

## ÓXIDOS DE NIÓBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Osmando F. Lopes<sup>a,b</sup>, Vagner R. de Mendonça<sup>b</sup>, Fernando B. F. Silva<sup>a,b</sup>, Elaine C. Paris<sup>b</sup> e Caue Ribeiro<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

<sup>b</sup>EMBRAPA Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 23/04/2014; aceito em 12/08/2014; publicado na web em 08/10/2014

**NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS.** Despite the fact that Brazil is the world's largest niobium mineral producer, governmental interest in exploration of the mineral leading to more valuable derived materials is scarce, which has reduced the country's knowledge about a wider range of technological applications for this metal. Niobium pentoxide stands out due its remarkable electronic, structural, and textural properties. Therefore, this review aims to highlight its main properties, synthetic methods, and applications, with a particular focus on photocatalysts based on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. This review will highlight the potential of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and encourage the study of niobium and its compounds in technological and environmental applications.

Keywords: Nb; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; heterogeneous photocatalysis; synthesis.

### INTRODUÇÃO

Materiais contendo nióbio ganharam destaque nas últimas décadas devido às suas especiais aplicações nas indústrias de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespaciais, com as superligas metálicas, e de eletroeletrônicos, em que são amplamente utilizados como microcapacitores.<sup>1,2</sup> A utilização praticamente insubstituível desses materiais em setores estratégicos faz do nióbio um elemento crucial para o desenvolvimento industrial nas próximas décadas, sendo definidos oficialmente como matéria-prima crítica para as indústrias da União Europeia<sup>2</sup> e dos EUA.<sup>3</sup> O Brasil destaca-se neste contexto como detentor de mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, maior produtor e exportador. Apesar de já comercializar o nióbio processado na forma da liga de ferro-nióbio e de outros produtos, como o óxido de nióbio, a fim de agregar valor, o Ministério de Minas e Energia do Brasil (2010)<sup>1</sup> recomenda ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas.

A partir da década de 90 os materiais contendo nióbio ganharam espaço também nas pesquisas em catálise heterogênea, após a publicação de trabalhos que demonstraram um aumento considerável da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores tradicionais quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a eles e,<sup>4</sup> desde então, houve um crescente interesse na aplicação desses materiais, em especial os óxidos de nióbio, como fase ativa ou suporte.<sup>5</sup> Note-se inclusive que, em 1993, o respeitado periódico *Catalysis Today* publicou uma edição dedicada ao estudo das propriedades catalíticas de compostos de nióbio.<sup>6</sup>

A ampla variação da ligação Nb-O, de estruturas e a combinação com outros óxidos resultam em propriedades únicas, descritas amplamente na literatura como catalisadores de diversas reações químicas.<sup>5</sup> Pode-se destacar, dentre elas, as reações que ocorrem devido à fotoexcitação de alguns compostos semicondutores de nióbio que, dispersos em soluções ou em misturas de gases, promovem reações

simultâneas de oxidação e redução das espécies no meio. Tais reações podem levar à oxidação seletiva em processos como a foto-oxidação de compostos orgânicos e da água (*water splitting*) para a geração de hidrogênio molecular, ou à completa degradação de substratos orgânicos (poluentes) presentes no meio.<sup>7</sup>

Linhas de pesquisas envolvendo a aplicação de semicondutores em processos de fotocatalise heterogênea têm sido desenvolvidas continuamente, com grande interesse em se investigar alternativas ao TiO<sub>2</sub>, o semicondutor nanoestruturado mais utilizado.<sup>8</sup> Alguns óxidos de nióbio (Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) são semicondutores<sup>9</sup> com valores de energia de banda proibida entre 3,1 a 4,0 eV<sup>10</sup> que, aliados a valores adequados de potencial redox para as bandas de valência e condução, tornam estes materiais potenciais candidatos para aplicações em fotocatalise heterogênea.<sup>11</sup> Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas.<sup>12</sup> Tais variações podem conferir a esses materiais atividades catalíticas surpreendentes. No entanto, é ainda baixo o volume de trabalhos dedicados ao estudo das propriedades fotocatalíticas de óxidos de nióbio.

Diante do exposto, fica evidente a necessidade de que estudos sejam direcionados à geração de novas aplicações tecnológicas para agregar valor ao nióbio e seus compostos. Sendo assim, esta revisão tem como objetivo apresentar e discutir as propriedades, métodos de síntese e aplicações em fotocatalise heterogênea de óxidos de nióbio e suas fases, de modo a divulgar as potencialidades do nióbio e seus compostos em aplicações tecnológicas e ambientais. Para tal, inicialmente será apresentada uma descrição histórica e a importância econômica do elemento. Após, serão discutidas suas propriedades e de seus principais compostos, seguindo com a discussão sobre os principais métodos de síntese em escala nanométrica e processamento dos óxidos de nióbio. Por fim, serão apresentados vários exemplos de aplicações dos compostos de nióbio em catálise, com especial enfoque em fotocatalise heterogênea.

### CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E ECONÔMICA

O Elemento 41 da tabela periódica é chamado de colômbio dentro do setor industrial dos EUA e de nióbio pelo resto do mundo. Estes dois nomes estão envolvidos em uma pitoresca história. John

\*e-mail: caue.ribeiro@embrapa.br

Winthrop, o primeiro governador de Connecticut, além de um cientista e colecionador de rochas, descobriu, por volta de 1734, um mineral até então desconhecido, o qual batizou de columbita (fórmula química [(Fe, Mn)(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]), possivelmente em homenagem a Cristóvão Colombo. Em 1753 este mineral foi enviado para o Museu Britânico, onde, décadas mais tarde, Charles Hatchet, um químico britânico empregado do museu, tentou analisar a constituição deste mineral. Hatchet encontrou um elemento ainda não descrito, o qual ele nomeou de colômbio. Junto a este elemento desconhecido, havia ainda outro, que mais tarde veio a se saber tratar-se do tântalo, descoberto em 1802 pelo químico sueco A. G. Ekeberg em um mineral similar à columbita, posteriormente denominado tantalita. A diferença entre esses minerais está na proporção de nióbio e tântalo.<sup>13</sup> O nome tântalo para o elemento foi uma homenagem ao mitológico rei da Frígia *Tantalus*, filho do deus grego *Zeus*.<sup>12</sup>

Porém, em 1809, o físico britânico William Hyde Wollaston tornou a situação extremamente confusa quando, ao comparar os minerais tantalita e columbita, declarou erroneamente que o colômbio e o tântalo se tratavam do mesmo elemento. Em defesa de Wollaston, levando-se em conta as limitações técnicas da época, esta confusão não surpreende, uma vez que esses dois elementos apresentam propriedades similares e são encontrados juntos em depósitos naturais, sendo muito difíceis de serem separados.<sup>13,14</sup>

A confusão foi desfeita quando, em 1844, Heinrich Rose, um químico alemão, produziu dois diferentes ácidos a partir dos minerais columbita e tantalita. Rose encontrou que o elemento contido no ácido derivado do mineral tantalita era muito similar ao descrito por Ekeberg, enquanto que o elemento contido no ácido derivado da columbita apresentou propriedades semelhantes ao descrito por Hatchet. Seguindo a linha de homenagem à *Tantalus*, este último elemento (até então chamado de colômbio) foi batizado de nióbio, nome alusivo à *Niobe*, a fértil deusa das lágrimas, filha do mitológico rei *Tantalus*, identificando assim, de forma correta, os dois elementos. Mais tarde, em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) finalmente adotou Nióbio como nome oficial do elemento 41 da tabela periódica.<sup>13,14</sup>

O Brasil ocupa um importante papel na história do nióbio. Enquanto 1801 é celebrado como o ano da descoberta do elemento, o primeiro produto comercializado de fato, a liga ferro-nióbio, foi obtida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) no Brasil em 1975.<sup>15</sup> Após este ano, a liga esteve abundantemente disponível para indústrias de diversas aéreas. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM), o Brasil possui as maiores reservas conhecidas de nióbio, encontrado principalmente nas jazidas de pirocloro, que equivalem a aproximadamente 98% de todo o nióbio do mundo. Só em 2012 o Brasil produziu mais de 82 mil toneladas de minerais contendo nióbio, o que representou 93,52% da produção mundial destes. Com base nesses números, pode-se afirmar que o Brasil possui praticamente o monopólio da oferta de nióbio.<sup>16</sup> Ainda referente ao ano de 2012 no Brasil, as exportações de minerais contendo nióbio representaram 4,68% da balança comercial mineral (porcentagem referente ao valor da quantidade total exportada em dólares), ficando atrás somente dos minérios de ferro e de ouro.<sup>16,17</sup>

## PROPRIEDADES DO NIÓBIO E SEUS COMPOSTOS

O nióbio pertence à família 5A da tabela periódica, seu número atômico é 41, e sua massa atômica é 92,9064 u. É um metal prateado brilhante com estrutura cúbica de corpo centrado. Quando puro é macio e dúctil, entretanto, impurezas alteram essas propriedades. É o elemento menos eletropositivo da família 5A e seu elétron extra na camada d aumenta fortemente a ligação metal-metal, levando a

um alto ponto de fusão, de ebulição e uma entalpia de atomização superior aos seus vizinhos da família 4A. Esta característica também favorece sua aplicação em catálise heterogênea como suporte devido à sua forte ligação com a fase ativa. O nióbio apresenta todos os estados de oxidação de +5 até -1, no entanto o estado de oxidação +5 é o mais estável.<sup>14</sup> O elemento possui 5 grandes classes de compostos, a saber, fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos.<sup>12</sup>

