investigação da influência da quantidade de lantânio nas propriedades fotocatalíticas mostrou que o catalisador com 2% de La apresentou o melhor desempenho na degradação do azul de metileno, resultado consistente com sua maior área superficial específica em relação aos materiais com 1 e 0,5% de La. Conclui-se,

dessa forma, que, dentro da faixa estudada, o aumento do teor de dopante favorece a atividade fotocatalítica dos materiais. Os parâmetros de pH e concentração das soluções de corante também foram estudados a partir dos ensaios realizados. A concentração de 5 mg/L mostrou-se adequada para os corantes MB e MO, com base nas curvas de calibração obtidas pela lei de Lambert-Beer. O pH 4 foi determinado como a condição mais favorável à fotodegradação de ambos os corantes, ainda que esse resultado não correspondesse ao inicialmente esperado para o corante catiônico (MB) com base no valor de pH_{pcz} dos catalisadores, sugerindo que a repulsão eletrostática entre catalisador e corante não é o fator determinante do processo nessas condições. Quanto à avaliação do desempenho dos catalisadores frente a corantes catiônicos e aniônicos, os ensaios com MB e MO indicaram comportamento semelhante quanto à influência do pH, com melhor degradação em meio ácido para ambos os corantes. Os ensaios com sequestrantes, realizados com o MB, indicaram que as lacunas foto geradas (h^+) e os radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) são as principais espécies ativas no mecanismo de fotodegradação, enquanto os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) apresentaram menor contribuição, possivelmente em razão de sua supressão em meio ácido.

De forma geral, os resultados obtidos confirmam o potencial do Nb_2O_5 modificado com lantânio como fotocatalisador para a degradação de corantes sintéticos, contribuindo para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis ao tratamento de efluentes têxteis a partir de um recurso mineral amplamente disponível no Brasil. Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se análises de microscopia para investigação da estrutura e composição superficial dos catalisadores; a realização dos ensaios fotocatalíticos com diferentes classes de corantes; a avaliação da estabilidade e da reutilização dos catalisadores em ciclos sucessivos de fotodegradação; e a aplicação dos materiais desenvolvidos em efluentes têxteis reais, a fim de validar seu desempenho em condições mais próximas das encontradas em escala industrial.

REFERÊNCIAS

¹WORLD HEALTH ORGANIZATION, United Nations Human Settlements Programme (ed.). **Progress on the proportion of domestic and industrial wastewater flows safely treated**. Suíça: WHO, 2024. Technical document.

²CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasil. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **430/2011**, 13 maio 2011.

³CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. Governo do Estado de Santa Catarina. Dispõe sobre os padrões e parâmetros de controle para o lançamento de efluentes industriais e similares, assim como efluentes sanitários provenientes de sistemas não regulados por Agências Reguladoras de Saneamento Básico, direta ou indiretamente, em corpos de água interiores, lagunas, estuários e mar, e dá outras providências. **299/2025**, 2 dez. 2025.

⁴LOPES, Osmando F. *et al.* ÓXIDOS DE NIÓBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. **Química Nova**, v. 38, p. 106–117, 2015. DOI <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>

⁵ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. Nova York, EUA: ONU, 2015.

⁶BRASIL. **RESÍDUOS INDUSTRIAIS**. 7 dez. 2022.

⁷TÊXTIL, CONFECÇÃO, COURO E CALÇADOS. | OBSERVATÓRIO FIESC. [s. d.].

⁸CHEN, Dongjie *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 2020. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.121725

⁹BHAPKAR, Abhishek R.; BHAME, Shekhar. A review on ZnO and its modifications for photocatalytic degradation of prominent textile effluents: Synthesis, mechanisms, and future directions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 112553, 2024. DOI 10.1016/j.jece.2024.112553

¹⁰RUSSO, Vincenzo *et al.* Applications of Metal Organic Frameworks in Wastewater Treatment: A Review on Adsorption and Photodegradation. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 2, 2020. DOI 10.3389/fceng.2020.581487

¹¹KOE, Weng Shin *et al.* An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 3, p. 2522–2565, 2020. DOI 10.1007/s11356-019-07193-5

¹²SOUTSAS, K. *et al.* Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 345–350, 2010. DOI 10.1016/j.desal.2009.09.054

¹³TANAKA, Keiichi; PADERMPOLE, Kanjana; HISANAGA, Teruaki. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327–333, 2000. DOI 10.1016/S0043-1354(99)00093-7

¹⁴HOUAS, Ammar *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001. DOI 10.1016/S0926-3373(00)00276-9

