

## **ANALISE DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DO TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> OBTIDO POR ROTA SOLVOTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (SAM)**

**RENATO DE G. CANTONEIRO<sup>1</sup>; JAINE A. DA SILVA<sup>2</sup>; CÁTIA L. ÜCKER<sup>3</sup>; MARCIA T. ESCOTE<sup>4</sup>; MATEUS M. FERRER<sup>5</sup>; CRISTIANE W. RAUBACH<sup>6</sup>.**

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – renato.gouveia@ufpel.edu.br*

<sup>2</sup>*Universidade Federal do ABC (UFABC) – jaine.pereira@ufabc.edu.br*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – catiaucker@gmail.com*

<sup>4</sup>*Universidade Federal do ABC (UFABC) – marcia.escote@ufabc.edu.br*

<sup>5</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – mmferrer@ufpel.edu.br*

<sup>6</sup>*Universidade Federal de Pelotas (UFPel) – craubach.iqg@ufpel.edu.br*

### **1. INTRODUÇÃO**

O Brasil detém a maior reserva de nióbio do mundo, sendo responsável por cerca de 90% da produção mundial do minério, possuindo aplicações nos mais variados setores, incluindo seu uso setor de cerâmicas finas, aplicados em capacitores, materiais ópticos e componentes presentes em equipamentos eletrônicos. Dentre os óxidos existentes deste elemento o mais estudado é o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) devido as suas propriedades e aplicações como semicondutores em células de Grätzel e fotocatalisadores (BRUZIQUESI et al., 2019; FALK et al., 2018; ÜCKER et al., 2021, 2023a).

O óxido misto de titânio-nióbio, TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, pertence à família cerâmica conhecida como fases Wadsley-Roth, em que são caracterizadas morfológicamente como blocos que exibem planos de cisalhamento cristalográficos monoclinicos do tipo ReO<sub>3</sub> cujo grupo espacial é C<sub>2</sub>/m, consistindo em octaedros do tipo MO<sub>6</sub> (M=Ti, Nb), com cantos e arestas compartilhados (CHOI; KIM; PARK, 2022; FALK et al., 2020; ISE et al., 2018).

Dentre as rotas de síntese disponíveis, a síntese solvotérmica assistida por micro-ondas (SAM) tem se destacado pelas vantagens e beneficiamentos conquistados durante o processo, em especial na síntese de nanopartículas. O aquecimento mais uniforme dos precursores propiciado pelas micro-ondas, frente ao aquecimento convencional, possibilita uma redução considerável no tempo e temperatura reacional, bem como uma economia energética diante dos menores tempos reacionais, sendo ambientalmente mais limpa e com maiores rendimentos. Com isso, a SAM é uma rota alternativa segura, rápida e de baixo custo que possibilita a obtenção de diferentes tipos de materiais com variadas propriedades estruturais e morfológicas assegurando o composto final de qualquer prejuízo decorrente do método (FALK et al., 2019, 2020; ÜCKER et al., 2022, 2023b).

Os processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam na geração de radicais altamente reativos, em especial o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>), com objetivo de remover/degradar poluentes presentes nos corpos hídricos, em especial a fotocatálise heterogênea, em que o fotocatalisador se apresenta em estado sólido e o efluente em estado líquido (KEHREIN et al., 2020). Neste projeto foi analisado os parâmetros de síntese do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> por rota SAM, visando sua futura aplicação em sistemas fotocatalíticos.

### **2. METODOLOGIA**

#### **2.1 Síntese do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

Na metodologia utilizou-se variadas proporções do precursor de nióbio em relação ao precursor de titânio, (2:1 e 1:1 = Nb<sup>+5</sup>:Ti<sup>+4</sup>). A síntese ocorreu adicionando a proporção molar estipulada de NbCl<sub>5</sub> em 30 mL de água milli-q,