### Fosfatos, carbetos, sulfetos e nitretos de nióbio

Três principais estruturas são encontradas para o fosfato de nióbio (NbOPO<sub>4</sub>): tetragonal,<sup>18</sup> ortorrômbica<sup>19</sup> e monoclínica.<sup>20</sup> Este composto apresenta como principal propriedade a alta força ácida (H<sub>0</sub> ≤ -8,2), com sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Além disso, apresenta também interessantes propriedades texturais, com área superficial específica variando entre 140 a 480 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, dependendo do método de síntese empregado na sua obtenção.<sup>21,22</sup> O NbOPO<sub>4</sub> possui ainda uma alta temperatura Tamman, isto é, a temperatura em que os átomos da superfície iniciam um processo de difusão. Quanto maior a temperatura Tamman, mais adequado é o catalisador, uma vez que este pode ser aplicado em temperaturas mais elevadas sem que ocorram alterações nos sítios catalíticos superficiais. Devido a tais características, o NbOPO<sub>4</sub> tem sido estudado para aplicações em catálise ácida.<sup>20,23</sup> Este composto pode ainda existir na forma hidratada (NbOPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O), um sólido amarelo de estrutura lamelar, que apresenta grupos entre as camadas que variam de acordo com a rota de síntese. As lamelas são constituídas de NbO(H<sub>2</sub>O)PO<sub>4</sub>, nas quais octaedros distorcidos (NbO<sub>6</sub>) estão conectados a planos equatoriais por tetraedros (PO<sub>4</sub>).<sup>24</sup> Dependendo da quantidade de água e do grupo presente entre as camadas lamelares, a estrutura apresenta variações nas distâncias interplanares, que estão na faixa de 10 Å. Dessa forma, este material possui ainda potencial para aplicação como trocador iônico e/ou adsorvente seletivo.<sup>25,26</sup>

Átomos não metálicos pequenos como carbono, nitrogênio e oxigênio, quando dissolvidos nos retículos cristalinos de metais de transição da família 4A e 5A, produzem uma classe de compostos com propriedades físicas e químicas surpreendentes. Nesta classe de compostos estão inclusos os carbetos (NbC<sub>x</sub>), nitretos (NbN<sub>y</sub>) e sulfetos de nióbio (NbS<sub>z</sub>).<sup>27</sup> Os carbetos de nióbio são materiais cerâmicos, muito duros, refratários, com pontos de fusão que variam de 3080 a 3610 °C. Exibem alta condutividade e alta resistência à corrosão,<sup>28</sup> propriedades similares aos metais nobres. Estas propriedades fazem deles materiais promissores para aplicações em diversas áreas como materiais estruturais de altas temperaturas, ferramentas de corte e em processos catalíticos. Os carbetos de nióbio apresentam-se em duas fases com estequiometrias diferentes, NbC e Nb<sub>2</sub>C, que possuem estruturas cúbica de face centrada e hexagonal, respectivamente. O Nb<sub>2</sub>C, no entanto, pode apresentar polimorfismo em algumas condições como, por exemplo, a estabilização da fase ortorrômbica por impurezas.<sup>29</sup>

Os nitretos e oxinitretos de nióbio apresentam propriedades similares às observadas nos carbetos, e possuem atividade catalítica comparável à de alguns metais nobres como Ir, Pt e Pd. Os nitretos de nióbio possuem diferentes estequiometrias e fases: Nb<sub>2</sub>N com a fase hexagonal, Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> a fase tetragonal e NbN a fase cúbica de face centrada.<sup>30</sup>

Os sulfetos de nióbio são uma classe de compostos de dicalcogenetos, materiais que cristalizam em uma estrutura de camadas. Podem apresentar comportamento supercondutor quando intercalados com metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Esta estrutura de camadas também dá origem a propriedades óticas e magnéticas únicas.<sup>31</sup> Existem duas fases conhecidas de NbS<sub>2</sub>, denominadas 2H e 3R. Ambas podem formar fases não-estequiométricas com composições Nb<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub>.

## Óxidos de nióbio

Os óxidos de nióbio existem em diferentes estequiometrias, como, por exemplo, pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), dióxido de nióbio ( $\text{NbO}_2$ ) e monóxido de nióbio ( $\text{NbO}$ ). Também existem como ânions em óxidos ternários como  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3$ .<sup>5,32</sup>

O  $\text{NbO}_2$ , um semicondutor com *band gap* indireto de 0,7 eV,<sup>33</sup> apresenta-se como um sólido azul escuro que possui diferentes estruturas cristalinas: rutilo, tetragonal e monoclinica.<sup>34</sup> Pode apresentar comportamento diamagnético, é insolúvel em água e um forte agente redutor. No entanto, suas propriedades físicas ainda não são bem estabelecidas. Esta estrutura só existe quando a razão entre O/Nb é mantida muito próximo a 2. Quando esta razão é aumentada, a estrutura acaba por apresentar alguma fase do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Por outro lado, quando a razão é diminuída, é formado o  $\text{NbO}$ , um sólido cinza que possui estrutura cúbica de face centrada. Esta fase apresenta comportamento eletrônico de condutor, diferente dos outros óxidos de nióbio, que são semicondutores.<sup>35</sup> Estruturas não estequiométricas ( $\text{Nb}_x\text{O}_y$ ) também tem sido relatadas, porém são menos estudadas apesar de em alguns casos apresentarem propriedades paramagnéticas.<sup>14,36</sup>