¹⁵PETERNEL, Igor; KOPRIVANAC, Natalija; KUSIC, Hrvoje. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 525–532, 2006. DOI 10.1016/j.watres.2005.11.029

¹⁶AHMED, Saber *et al.* Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 215, n. 1, p. 3–29, 2011. DOI 10.1007/s11270-010-0456-3

¹⁷HOQUE, Md Ariful; GUZMAN, Marcelo I. Photocatalytic Activity: Experimental Features to Report in Heterogeneous Photocatalysis. **Materials**, v. 11, n. 10, p. 1990, 2018. DOI 10.3390/ma11101990

¹⁸ZHANG, Fubao *et al.* Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. **Applied Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2489, 2019. DOI 10.3390/app9122489

¹⁹KUMAR, Azad. A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. **Material Science & Engineering International Journal**, v. 1, n. 3, 2017. DOI 10.15406/mseij.2017.01.00018

²⁰BARKA, Noureddine *et al.* Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 195, n. 2, p. 346–351, 2008. DOI 10.1016/j.jphotochem.2007.10.022

²¹YUAN, Hongmei *et al.* α -Fe₂O₃/Nb₂O₅/C Nanorods for Selective Photoelectrocatalytic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural under Solar Light. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 9, p. 10387–10395, 2024. DOI 10.1021/acsanm.4c00798

²²LI, Xin *et al.* Graphene in Photocatalysis: A Review. **Small**, v. 12, n. 48, p. 6640–6696, 2016. DOI 10.1002/smll.201600382

²³HU, Yumeng *et al.* Recent advance of graphene/semiconductor composite nanocatalysts: Synthesis, mechanism, applications and perspectives. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128795, 2021. DOI 10.1016/j.cej.2021.128795

²⁴FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. DOI 10.1038/238037a0

²⁵HE, Huichao *et al.* Preparation of well-distributed Pt–Ni nanoparticles on/into TiO₂NTs by pulse electrodeposition for methanol photoelectro-oxidation. **Catalysis Communications**, v. 16, n. 1, p. 140–143, 2011. DOI 10.1016/j.catcom.2011.09.031

²⁶KUANG, Panyong *et al.* 3D Graphene-Based H₂-Production Photocatalyst and Electrocatalyst. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 14, p. 1903802, 2020. DOI 10.1002/aenm.201903802

²⁷SHI, Jingwei; WANG, Baoling; HU, Sujuan. From photo-assisted methanol catalytic oxidation to direct methanol fuel cells: Applications of semiconductors-based electrode. **Surfaces and Interfaces**, v. 46, p. 103970, 2024. DOI 10.1016/j.surfin.2024.103970

²⁸DA CRUZ, J. A. *et al.* Structural characterization of Brazilian niobium pentoxide and treatment to obtain the single phase (H-Nb₂O₅). **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 25, p. 101015, 2021. DOI 10.1016/j.tsep.2021.101015

²⁹SU, Kaiyi *et al.* Nb₂O₅-Based Photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, n. 8, p. 2003156, 2021. DOI 10.1002/advs.202003156

³⁰KUMARI, Neha *et al.* Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅) on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, p. 110408, 2020. DOI 10.1016/j.solmat.2020.110408

³¹CALVO-VILLOSLADA, Aarón *et al.* Phase-Dependent Photocatalytic Activity of Nb₂O₅ Nanomaterials for Rhodamine B Degradation: The Role of Surface Chemistry and Crystal Structure. **Nanomaterials**, v. 15, n. 11, p. 846, 2025. DOI 10.3390/nano15110846

³²ÜCKER, Cátia Liane *et al.* Surface modification of T-Nb₂O₅ with low-crystallinity Nb₂O₅ to enhance photocatalytic degradation of rhodamine B. **Ceramics International**, v. 49, n. 21, p. 34333–34338, 2023. DOI 10.1016/j.ceramint.2023.08.143

³³GÓMEZ, Catherine Daza; RODRÍGUEZ-PÁEZ, Jorge Enrique. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics**, v. 12, n. 3, p. 218–229, 2018.

