

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES DE Nb_2O_5 NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Luana G. S.[1], Lucas H.[2] Claudia T. O.[1], Marco Antônio S. R.[1]

[1]*Universidade Feevale, ERS-239, 2755 | Novo Hamburgo, RS – CEP: 93525-075.*
[2]*Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS – CEP: 91509-900*

lugoes.soares@gmail.com.

Palavras-Chave: Fotocatálise Heterogênea, Degradação, Fotoatividade.

Introdução

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's), em especial a fotocatálise heterogênea, destacam-se como tecnologias limpas e promissoras (FERREIRA, 2022). O primeiro relato da utilização da fotocatálise heterogênea com semicondutores foi descrito por Fujishima e Honda em 1972. Onde através da fotólise da água têm-se a quebra das moléculas em hidrogênio e oxigênio, sob irradiação ultravioleta (UV) utilizando um eletrodo monocristalino de dióxido de titânio (TiO_2) conectado a um contra eletrodo de platina.

O uso desta técnica adquire relevância devido a sua eficiência na descontaminação de ecossistemas aquáticos por corantes orgânicos provenientes do efluente de indústrias têxteis e de papel, como o azul de metileno. Estes poluentes representam um grave problema ambiental devido à alta estabilidade química e baixa biodegradabilidade dessas moléculas (KALAYCIOĞLU et al., 2023).

A fotocatálise heterogênea se baseia na degradação dos contaminantes orgânicos em substâncias inócuas, como água e dióxido de carbono, evitando a mera transferência de fauente. Quando o semicondutor (Nb_2O_5) é atingido por radiação UV/visível, com energia igual ou superior ao seu *band gap*, ocorre a migração de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron/hole (GONÇALVES, 2023). As lacunas fotogeradas e as espécies reativas de oxigênio (ERRO's) resultantes, como os radicais hidroxila (*OH) e superóxido, atacam a estrutura do azul de metileno, promovendo a quebra de suas ligações cromóforas e a consequente degradação do efluente (AL-MARRI et al., 2023).

Nesse cenário, este trabalho tem como principal objetivo avaliar o desempenho de semicondutores de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na degradação de uma solução do corante azul de metileno através da fotocatálise heterogênea.

Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados para a realização do trabalho foram de grau analítico, sendo eles: corante azul de metileno da marca Sigma Aldrich, pentóxido de nióbio (pó Nb_2O_5) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e água destilada obtida em nosso laboratório.

Primeiramente foi pesado 0,1g de Nb_2O_5 em pó. Após a pesagem o Nb_2O_5 foi transferido para um becker, já contendo 100 mL da solução de corante azul de metileno na

concentração 0,002 g/L. A solução permaneceu por 10 minutos sob agitação magnética para homogeineização. Após este período foram realizados os testes de fotocatálise em triplicata.

A Figura 1 é um fluxograma explicativo das etapas envolvidas para a execução do presente trabalho, desde a síntese até a análise dos testes fotocatalíticos.