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é um semicondutor tipo “n” com *band gap* variando de 3,1 a 4,0 eV. É um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. É consideravelmente mais estável à redução do que óxido de vanádio, que pertence à mesma família (5A).<sup>12,14</sup> Possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez ( $H_0 = -5,6$ ) e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  geralmente possui em sua estrutura cristalina octaedros de  $\text{NbO}_6$ , estrutura esta que pode ser distorcida em diferentes graus. Em algumas fases podem ser encontradas diferentes estruturas para os poliedros de coordenação, como a hepta-coordenada ( $\text{NbO}_7$ ) e octa-coordenada ( $\text{NbO}_8$ ). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento.<sup>37</sup> Vários estudos sobre as estruturas polimórficas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram realizados e diferentes resultados foram obtidos. Brauer, em 1941, encontrou o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em três fases cristalográficas que ocorrem em diferentes temperaturas: fase T (até 900 °C), fase M (900 a 1100 °C) e fase H (acima de 1100 °C).<sup>38</sup> Já em 1966, Schafer e colaboradores<sup>39</sup> encontraram três fases alotrópicas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  correspondentes às fases descritas anteriormente por Brauer, no entanto com temperaturas de transições levemente diferentes.

Entre os dois trabalhos listados, em 1955 Frevel e Rinn encontraram uma fase denominada TT, formada em temperaturas inferiores à fase T proposta por Brauer.<sup>40</sup> As duas fases cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  que se formam em temperaturas baixas, TT e T, possuem estruturas semelhantes observadas em padrões de difração de raios X similares, em que a maioria das reflexões existentes na fase T (ortorrômbica), ocorrem também na fase TT (pseudohexagonal). Todavia, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como material precursor. Esta observação sugere que a fase TT é simplesmente uma fase metaestável da fase T que apresenta menor cristalinidade e é estabilizada por impurezas.

Shafer e colaboradores relataram, em 1958, a síntese de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sob alta pressão de vapor, e encontraram quatro formas polimórficas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  denominadas III, II, I baixa e I alta, que foram formadas progressivamente com o aumento da temperatura.<sup>41</sup> Waring e colaboradores<sup>42</sup> propuseram a fase L, que é similar à fase T encontrada por Brauer. Eles mostraram que esta fase existe tanto em baixas temperaturas e altas pressões, como a altas temperaturas e altas pressões. Portanto, pode ser verificado que apesar das diversas nomenclaturas adotadas para as fases do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , muitas destas são correspondentes.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico.<sup>43</sup> Suas notáveis propriedades químicas e físicas fazem dele um material promissor para aplicação como adsorvente,<sup>44,45</sup> sensor de gases,<sup>46</sup> células solares<sup>47</sup> e em componentes eletrocromáticos.<sup>48</sup> São também conhecidas várias aplicações catalíticas dos óxidos de nióbio,<sup>49,50</sup> utilizados como fase ativa<sup>51,52</sup> ou como suporte.<sup>53,54</sup> Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e também prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades.<sup>55</sup> O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem sido largamente estudado como catalisador em vários tipos de reações tais como a esterificação,<sup>56,57</sup> hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação.<sup>11,12</sup> Além disso, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea.<sup>11</sup> Portanto, nos próximos tópicos serão descritos os principais métodos de síntese utilizados na obtenção de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e as potencialidades de aplicação em fotocatalise heterogênea.

## MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Nb}_2\text{O}_5$

O principal interesse na utilização de materiais nanoestruturados decorre do fato de que novas e interessantes propriedades são adquiridas quando os materiais estão em tal escala,<sup>58</sup> e de que estas propriedades podem ser sensivelmente alteradas variando-se o tamanho e morfologia das partículas. Um crescimento exponencial das atividades de pesquisa nesta área nas últimas décadas foi impulsionado tanto pelo entendimento desta nova ciência quanto pela esperança do impacto econômico decorrente de aplicações tecnológicas. Os maiores esforços têm sido despendidos no aprimoramento da síntese controlada de nanopartículas com diferentes tamanhos e formas – exibindo, portanto diferentes propriedades.<sup>59</sup> Especificamente para aplicações em fotocatalise heterogênea, diversas propriedades são requeridas, tais como: elevada área superficial específica, morfologia controlada, fase cristalina e grau de cristalinidade do material, natureza e quantidade de grupos superficiais, propriedades texturais, dentre outras. Estas propriedades podem ser finamente controladas ao se aplicar adequadas metodologias de síntese.<sup>60,61</sup> A seguir são descritas resumidamente as metodologias clássicas para síntese de nanopartículas de semicondutores e a aplicação na obtenção de compostos de nióbio.