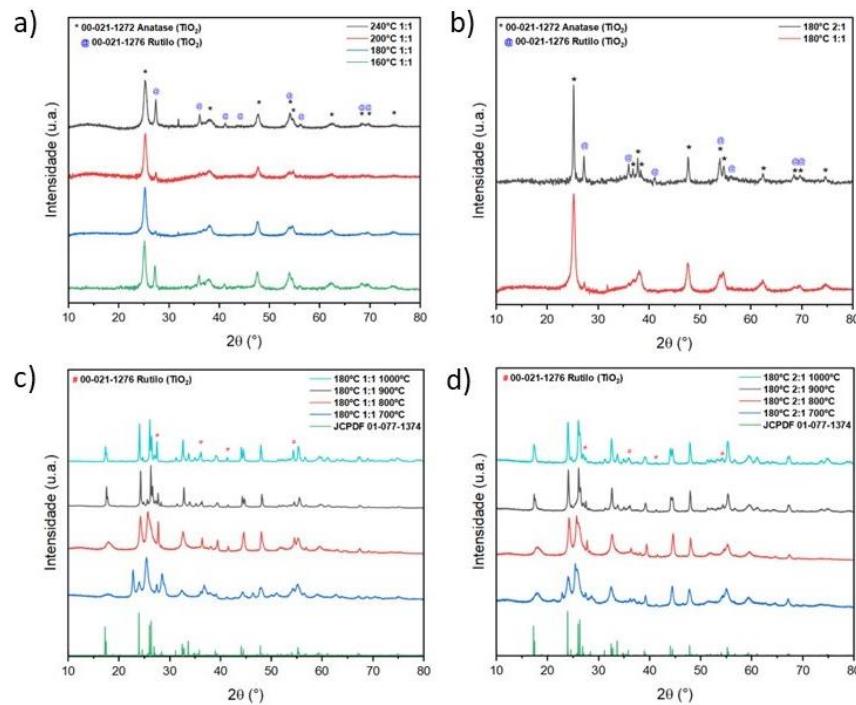
contidos em um béquer de 100 mL sob agitação magnética constante por 5 minutos. Após o tempo de homogeneização, a proporção molar estipulada do precursor de titânio ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) foi adicionado a esta solução, que permaneceu sob agitação por mais 10 minutos. Com a suspensão homogeneizada, a mesma foi carregada em um vaso de politetrafluoretileno (TEFLON), onde foi então ajustada e selada em um sistema comercial de digestão por microondas (Monowave 300, Anton Paar) e a programação foi ajustada sob agitação constante. Após o resfriamento, as suspensões coletadas foram lavadas diversas vezes com etanol e água milli-q, de modo alternado, e secas em estufa a 100 °C por 12 horas. Os pós coletados foram então submetidos à calcinação em 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C por 30 minutos, sem atmosfera controlada.

## 2.2 Atividade fotocatalítica

A análise do potencial fotocatalítico das amostras foi testada mensurando o nível de descoloração do corante RhB [ $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ] em solução aquosa com concentração conhecida de  $1 \times 10^{-5}$  M. A análise ocorreu em uma caixa lacrada sob iluminação de cinco lâmpadas UV-C (15 W cada lâmpada - TUV Philips; intensidade máxima em 254 nm). Para a realização do experimento, 50 mg do pó semicondutor foram misturados com 100 mL de corante RhB, sob agitação constante, para formar a solução de teste, onde permaneceu durante 15 minutos no escuro para estabilização do processo de adsorção-dessorção entre o corante e o catalisador. Após o acionamento das lâmpadas, amostras foram retiradas em intervalos de 15 minutos durante o primeiro período de 60 minutos, e em intervalos de 30 minutos na hora subsequente. Todas as amostras foram centrifugadas para remover as partículas e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia UV-vis

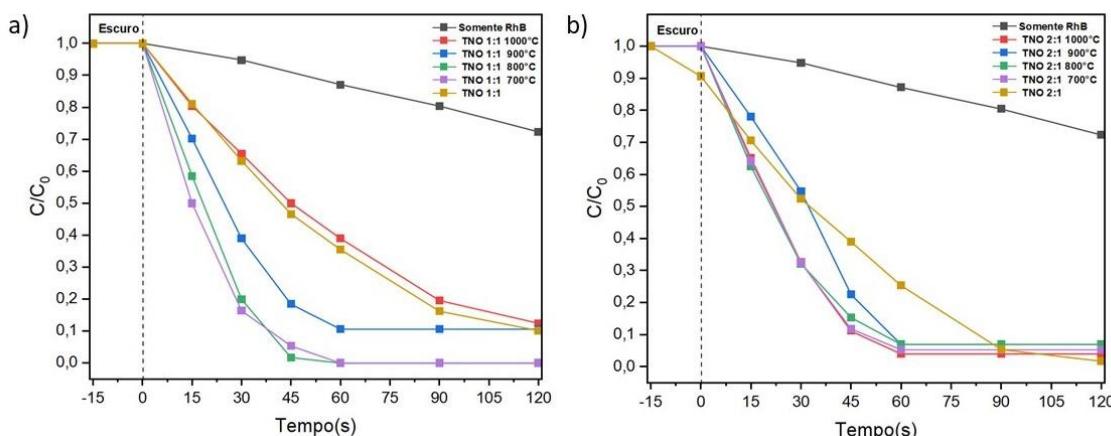
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de Difração de Raios-X (DRX), apresentada na Figura 1, demonstrou um comportamento homogêneo das amostras de TNO sem tratamento térmico, Figura 1 a), em que a alteração das mudanças de temperatura de síntese não representou alterações significativas na cristalinidade, exibindo formação preferencial das fases do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) em estrutura Anatase e Rutilo, segundo as fichas JCPDS 00-021-1272 e 00-021-1276, respectivamente. A modificação da proporção não estequiométrica para uma razão ideal, de 1:1 para 2:1 em relação do precursor de nióbio para com o de titânio mantendo a temperatura de síntese de 180°C, apresentada na Figura 1 b), exibiu um crescimento mais cristalino e mais definido das fases do  $TiO_2$  citadas. Os tratamentos térmicos foram aplicados em ambas as proporções dos materiais de partida e os difratogramas são apresentados na Figura 1 c) e d). As amostras demonstraram comportamento similar nos testes realizados, com a obtenção dos picos de referência do material  $TiNb_2O_7$ , em fase monoclínica segundo ficha JCPDS 01-077-1374, a partir de 700°C, porém com a presença de fases adicionais. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, uma maior cristalinidade foi obtida e uma diminuição nas fases é possível ser identificada. No entanto, em 1000°C, mesmo com a completa cristalinidade do material de interesse ainda é possível observar a permanência da fase adicional de  $TiO_2$  em fase Rutilo.