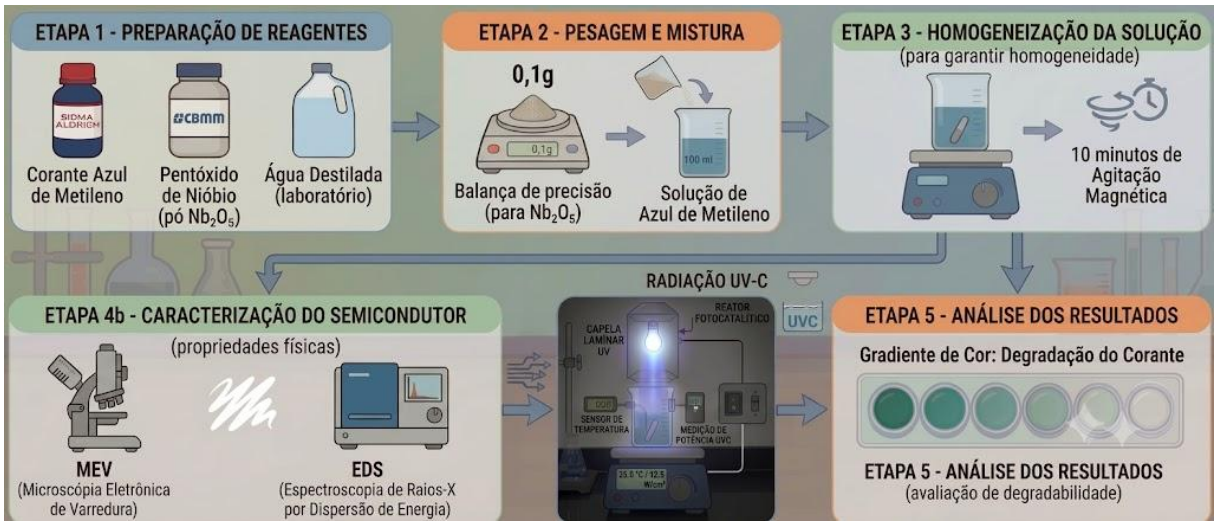


Figura 1. Fluxograma esquemático de todas etapas envolvidas na realização do trabalho.
Fonte. Autores com o auxílio da IA.

Caracterização

Os semicondutores de Nb_2O_5 foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) visando identificar a sua microestrutura. O equipamento utilizado foi um microscópio de varredura convencional MEV Zeiss EVO 10, de filamento de tungstênio que opera em tensões de 0.2kV até 30kV. Este microscópio está equipado com detectores de elétrons secundários de câmara (SEI, INCA system version 5.03), detector de elétrons retroespalhados (BSD), e detector de raios-X característicos (EDS, modelo INCAx-act). A análise de área de superfície BET (*Brunauer, Emmett e Teller*) foi realizada por um analisador de área superficial modelo TriStar II da marca Plus. Os testes de adsorção foram realizados mediante a pesagem de 0,1 g do pó de Nb_2O_5, adicionado a 100 mL do corante azul de metileno 0,002g/L e transferidos para um béquer. O béquer foi totalmente coberto com um papel alumínio. Isso impediu a entrada de qualquer luz ambiente. O teste durou 135 minutos, durante este período foram retiradas alíquotas de 4 mL, em intervalos de tempo de 15 minutos. Após cada período, o líquido foi analisado por um espectrofotômetro Femto Cirrus 80 ST. Os testes de fotocatálise heterogênea foram realizados através do acompanhamento da descoloração da concentração do corante azul de metileno quando irradiado luz UV sobre os fotocatalisadores. Os testes foram realizados em triplicata, em um reator fotocatalítico de

vidro Pyrex, onde a radiação foi fornecida por uma lâmpada UV-C preta, da marca Philips de 9 W. A intensidade da radiação durante os testes foi de 1,34 W/cm². Os demais componentes do reator fotocatalítico incluem um agitador magnético e um banho termostático. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 2 ppm de corante azul de metileno e 100 mL de água destilada. Antes de cada teste, uma amostra de 4 mL dessa solução foi coletada como amostra inicial. Durante o teste (120 minutos), com o sistema de luz UV ligado, alíquotas de 4 mL da solução foram coletadas em intervalos de 30 minutos e transferidas para balões volumétricos para análise em um espectrofotômetro Femto Cirrus 80 ST. Antes de iniciar a análise espectrofotométrica, as alíquotas foram transferidas do balão volumétrico para cubetas de quartzo. Os dados foram expressos como média ± desvio padrão, realizada através da ANOVA, seguida pelo teste pós-hoc de *Tukey* para comparações múltiplas. Os valores de $p < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos. Toda a análise estatística foi realizada no software excell.

Resultados e Discussão

A Figura 2, abaixo, apresenta uma imagem obtida após a conclusão do teste de fotólise, no qual se analisou a degradação do corante azul de metileno durante 180 minutos de exposição à luz UV-C (λ = 280 nm) sem a presença do semicondutor Nb_2O_5. É possível observar a descoloração do corante azul de metileno ao longo do tempo sob irradiação UV-C, à medida que a coloração azul da solução diminui gradualmente.