### Método Sol-Gel

A terminologia *sol-gel* é utilizada para descrever uma larga classe de processos de síntese de materiais no qual uma fase sólida (denominada *gel*) é formada por meio da gelificação de uma suspensão coloidal (denominada *sol*).<sup>62,63</sup> A secagem deste gel pode então gerar um gel seco e um subsequente tratamento de aquecimento/calцинаção é utilizado para remover resíduos de síntese, estabilizar o gel, densificar ou cristalizá-lo.<sup>64,65</sup>

Esta metodologia de síntese tem sido empregada na obtenção de diversos óxidos, dentre eles, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O primeiro relato do emprego da metodologia *sol-gel* na síntese de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é de 1986, em que foram estudadas três diferentes rotas para obtenção de tal material.<sup>66</sup> Posteriormente, diversas variantes do processo foram desenvolvidas. Ristic e colaboradores<sup>67</sup> estudaram a síntese via rota *sol-gel* em meio alcoólico utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  para promover a precipitação das nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em que foram observadas diferentes faixas de temperatura para transição  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -amorfo para TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , variando-se o solvente promotor da gelificação. A 300 °C foi observada uma fração cristalina da fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na amostra precipitada com  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto que na amostra precipitada com  $\text{NH}_4\text{OH}$  esta

transição ocorreu apenas a 500 °C. A morfologia das nanopartículas também foi influenciada pela temperatura empregada na etapa de calcinação. O aumento na temperatura de tratamento ocasionou um aumento no tamanho médio das nanopartículas.<sup>67</sup> Buha e colaboradores<sup>68</sup> descreveram a síntese de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via rota *sol-gel* modificada, aplicando meio não aquoso. A cristalização dos materiais foi efetuada em meio solvotérmico, obtendo-se assim a fase cristalina TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com tamanhos variando de 18 a 35 nm quando o precipitado foi tratado a 250 °C.<sup>68</sup>

Partículas mesoporosas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram obtidas via rota *sol-gel* em síntese direcionada pelo surfactante hidrocloreto de laurilamina, com calcinação a temperatura de 500 °C, obtendo-se a fase cristalina T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para amostra foram relacionadas ao padrão de sorção do tipo – IV e histerese do tipo H2, os diâmetros de poros apresentaram distribuição uniforme e monomodal com tamanho médio de 12 nm e área superficial específica de 97 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>69</sup>

### Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos, versátil na obtenção de óxidos nanométricos, baseia-se na complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico. O processo de complexação ocorre quando os sais e o ácido cítrico são misturados em solução aquosa. A esta solução adiciona-se etilenoglicol e a mesma é aquecida entre 90 e 100 °C para que ocorra a eliminação da água e a formação da chamada resina polimérica. A polimerização ocorre por intermédio de uma reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol. Com isto, obtém-se um poliéster com íons metálicos homogeneamente distribuídos.<sup>70,71</sup> Tratamentos térmicos posteriores possibilitam a eliminação de matéria orgânica e cristalização do material de interesse.<sup>72</sup> O processo é uma alternativa viável para sínteses com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza de fase.

Este método permite também um excelente controle de viscosidade da resina, que pode ser controlado pela razão molar entre o composto complexante e o metal, o que resulta em uma característica interessante para obtenção de filmes finos nanoestruturados. Rosario e Pereira<sup>73</sup> estudaram este fator na obtenção de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre ITO (sigla em Inglês para Óxido de Estanho dopado com Índio). As características superficiais dos filmes obtidos e sua cristalinidade (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo ou T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foram determinadas pela razão molar, ou seja, a viscosidade da resina.<sup>73</sup> Devido à versatilidade desta metodologia de síntese, com a possibilidade de mistura de cátions na resina polimérica, já foram também relacionadas a síntese associada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas fases cristalinas T e TT com diversos óxidos, tais como: RuO<sub>2</sub>,<sup>74</sup> IrO<sub>2</sub>,<sup>75</sup> SnO<sub>2</sub>.<sup>76</sup> No entanto, nesses trabalhos foram estudadas somente as propriedades eletrocromáticas e/ou eletroquímicas dos filmes obtidos.

### Método de co-precipitação

Embora um processo de precipitação possa ser induzido de várias maneiras para a obtenção de nanopartículas, a formação de produtos insolúveis por meio de reações químicas é o método mais comum.<sup>77</sup> As reações de precipitação para a síntese de óxidos inorgânicos podem ser geralmente divididas em duas categorias: precipitação direta do óxido e a precipitação de precursor (geralmente o hidróxido do metal) que necessita de uma etapa posterior de tratamento térmico para cristalização.<sup>77</sup> A aplicação desta metodologia na síntese de óxidos de nióbio possibilita a obtenção de materiais com fase e morfologias controladas pelas características do sistema, como o agente precipitante e a temperatura de calcinação utilizados. Com

esta metodologia é possível também obter Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O com elevada área superficial específica (até 230 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), uma propriedade crucial para sistemas heterogêneos.<sup>78,79</sup>

Uma importante e útil variante desta síntese é promover a precipitação do material de interesse na presença de outro cátion que possa ser incorporado na estrutura cristalina do óxido, num sistema de dopagem. Rezende e colaboradores<sup>80</sup> sintetizaram nanopartículas de um composto de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na presença de Ferro em solução. A formação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopado com Fe<sup>3+</sup> pela substituição isomórfica de Nb<sup>5+</sup> das estruturas cristalinas, ou a segregação de fase com formação da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), foram dependentes da concentração de Fe utilizada durante a precipitação.<sup>80</sup> Esta metodologia também se mostrou versátil na obtenção de compostos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> associados a materiais como o α-FeOOH,<sup>81</sup> celulose,<sup>82</sup> e CeO<sub>2</sub>.<sup>83</sup>