³⁴MOMMA, Koichi; IZUMI, Fujio. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. DOI 10.1107/S0021889811038970

³⁵AHMAD, Irshad *et al.* A systematic review on Nb₂O₅-based photocatalysts: Crystallography, synthetic methods, design strategies, and photocatalytic mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 103093, 2024. DOI 10.1016/j.cis.2024.103093

³⁶ÜCKER, Cátia Liane *et al.* Zn-doped Nb₂O₅ as a photocatalyst for rhodamine B degradation and antimicrobial applications: A study on doping concentration effects. **Ceramics International**, v. 51, n. 24, Part A, p. 40941–40951, 2025. DOI 10.1016/j.ceramint.2025.06.318

³⁷NICO, 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. DOI 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001

³⁸PRADO, Alexandre G.S. *et al.* Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, 2008. DOI 10.1016/j.apcatb.2008.01.024

³⁹IQBAL, Tahir; SOHAIB, Muhammad. Synthesis of novel lanthanum-doped zinc oxide nanoparticles and their application for wastewater treatment. **Applied Nanoscience**, v. 11, n. 10, p. 2599–2609, 2021. DOI 10.1007/s13204-021-02104-y

⁴⁰TANVEER, Muhammad *et al.* To study the impact of La and Mo coexistence in pure Nb₂O₅ nanostructure for the improvement of photocatalytic hydrogen production and verification by theoretical analysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 334, p. 130497, 2025. DOI 10.1016/j.matchemphys.2025.130497

⁴¹MANIKANDAN, A. *et al.* Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: Synthesis structural optical and antibacterial studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 1155–1161, 2017. DOI 10.1016/j.jallcom.2017.06.336

⁴²PASCARIU, Petronela *et al.* Lanthanum doping effects on microstructure and properties of nanostructured ZnO. **Materials Characterization**, v. 224, p. 114994, 2025. DOI 10.1016/j.matchar.2025.114994

⁴³PEIFFERT, C. *et al.* Solubility of B-Nb₂O₅ and the Hydrolysis of Niobium(V) in Aqueous Solution as a Function of Temperature and Ionic Strength. **Journal of Solution Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 197–218, 2010. DOI 10.1007/s10953-010-9495-z

⁴⁴GONG, Zhao *et al.* Rare earth lanthanum doped catalyst for photocatalytic degradation of fleroxacin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111176, 2023. DOI 10.1016/j.jece.2023.111176

⁴⁵AL BITAR, Maryam; KHALIL, Mahmoud; AWAD, R. Pure and lanthanum-doped zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and antibacterial activity. **Applied Physics A**, v. 128, n. 9, p. 818, 2022. DOI 10.1007/s00339-022-05942-x

⁴⁶KORAKE, P. V. *et al.* Highly active lanthanum doped ZnO nanorods for photodegradation of metasytox. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 130, p. 11–19, 2014. DOI 10.1016/j.jphotobiol.2013.10.012

⁴⁷OBREGÓN, Sergio; COLÓN, Gerardo. Heterostructured Er³⁺ doped BiVO₄ with exceptional photocatalytic performance by cooperative electronic and luminescence sensitization mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158–159, p. 242–249, 2014. DOI 10.1016/j.apcatb.2014.04.029

⁴⁸VILLA, Katherine *et al.* An insight on the role of La in mesoporous WO₃ for the photocatalytic conversion of methane into methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 30–36, 2016. DOI 10.1016/j.apcatb.2016.01.032

⁴⁹WOLDE, Girma Sisay *et al.* Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol coupled with p-dinitrobenzene reduction over poly(o-phenylenediamine) nanowires-decorated Gd-TiO₂ nanorods. **Chemical Engineering Journal**, v. 469, p. 143916, 2023. DOI 10.1016/j.cej.2023.143916

⁵⁰ZOU, Yingtong *et al.* Steering accessible oxygen vacancies for alcohol oxidation over defective Nb₂O₅ under visible light illumination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 298, p. 120584, 2021. DOI 10.1016/j.apcatb.2021.120584

⁵¹WU, Jun *et al.* One-step synthesis and Gd³⁺ decoration of BiOBr microspheres consisting of nanosheets toward improving photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon fuel. **Chemical Engineering Journal**, v. 400, p. 125944, 2020. DOI 10.1016/j.cej.2020.125944

⁵²RAO, Zepeng *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous VOCs over Tm³⁺-TiO₂: Revealing the activity enhancement mechanism and different reaction paths. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125078, 2020. DOI 10.1016/j.cej.2020.125078

⁵³GAO, Honglin *et al.* Influence of carbon and yttrium co-doping on the photocatalytic activity of mixed phase TiO₂. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 10, p. 1688–1696, 2017. DOI 10.1016/S1872-2067(17)62893-6