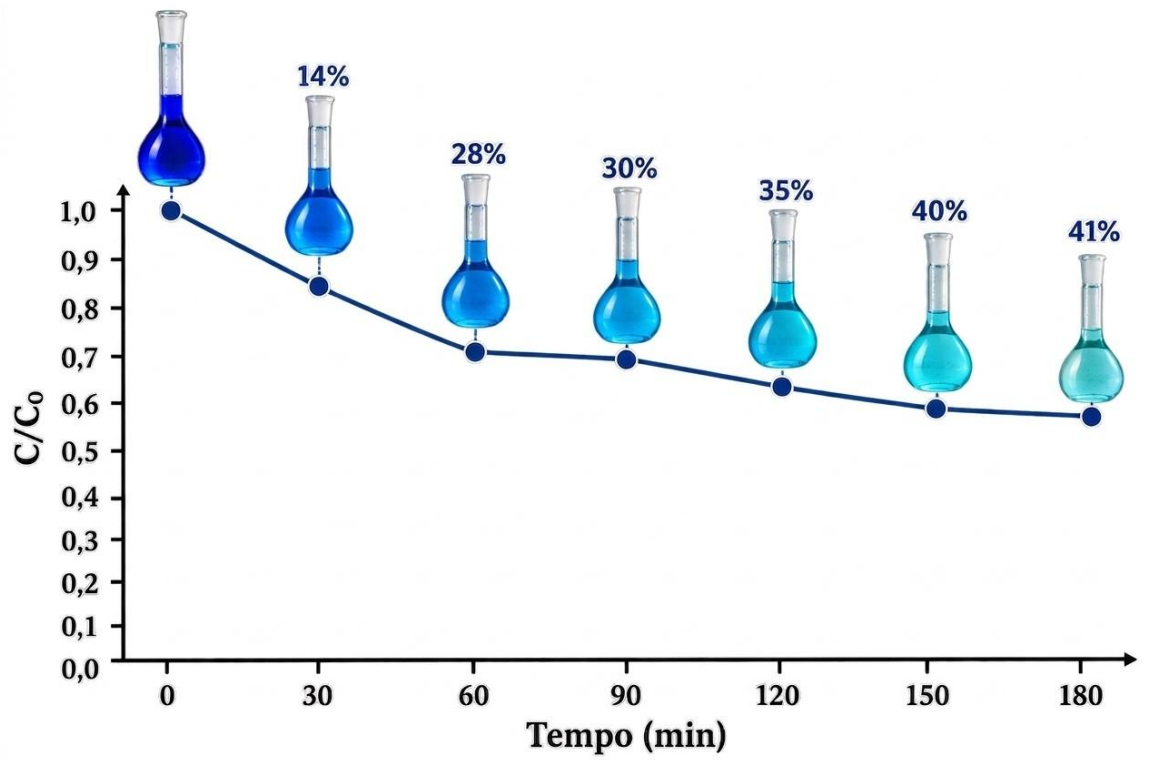


Figura 2. Gráfico de fotólise plotado após a análise espectrofotométrica, contendo os balões volumétricos com a solução resultante do teste de fotólise.

A Figura 3 mostra os testes de adsorção contendo somente o substrato submerso em 100 mL de uma solução 2 ppm do corante azul de metileno sem a presença de irradiação UV-C. Pelo gráfico (3a) nota-se que não há compostos adsorvidos na superfície do substrato. O pó Nb_2O_5 á direita (3b) demonstrando eficiência e capacidade de retenção do poluente em sua superfície. O que é um indicativo de que o semiconndutor será capaz de descolorir a solução do corante azul de metileno.