### Método hidrotérmico

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo assim pressões superiores a 1 atm.<sup>84</sup> A água a temperaturas elevadas desempenha um papel essencial nas transformações de um material precursor, uma vez que propriedades como a constante dielétrica, densidade e viscosidade, são alteradas em tais condições. A água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas é aumentada e, com a baixa viscosidade da água, passam a ter maior mobilidade, permitindo a rápida formação dos núcleos, com alta uniformidade.<sup>8</sup> O controle preciso sobre as condições de síntese hidrotérmica é a chave para o sucesso da preparação de semicondutores nanoestruturados com as características desejáveis.<sup>59,85</sup>

Diversas metodologias de preparação de compostos de nióbio por meio de tratamento hidrotérmico têm sido relatadas na literatura. Porém, é consenso que esta metodologia apresenta dificuldades concernentes à cristalização do material, resultando em materiais com baixa cristalinidade. Uekawa e colaboradores,<sup>86</sup> por exemplo, propuseram um método de síntese que consiste na dissolução de cloreto de nióbio (NbCl<sub>5</sub>) em etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), com a adição posterior de uma solução aquosa de amônia em diferentes concentrações ([NH<sub>3</sub>] – 0,3 a 1 mol L<sup>-1</sup>), levando à precipitação do ácido nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O). Neste estudo, a suspensão coloidal assim obtida foi tratada hidrotérmicamente em diferentes condições de tempo (1 – 7 dias) e temperatura (75 – 95 °C), porém não foi possível a obtenção da fase cristalina. Alternativamente, após lavagem do precipitado e adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a suspensão foi levada para tratamento hidrotérmico e os resultados mostraram a obtenção de nanopartículas cristalinas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Entretanto, esta cristalização ocorreu apenas em condições especiais, *i.e.*, quando foram utilizadas soluções de amônia em baixa concentração (0,3 mol L<sup>-1</sup>). A concentração da solução de NH<sub>3</sub> utilizada como agente precipitante afetou a estrutura do complexo oxo-hidroxo de Nb<sup>5+</sup>, o que acarretou em variações na composição do produto final de síntese.<sup>86</sup>

Dadas as condições especiais impostas por tratamentos hidrotérmicos, diversos precursores são passíveis de serem utilizados nesta via de síntese para fornecer o metal formador do óxido. Luo e colaboradores<sup>87</sup> demonstraram a síntese de nanobastões de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a partir do tratamento hidrotérmico do nióbio metálico em água a 200 °C por 30 dias, obtendo nanobastões com alta cristalinidade, diâmetro de aproximadamente 50 nm e comprimento de até vários micrômetros.<sup>87</sup> Este mesmo grupo de pesquisa mais tarde sintetizou nanopartículas Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> via tratamento hidrotérmico utilizando NbO<sub>2</sub>

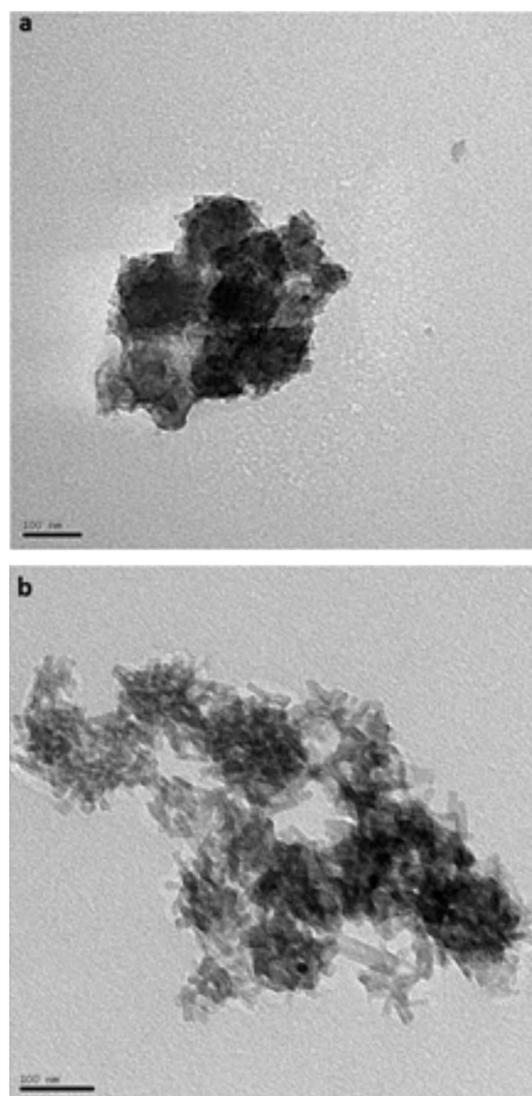
como precursor. Demonstrando a versatilidade desta rota, os diferentes tempos de tratamento conduziram a materiais com diferentes morfologias, como nanofolhas e nanobastonetes.<sup>88</sup>