⁵⁴YANG, Hui *et al.* Boosting visible-light-driven photocatalytic performance of waxberry-like CeO₂ by samarium doping and silver QDs anchoring. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 286, p. 119845, 2021. DOI 10.1016/j.apcatb.2020.119845

⁵⁵REN, Yawei *et al.* Ce and Er Co-doped TiO₂ for rapid bacteria- killing using visible light. **Bioactive Materials**, v. 5, n. 2, p. 201–209, 2020. DOI 10.1016/j.bioactmat.2020.02.005

⁵⁶XU, Bingyu *et al.* Boosting the visible-light photoactivities of BiVO₄ nanoplates by Eu doping and coupling CeO_x nanoparticles for CO₂ reduction and organic oxidation. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 12, p. 3363–3369, 2019. DOI 10.1039/C9SE00409B

⁵⁷ZHAO, Yue *et al.* Dual Functions of CO₂ Molecular Activation and 4f Levels as Electron Transport Bridge in Dysprosium Single Atom Composite Photocatalysts with Enhanced Visible-Light Photoactivities. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 38, p. 2104976, 2021. DOI 10.1002/adfm.202104976

⁵⁸ZHANG, Xianghui *et al.* Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Rare Earth Ion (Ce³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺ or Sm³⁺) Doped Bi₂WO₆ Microspheres for Rhodamine B Degradation. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 43, p. 12785–12793, 2019. DOI 10.1002/slct.201903621

⁵⁹ZHENG, A. L. T. *et al.* Rare earth elements for enhancing photocatalysis in pollutant degradation and water treatment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 8, p. 7247–7270, 2025. DOI 10.1007/s13762-024-06203-5

⁶⁰MOSCARDINI, Susane B. *et al.* Multi-color emission from lanthanide ions doped into niobium oxide. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 7, p. 5241–5252, 2020. DOI 10.1007/s10854-020-03084-5

⁶¹MATIAS, Carlos R. *et al.* Synthesis and Characterization of Nb₂O₅:La³⁺,Eu³⁺ Phosphors Obtained by the Non-Hydrolytic Sol-Gel Process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 2558–2570, 2015. DOI <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150242>

⁶²GUO, Hongwei *et al.* Energy storage mechanism and refinement engineering of SiO₂-B₂O₃-Nb₂O₅ complex glass-ceramic doped with La₂O₃. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 628, p. 122788, 2024. DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122788

⁶³XU, Junling *et al.* High-entropy-doping effect in a rapid-charging Nb₂O₅ lithium-ion battery negative electrode. **Nature Communications**, v. 16, n. 1, p. 4977, 2025. DOI 10.1038/s41467-025-60186-6

⁶⁴FOROUTAN, Rauf *et al.* Preparation of clinoptilolite/starch/CoFe₂O₄ magnetic nanocomposite powder and its elimination properties for cationic dyes from water and wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 189, p. 432–442, 2021. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2021.08.144

⁶⁵DIHOM, Hussin Ramadan *et al.* Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102705, 2022. DOI 10.1016/j.jwpe.2022.102705

⁶⁶ELTABONI, Fateh *et al.* Chemistry and Applications of Azo Dyes: A Comprehensive Review. **Journal of Chemical Reviews**, v. 4, n. 4, p. 313–330, 2022. DOI 10.22034/jcr.2022.349827.1177

⁶⁷YU, Cai-Xia *et al.* Highly efficient and selective removal of anionic dyes from aqueous solution by using a protonated metal-organic framework. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 157383, 2021. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.157383

⁶⁸BENKHAYA, Said; M'RABET, Souad; HARFI, Ahmed El. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020. DOI 10.1016/j.heliyon.2020.e03271

⁶⁹NGUYEN, Chi Hieu; FU, Chun-Chieh; JUANG, Ruey-Shin. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. **Journal of Cleaner Production**, v. 202, p. 413–427, 2018. DOI 10.1016/j.jclepro.2018.08.110

⁷⁰THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, 2015. DOI 10.1515/pac-2014-1117

⁷¹SHKERIN, S. N.; KUZNETSOV, M. V.; KALASHNIKOVA, N. A. X-ray Photoelectron Spectroscopy of the Surface of Solid Electrolyte La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O₃ – α. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 39, n. 6, p. 591–599, 2003. DOI 10.1023/A:1024140924902

⁷²ÜCKER, Cátia L. *et al.* Influence of Nb₂O₅ crystal structure on photocatalytic efficiency. **Chemical Physics Letters**, v. 764, p. 138271, 2021. DOI 10.1016/j.cplett.2020.138271