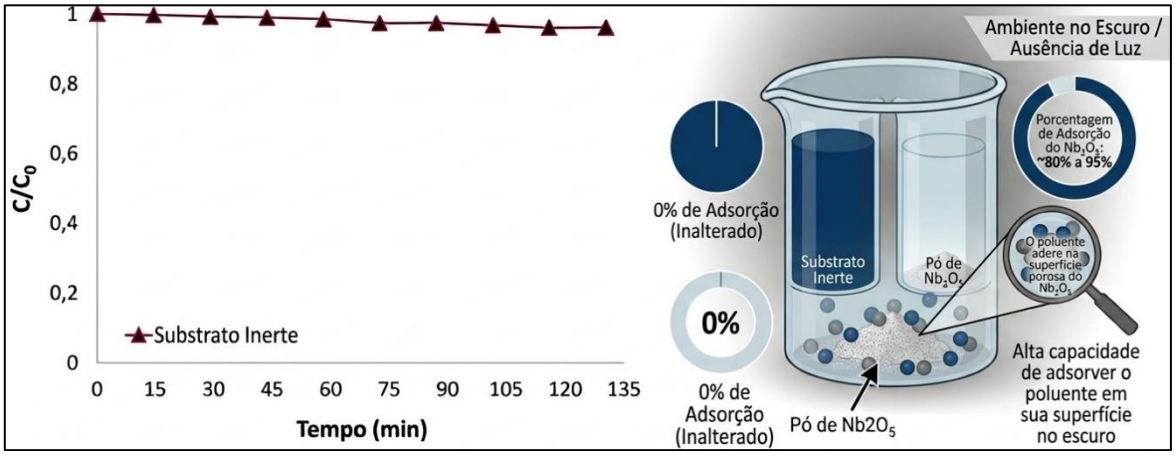
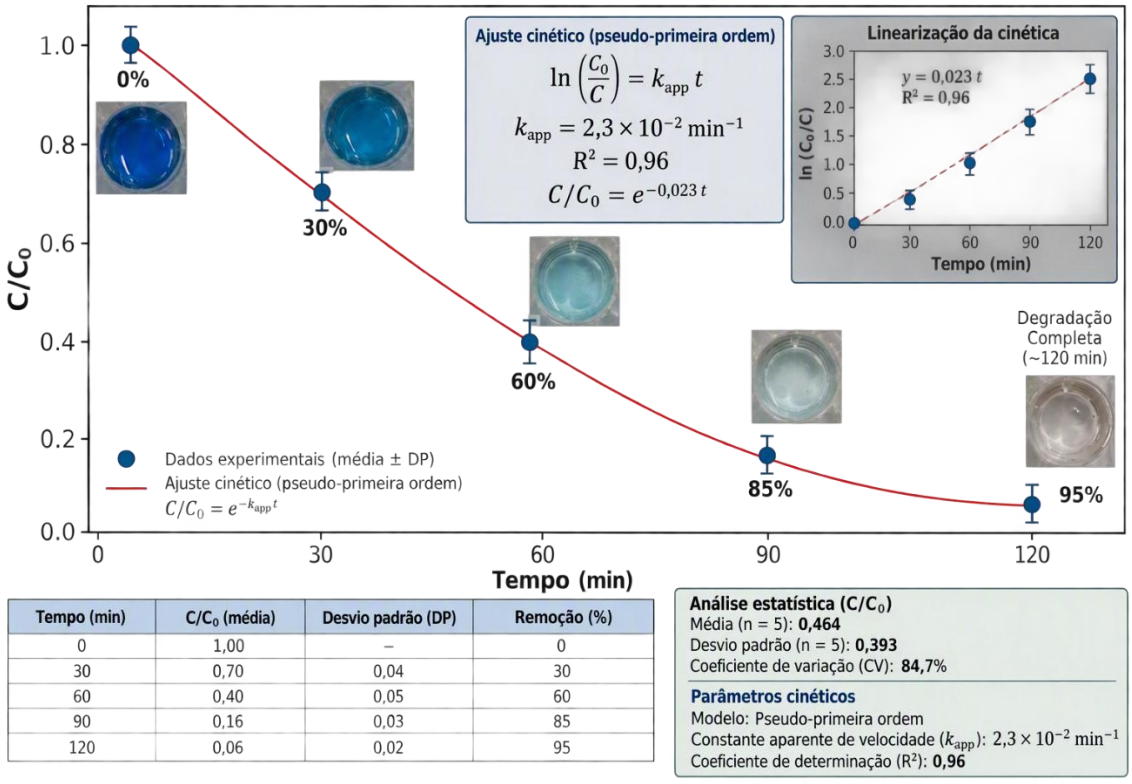


Figura 3. Teste de adsorção no escuro. (a) Substrato inerte mantém-se inalterado, curva C/Co estavél no gráfico á esquerda. (b) O pó Nb_2O_5 á direita demonstrando eficiência e capacidade de retenção do poluente em sua superfície.