Uma forma interessante de se modificar a estrutura e as propriedades de materiais sintetizados é a utilização conjunta das diversas metodologias de síntese. Um exemplo é o trabalho de Ayudhya e colaboradores,<sup>89</sup> que obtiveram um precipitado de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo método *sol-gel* clássico e aplicaram o processamento hidrotérmico na presença de um surfactante para modificar as amostras obtidas. Foi observado que o tratamento hidrotérmico causou um aumento da área superficial dos materiais de 78 para 151  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e ainda que a presença de íons  $\text{Cl}^-$  no surfactante causou mudanças estruturais no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .<sup>89</sup> Tais modificações estruturais ocasionadas por substâncias provenientes dos reagentes precursores e presentes no meio de reação nem sempre são desejáveis ou controláveis. Daí surge a necessidade de estudos envolvendo métodos de síntese limpos, com a utilização de precursores que não liberem contra-íons no meio reacional.

O método de oxidação por peróxido, considerado um método de síntese limpo, consiste na formação de um complexo metálico solúvel e estável pela adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a um precursor do metal de interesse, podendo ser precipitado/cristalizado sob condições hidrotérmicas. Por este método, Leite e colaboradores<sup>90</sup> sintetizaram nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com o tratamento hidrotérmico de uma solução do complexo precursor. Variações na temperatura de tratamento ocasionaram variações morfológicas devido às diferentes condições impostas, que levaram a diferentes mecanismos de crescimento do óxido.<sup>90</sup> Em um trabalho recente, Lopes e colaboradores,<sup>91</sup> utilizando esta mesma metodologia de síntese, estudaram a influência das variáveis tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico nas propriedades finais dos materiais. Foram obtidas nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na fase cristalina T com diferentes morfologias (esférica ou nanobastonetes, como ilustrado na Figura 1) e tamanho médio variando entre 30 e 40 nm. Estes materiais apresentaram área superficial específica na faixa de 130 a 200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , dependendo das condições hidrotérmicas aplicadas. A variação morfológica encontrada também foi atribuída aos diferentes mecanismos de crescimento dependentes das condições de tratamento.<sup>91</sup>

Sínteses em sistemas hidrotérmicos também têm se mostrado adequadas para a obtenção de filmes finos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a partir de folhas do metal Nb. Wen e colaboradores<sup>92</sup> obtiveram o filme ao imergir uma folha fina de nióbio metálico em uma solução aquosa de fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), tratando hidrotérmicamente a 150 °C por 48 h. Arranjos de nanobastões ou cones cresceram na superfície da folha de nióbio metálico, com diâmetro dos nanobastões variando de 50 a 100 nm e comprimentos de até 1  $\mu\text{m}$ , dependendo da concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$  utilizada.<sup>92</sup> Fang e colaboradores<sup>93</sup> utilizaram o mesmo princípio utilizado por Wen, no entanto neste caso a folha de Nb metálico foi imersa em uma solução de KOH, com tratamento hidrotérmico a 170 °C por 16 h. Em uma primeira etapa foi formado um pó branco sobre a folha que foi identificado como  $\text{KNbO}_3$ . Este filme formado foi então imerso em uma solução de  $\text{HNO}_3$  para que ocorresse a troca dos íons  $\text{K}^+$  por  $\text{H}^+$ , sendo o material resultante posteriormente calcinado a 650 °C. Desta forma, foi obtido um filme de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na fase monoclinica, com arranjos de nanofitas com comprimentos variando de 2 a 10  $\mu\text{m}$ , largura variando de 100 a 500 nm e espessura na faixa de 70 nm.<sup>93</sup>

Li e colaboradores<sup>94</sup> sintetizaram compósitos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ @C (estrutura “*core-shell*” de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e carbono respectivamente) por uma única etapa de síntese hidrotérmica, que consistia na adição do precursor amoniacal de nióbio à sacarose (fonte de C) em meio ácido com tratamento hidrotérmico a 180 °C por 12 h e posterior calcinação a 550 °C por 6h. A caracterização estrutural da amostra revelou a formação de um nanocompósito com estrutura *core-shell* de morfologia esférica e monodisperso, possuindo uma fina camada



**Figura 1.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com diferentes morfologias a) esférica e b) nanobastonetes obtidas em diferentes condições hidrotérmicas a partir do método de oxidação por peróxido

de carbono (2 a 3 nm) recobrendo homogeneamente os nanocristais de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na fase cristalina TT, que apresentaram diâmetro médio na faixa de 25 nm.<sup>94</sup>