**Figura 1** - Padrões de DRX de amostras de  $TiNb_2O_7$  sintetizadas pelo método SAM sem tratamento térmico  
(a)  $160/180/200/240^\circ C$   $1:1 = Nb^{5+} \cdot Ti^{4+}$ , (b)  $180^\circ C$   $2:1 = Nb^{5+} \cdot Ti^{4+}$  com tratamento térmico (c)  $180^\circ C$   
 $1:1 = Nb^{5+} \cdot Ti^{4+}$ , (d)  $180^\circ C$   $2:1 = Nb^{5+} \cdot Ti^{4+}$ .

O comportamento photocatalítico foi explorado nas amostras sintetizadas à  $180^\circ C$ , e os resultados obtidos são apresentados na Figura 2. A proporção 1:1, Figura 2 a), apresentou excelentes resultados das amostras tratadas a baixas temperaturas, enquanto que ao ampliar a temperatura de tratamento, com o crescimento dos grãos e da cristalinidade, seu potencial foi decaindo, culminando em  $1000^\circ C$  em que o potencial da amostra pode ser igualado ao potencial do material sem tratamento térmico, constituído de fases de  $TiO_2$ . O melhor resultado obtido foi encontrado nas amostras tratadas a 700 e 800 graus, em que 98% do corante foi degradado em 60 minutos. A proporção 2:1, Figura 2 b), não apresentou alteração significativa, demonstrando uma pequena variação em relação ao material sem tratamento térmico, apesar de seu bom resultado de 95% de degradação do corante em 60 minutos.



**Figura 2** - Curva  $C/C_0$  x Tempo das amostras sintetizadas a  $180^\circ C$  na proporção (a)  $1:1 = Nb^{5+} \cdot Ti^{4+}$  e (b)  $2:1 = Nb^{5+} \cdot Ti^{4+}$  para acompanhar a descoloração do corante RhB..

## 4. CONCLUSÕES

A síntese por rota SAM mostrou-se um método favorável para obtenção da estrutura do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. As amostras apresentaram predominância das fases Anatase e Rutilo do TiO<sub>2</sub> na estrutura sem tratamento térmico e, ao aplicar o tratamento térmico, obteve-se a fase monoclinica do TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, conforme ficha JCPDS 01-077-1374, porém com a presença de fases TiO<sub>2</sub> adicionais, identificada como fase cristalina Rutilo conforme ficha JCPDS 00-021-1276. Na análise fotocatalítica, a razão molar 1:1 apresentou melhores resultados na degradação do corante RhB do que a razão molar 2:1, sintetizada pelo mesmo método. Em especial, as amostras tratadas a 700 e 800°C, que atingiram 98% de degradação do RhB em 60 min. sob irradiação UVC.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRUZIQUESI, C. G. O. et al. Niobium: A strategic chemical element for brazil. **Quimica Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 1 out. 2019.
- CHOI, H.; KIM, T.; PARK, H. Defect engineering of TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compound for enhanced Li-ion battery anode performances. **Electrochimica Acta**, v. 404, 1 fev. 2022.
- FALK, G. S. et al. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> obtained by a colloidal sol-gel route. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7122–7127, 15 abr. 2018.
- FALK, G. S. et al. Fast microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles. **International Journal of Ceramic Engineering and Science**, v. 1, n. 4, p. 235–240, 1 dez. 2019.
- FALK, G. S. et al. Fast-fired, nanograined titanium niobate (TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) with enhanced dielectric properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 261, 1 nov. 2020.
- ISE, K. et al. Large lithium storage in highly crystalline TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 320, p. 7–15, 1 jul. 2018.
- KEHREIN, P. et al. A critical review of resource recovery from municipal wastewater treatment plants-market supply potentials, technologies and bottlenecks. **Environmental Science: Water Research and Technology**. Royal Society of Chemistry, 1 abr. 2020.
- ÜCKER, C. L. et al. Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystal structure on photocatalytic efficiency. **Chemical Physics Letters**, v. 764, 1 fev. 2021.
- ÜCKER, C. L. et al. Facile preparation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, v. 4, 1 jun. 2022.
- ÜCKER, C. L. et al. The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Factorial design of experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 435, 1 fev. 2023a.
- ÜCKER, C. L. et al. The superior photocatalytic performance of loofah sponges impregnated with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 441, p. 114694, jul. 2023b.