A Figura 4 é um gráfico que mostra a ação fotocatalítica do semicondutor Nb_2O_5 na degradação catalítica do corante azul de metileno durante 120 minutos de exposição à radiação UV-C. De maneira geral em 120 minutos o semicondutor degradou aproximadamente 95% da solução de azul de metileno. A elevada eficiência fotocatalítica observada para o Nb_2O_5 na degradação do corante azul de metileno é impulsionada pela combinação sinérgica de suas propriedades eletrônicas e químicas. O semicondutor Nb_2O_5 apresenta uma energia de *band gap* entre 3,1 eV e 3,4 eV (Soares et al., 20018), cujos potenciais de band gap favorecem significativamente os processos redox na interface do fotocatalisador. Em particular, o potencial da banda de valência impõe um caráter fortemente oxidante, suficiente para induzir a conversão direta de moléculas de água e íons hidroxila adsorvidos em radicais hidroxila (*OH), enquanto a banda de condução permite a redução do oxigênio molecular dissolvido a radicais superóxido. A simetria cristalina e o arranjo estrutural das fases reduzem expressivamente as barreiras de recombinação intrínseca do par elétron/lacuna, prolongando o tempo de vida útil dos portadores de carga e otimizando a eficiência quântica do processo catalítico sob irradiação (Lopes et al., 2021; Prado et al., 2022; Zhang et al., 2023).

Também a síntese do Nb_2O_5 na forma de nanoestruturas mesoporosas proporciona uma área superficial específica elevada e uma distribuição de poros adequada, o que maximiza a exposição de sítios reativos por unidade de massa e facilita a transferência de

massa e a dessorção dos intermediários reacionais. Aliado a essa vantagem morfológica, o óxido de nióbio apresenta uma notável inércia química e elevada resistência à fotocorrosão em diferentes condições operacionais. Essas características garantem a manutenção da atividade catalítica e a integridade da estrutura cristalina após sucessivos ciclos de reuso, consolidando o Nb_2O_5 como uma alternativa semicondutora promissora e sustentável para o tratamento e a purificação de efluentes têxteis contendo corantes recalcitrantes (Oliveira et al., 2021; Ramos et al., 2023).



Tempo (min)	C/C₀ (média)	Desvio padrão (DP)	Remoção (%)
0	1,00	–	0
30	0,70	0,04	30
60	0,40	0,05	60
90	0,16	0,03	85
120	0,06	0,02	95

Análise estatística (C/C₀)
Média (n = 5): **0,464**
Desvio padrão (n = 5): **0,393**
Coeficiente de variação (CV): **84,7%**

Parâmetros cinéticos
Modelo: Pseudo-primeira ordem
Constante aparente de velocidade (k_{app}): $2{,}3 \times 10^{-2}\ min^{-1}$
Coeficiente de determinação (R^2): **0,96**

Figura 4. Curva de concentração C/C_0 do corante azul de metileno sobre ação fotodegradativa do semicondutor Nb_2O_5 irradiado com luz UV.

A avaliação da razão de concentração relativa (C/C_0) durante os testes indicaram uma redução progressiva da concentração do corante durante o processo de fotodegradação. Considerando os valores experimentais obtidos nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 min (C/C_0 = 1,00; 0,70; 0,40; 0,16 e 0,06) respectivamente, foi observada uma média de C/C_0 de 0,464, com desvio padrão amostral de 0,393. O gráfico mostra a diminuição contínua da concentração do corante durante o ensaio, evidenciando a eficiência do processo de degradação fotocatalítica. Ao final de 120 min de irradiação, aproximadamente 95% da concentração inicial foi removida, indicando degradação quase completa do corante azul de metileno.

A Figura 5 mostra a da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno usando o semicondutor Nb_2O_5 ao longo do tempo. Os dados experimentais mostram o desvio padrão de cinco réplicas experimentais (n =5)/(C/C0).

Nb_2O_5 $p < 0,001$ $p < 0,001$ e 90 x 120 min 0,10; $p < 0,01$ as reduções de concentração mantiveram-se estatisticamente significativas. Os dados foram obtidos através do teste ANOVA. O nível de significância estatística obtido foi de $p < 0,05$.

