

## ANALISE DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DO $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 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 (UFPe) – [renato.gouveia@ufpel.edu.br](mailto:renato.gouveia@ufpel.edu.br)

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

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPe) – [catiaucker@gmail.com](mailto:catiaucker@gmail.com)

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

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPe) – [mmferrer@ufpel.edu.br](mailto:mmferrer@ufpel.edu.br)

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPe) – [craubach.iqg@ufpel.edu.br](mailto: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 no setor de cerâmicas finas, aplicadas em capacitores, materiais ópticos e componentes presentes em equipamentos eletrônicos. Dentre os óxidos existentes deste elemento o mais estudado é o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) devido às 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,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , pertence à família cerâmica conhecida como fases Wadsley-Roth, em que são caracterizadas morfologicamente como blocos que exibem planos de cisalhamento cristalográficos monoclinicos do tipo  $\text{ReO}_3$  cujo grupo espacial é  $C_2/m$ , consistindo em octaedros do tipo  $\text{MO}_6$  ( $M=\text{Ti}, \text{Nb}$ ), 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 ( $\text{HO}^\bullet$ ), com objetivo de remover/degradar poluentes presentes nos corpos hídricos, em especial a fotocatalise 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  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  por rota SAM, visando sua futura aplicação em sistemas fotocatalíticos.

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1 Síntese do $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Na metodologia utilizou-se variadas proporções do precursor de nióbio em relação ao precursor de titânio, (2:1 e 1:1 =  $\text{Nb}^{+5}:\text{Ti}^{+4}$ ). A síntese ocorreu adicionando a proporção molar estipulada de  $\text{NbCl}_5$  em 30 mL de água milli-q,

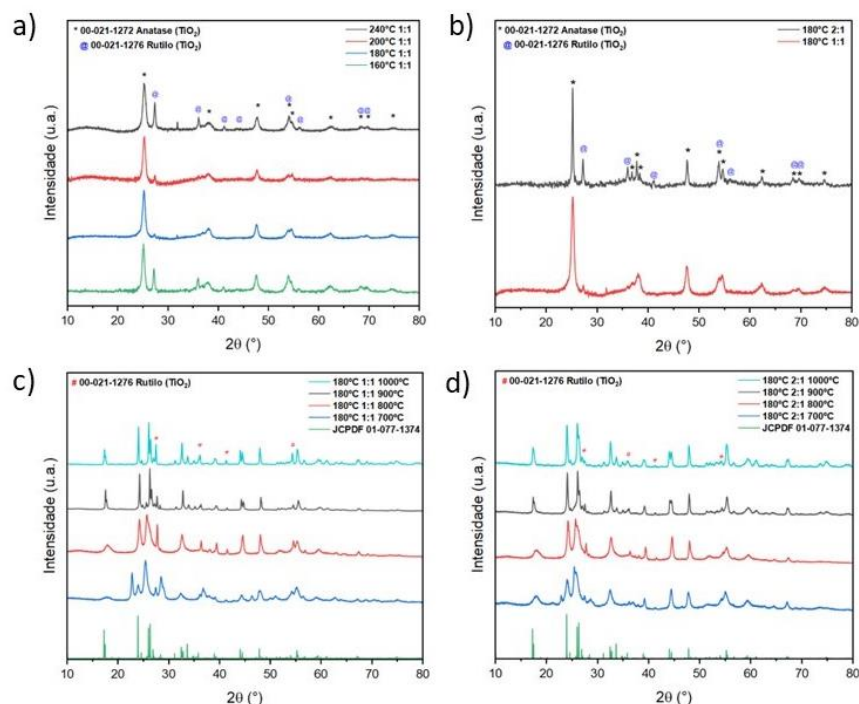
contidos em um béquer de 100 mL sob agitação magnética constante por 5 minutos. Após o tempo de homogeneização, a proporção molar estipulada do precursor de titânio ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) foi adicionado a esta solução, que permaneceu sob agitação por mais 10 minutos. Com a suspensão homogeneizada, a 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 semiconductor 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

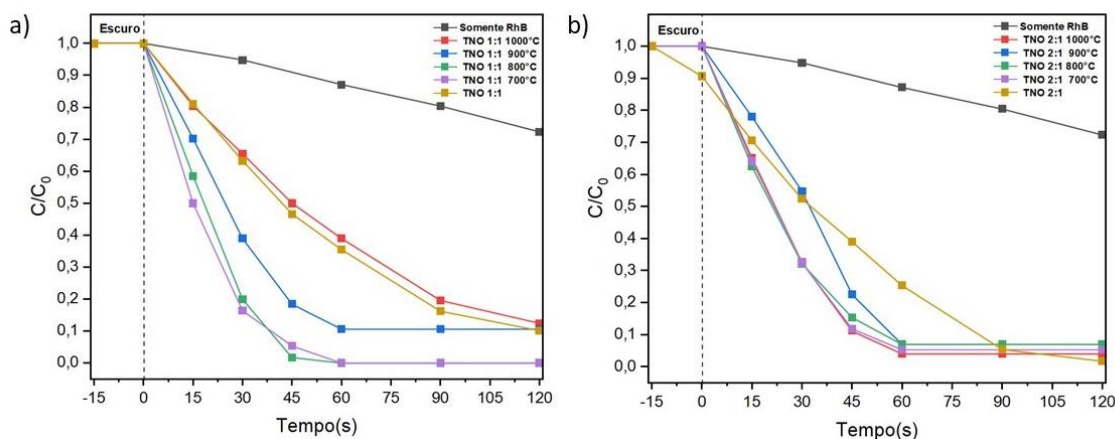
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 monoclinica 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°C 1:1= $Nb^{+5}:Ti^{+4}$ , (b) 180°C 2:1= $Nb^{+5}:Ti^{+4}$  e com tratamento térmico (c) 180°C 1:1= $Nb^{+5}:Ti^{+4}$ , (d) 180°C 2:1= $Nb^{+5}:Ti^{+4}$ .

O comportamento fotocatalítico foi explorado nas amostras sintetizadas à 180°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°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  $C/C_0 \times$  Tempo das amostras sintetizadas a 180°C na proporção (a) 1:1= $Nb^{+5}:Ti^{+4}$  e (b) 2:1= $Nb^{+5}:Ti^{+4}$  para acompanhar a descoloração do corante RhB..

#### 4. CONCLUSÕES

A síntese por rota SAM mostrou-se um método favorável para obtenção da estrutura do  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . As amostras apresentaram predominância das fases Anatase e Rutilo do  $\text{TiO}_2$  na estrutura sem tratamento térmico e, ao aplicar o tratamento térmico, obteve-se a fase monoclinica do  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , conforme ficha JCPDS 01-077-1374, porém com a presença de fases  $\text{TiO}_2$  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. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 1 out. 2019.
- CHOI, H.; KIM, T.; PARK, H. Defect engineering of  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  compound for enhanced Li-ion battery anode performances. **Electrochimica Acta**, v. 404, 1 fev. 2022.
- FALK, G. S. et al. Photocatalytic activity of nanocrystalline  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  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  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  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 ( $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ ) with enhanced dielectric properties. **Materials Science and Engineering: B**, v. 261, 1 nov. 2020.
- ISE, K. et al. Large lithium storage in highly crystalline  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  crystal structure on photocatalytic efficiency. **Chemical Physics Letters**, v. 764, 1 fev. 2021.
- ÜCKER, C. L. et al. Facile preparation of  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, v. 4, 1 jun. 2022.
- ÜCKER, C. L. et al. The photocatalytic performance of Fe inserted in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 441, p. 114694, jul. 2023b.