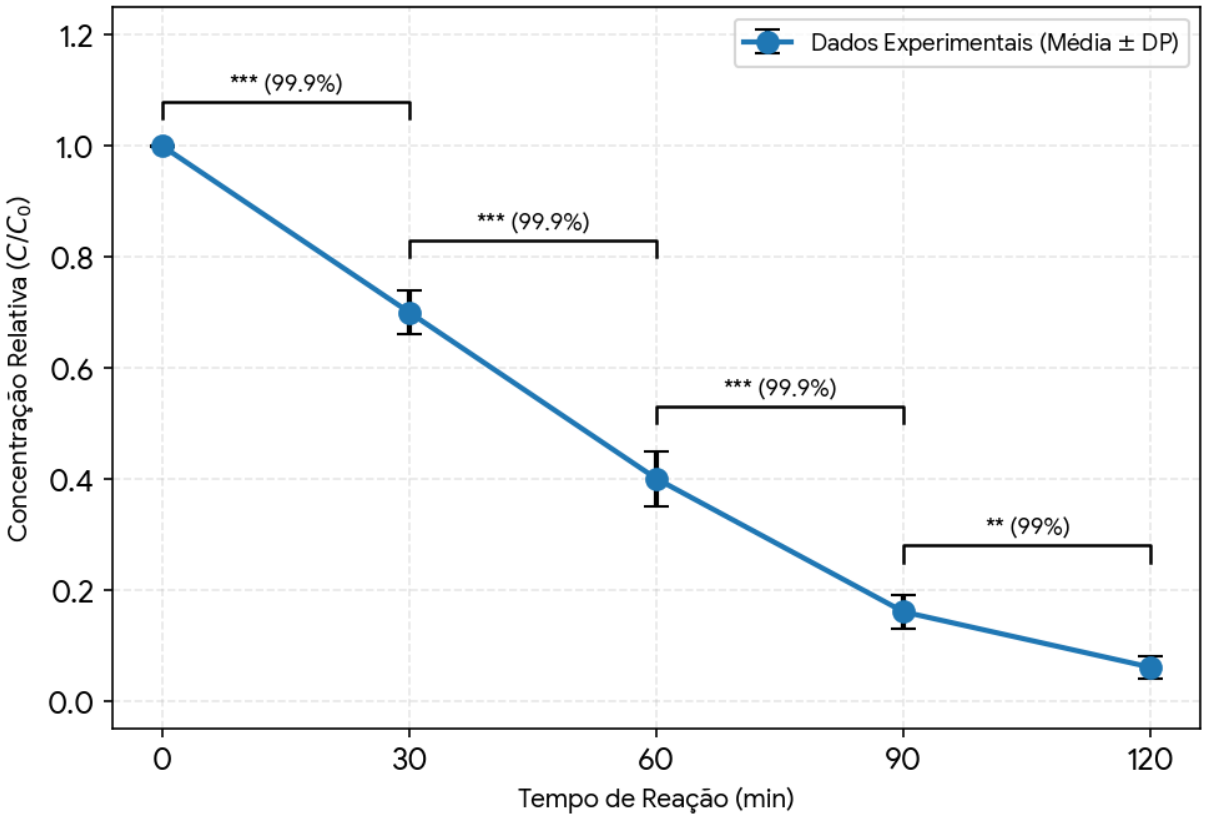


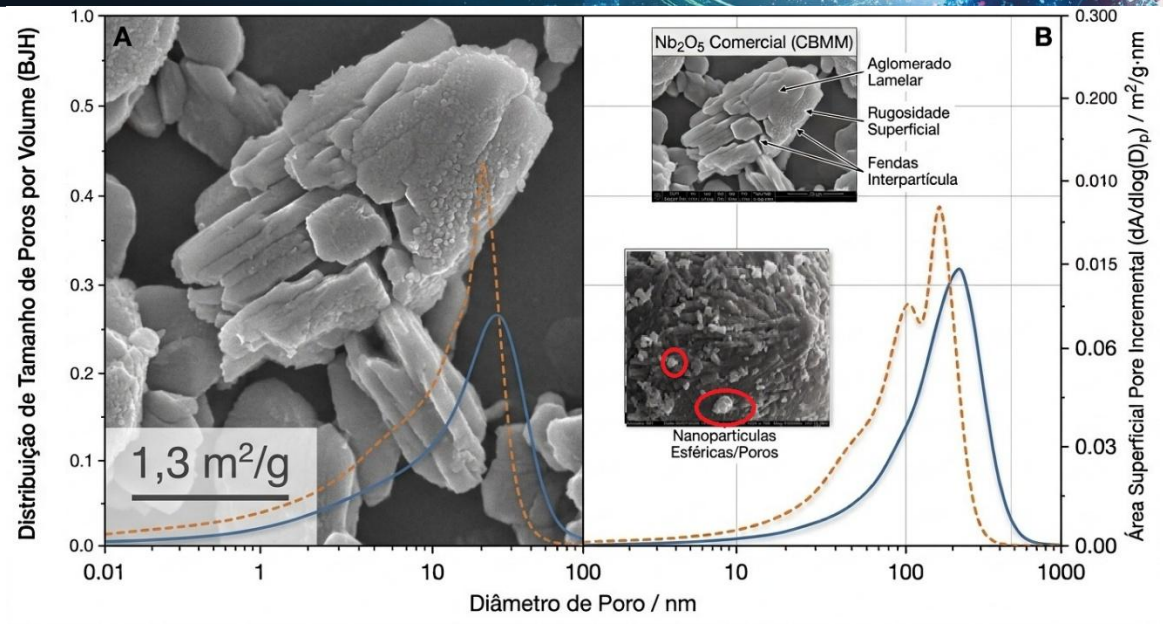
Figura 5. Cinética de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno usando como semicondutor o Nb_2O_5. Onde os asteriscos são os níveis de confiança estatística: **para 99% de confiança $p < 0,01$ e ***para 99,9% de confiança $p < 0,001$.

A Figura 6 é uma fotografia que mostra a ação fotocatalítica do semicondutor Nb_2O_5 na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno durante 120 minutos de exposição à radiação UV-C.



Figura 6. Cubetas contendo o resultado da degradação do corante azul de metileno pela ação da irradiação da luz UV-C sobre o semicondutor Nb_2O_5.

A Figura 7 a-b é uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de área superficial do semicondutor Nb_2O_5 comercial (CBMM). Em geral observa-se uma morfologia predominantemente rugosa e policristalina, caracterizada por um aglomerado de partículas aleatoriamente dispersas, sem uma orientação preferencial e de dimensões nanométricas. A superfície apresenta uma área superficial específica de 1,3 m^2/g, exibe uma textura heterogênea com estruturas em blocos angulares, que confere ao material uma morfologia predominantemente lamelar, constituída por placas cristalinas sobrepostas e fortemente aglomeradas. A superfície apresenta elevada rugosidade, com a presença de pequenos cristalitos distribuídos sobre as lamelas principais. Esse comportamento sugere crescimento anisotrópico dos cristais e elevado grau de agregação das partículas, características frequentemente observadas em óxidos de nióbio. A estrutura obtida pode contribuir para o aumento da densidade de sítios ativos, favorecendo aplicações em catálise, fotocatálise e adsorção. A presença de irregularidades na superfície aumenta a quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção de moléculas e melhora a eficiência do transporte entre cargas durante processos de degradação de poluentes (Soares et al., 2018).



(a) (b)

Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial do Nb_2O_5. (a) distribuição do tamanho de poros (método BJH) correlacionada com (MEV). (b) Curva comparativa de distribuição de poros e área superficial.

O que também foi observado por Rathnayake e colaboradores em 2020. Eles caracterizaram óxidos de nióbio policristalinos via MEV/MET, demonstrando como a rugosidade, dentre outros fatores, desempenham um papel crítico na disponibilidade de sítios ativos para reações de catálise heterogênea.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram que os semicondutores de Nb_2O_5 apresentaram elevada eficiência na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno sob irradiação UV-C. A redução progressiva da concentração do corante, evidenciada pela descoloração da solução e pela diminuição da razão C/C_0 ao longo do tempo reacional, confirmou a efetividade do material durante o processo fotocatalítico. O acompanhamento da reação revelou uma remoção aproximada de 95% do corante após 120 minutos de exposição a luz UV-C, evidenciando o elevado potencial do Nb_2O_5 para processos de remediação ambiental. A exposição à radiação UV-C promoveu a ativação do semicondutor, favorecendo a geração de espécies reativas de oxigênio capazes de oxidar e decompor as moléculas orgânicas presentes na solução. Esse comportamento demonstra a influência direta das propriedades eletrônicas e superficiais do Nb_2O_5 no desempenho fotocatalítico observado. Além disso, a eficiência alcançada sugere que a estrutura cristalina e as características morfológicas do material contribuíram significativamente para a separação e o transporte das cargas fotogeradas, diminuindo as chances de recombinação do par elétron/lacuna. A análise cinética indicou que o processo de degradação pode ser satisfatoriamente descrito pelo modelo de

pseudo-primeira ordem, apresentando elevada correlação com os dados experimentais. Esse resultado reforça a viabilidade do Nb_2O_5 como fotocatalisador em sistemas de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos persistentes.

Adicionalmente, os resultados obtidos evidenciam que o Nb_2O_5 possui potencial para aplicação em Processos Oxidativos Avançados (POAs), destacando-se como um material promissor para o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente sustentáveis voltadas ao tratamento de águas contaminadas. A elevada eficiência de degradação observada, associada à estabilidade do semicondutor e à simplicidade operacional do processo, amplia as perspectivas para sua utilização em escala prática.

Por fim, estudos futuros poderão investigar a influência de parâmetros operacionais, como pH, concentração inicial do poluente, potência da fonte de radiação e reutilização do fotocatalisador, visando otimizar o desempenho do sistema. Além disso, a identificação dos intermediários formados durante a degradação e a avaliação da mineralização completa dos contaminantes constituem etapas importantes para aprofundar a compreensão dos mecanismos envolvidos e consolidar a aplicação do Nb_2O_5 em tecnologias avançadas de tratamento ambiental.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Referências

AL-MARRI, M. J.; AHMED, S.; RAHMAN, A. Synthesis and photocatalytic performance of Nb_2O_5 based nanostructures for dye degradation under visible and UV light. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 435, p. 114312, 2023.

FERREIRA, R. C. Fotocatálise heterogênea aplicada ao tratamento de efluentes têxteis: Avanços no uso de óxidos de nióbio. *Química Nova*, v. 45, n. 8, p. 978–989, 2022.

GONÇALVES, L. M. Mecanismos de transferência de carga em semicondutores à base de nióbio aplicados à fotodegradação de contaminantes emergentes. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 40, n. 2, p. 145–156, 2023.

HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R. Surface acidity and adsorption-assisted photocatalytic degradation of methylene blue over surface-modified Nb_2O_5 nanostructures. Applied Surface Science, v. 610, p. 155420, 2023.

KALAYCIOĞLU, Z.; ŞAHIN, E.; ERDEM, M. Environmental impacts of synthetic dyes and advanced oxidative processes for methylene blue removal: A review. Environmental Science and Pollution Research, v. 30, n. 12, p. 32150–32168, 2023.

LOPES, C. W. et al. Phase transformation and photocatalytic performance of niobium pentoxide polymorphs. Applied Catalysis B: Environmental, v. 285, p. 119812, 2021

OLIVEIRA, M. S. et al. Mesoporous Nb_2O_5 nanostructures for enhanced photodegradation of cationic dyes. Ceramics International, v. 47, n. 14, p. 20115–20124, 2021.

PRADO, L. F. et al. Photocatalytic mineralization of organic pollutants using Nb_2O_5 semiconductors under UV-vis light. Materials Today Chemistry, v. 24, p. 100845, 2022.

RATHNAYAKE, D.; PERERA, I.; SHIRAZI-AMIN, A.; KERNS, P.; DISSANAYAKE, S.; SUIB, S. L. Mesoporous Crystalline Niobium Oxide with a High Surface Area: A Solid Acid Catalyst for Alkyne Hydration. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 12, n. 42, p. 47389–47396, 2020.

RAMOS, T. G. et al. Reusability and photocorrosion resistance of nanostructured niobium oxides in AOPs. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 438, p. 114530, 2023.

SANTOS, A. L.; GOMES, L. S. Kinetic and adsorption behaviors of methylene blue onto niobium pentoxide photocatalysts. Chemical Engineering Journal, v. 480, p. 148100, 2024.



SILVA, A. C.; OLIVEIRA, P. H.; MARTINS, J. V. Heterojunções e nanocompósitos de Nb_2O_5 para a degradação de corantes orgânicos: Estratégias para redução da recombinação elétron-buraco. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 14, n. 1, p. 111204, 2026.

SOARES, L.; ALVES, A. K. Photocatalytic properties of TiO_2 and TiO_2/WO_3 films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis. Materials Letters, 211, 339-342, 2018.

ZHANG, Y. et al. Engineered band gap and charge separation dynamics in Nb_2O_5 nanostructures for photocatalytic application. Journal of Alloys and Compounds, v. 935, p. 168112, 2023.