Um caso especial do método hidrotérmico é o método solvotérmico, em que a diferença básica consiste na utilização de um solvente orgânico ao invés da água. Pinna e colaboradores<sup>95</sup> sintetizaram nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pelo método solvotérmico por meio da adição de óxido de nióbio em álcool benzílico com tratamento a 220 °C por 96 h e obtiveram a fase cristalina T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com nanopartículas de morfologia de plaquetas quadradas com os lados variando de 50 a 80 nm e espessura de 10 a 25 nm.<sup>95</sup> Hu e colaboradores<sup>96</sup> sintetizaram nanocompósitos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ @ $\text{NbS}_2$  com estrutura *core-shell* numa síntese em duas etapas. Na primeira etapa o precursor  $\text{NbCl}_5$  foi adicionado a uma mistura de etanol e ciclohexanol com tempo de tratamento solvotérmico variando de 8 a 90 h e temperatura variando de 200 a 240 °C, e obtiveram nanobastonetes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na fase cristalina T com comprimento de 1  $\mu\text{m}$  e diâmetro variando de 50 a 80 nm. Na etapa subsequente os nanobastonetes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram submetidos a uma reação com  $\text{H}_2\text{S}$  a 600 °C para formar o “*shell*” de  $\text{NbS}_2$ .<sup>96</sup>

Uma classe importante de óxidos de nióbio é a dos niobatos, na qual o óxido é um ânion equilibrado por um cátion metálico da família

dos metais alcalinos (Li, Na e K). A síntese dos niobatos pelo método hidrotérmico tem sido largamente estudada. O KNbO<sub>3</sub> foi sintetizado via método hidrotérmico pela primeira vez em 1998, em que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial foi adicionado a uma solução com diferentes concentrações de KOH e tratado hidrotérmicamente a 200 °C por 2 h. O KNbO<sub>3</sub> foi formado somente quando utilizadas concentrações de KOH acima de 6 mol L<sup>-1</sup>, e a fase cristalina obtida foi a ortorrômbica. Obteve-se materiais com morfologias anisotrópicas e tamanhos variando de 1 a 4 µm.<sup>97</sup> Nanofios de KNbO<sub>3</sub> com diâmetro de 60 nm e comprimento até 100 vezes maior do que o diâmetro foram obtidos por meio de um ajuste fino das concentrações de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KOH e H<sub>2</sub>O, em estudo de diagrama de fase ternário com estas três variáveis, e também o tempo e a temperatura de tratamento hidrotérmico. Desse estudo foi possível determinar uma condição ótima para a obtenção do material na morfologia requerida de nanofios.<sup>98</sup> Suchanek<sup>99</sup> sintetizou filmes de KNbO<sub>3</sub> depositados em SrTiO<sub>3</sub> (100) e LiTaO<sub>3</sub> (001) via epitaxia hidrotérmica, em temperaturas variando de 180 a 210 °C. O KNbO<sub>3</sub> foi obtido na fase cristalina ortorrômbica, uniformemente distribuído na superfície do substrato. A espessura do filme variou de 45 nm a 1,28 µm dependendo da concentração de KOH. Foi possível obter também, dependendo da concentração de KOH, KNbO<sub>3</sub> na fase ortorrômbica com uma única orientação cristalográfica (011).<sup>99</sup>

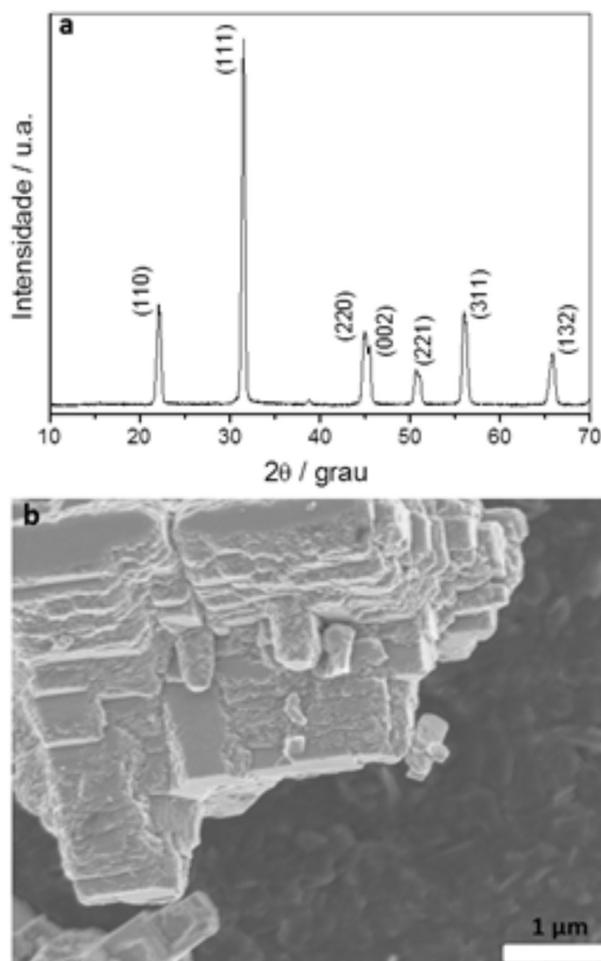
O KNbO<sub>3</sub> também foi obtido na morfologia de “nanotorres”, sem a adição de *templates* ou surfactantes, em uma única fase ortorrômbica, como pode ser verificado pelo difratograma de raios X na Figura 2a. O material foi sintetizado pelo método hidrotérmico, no qual o precursor de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) foi disperso em uma solução básica de KOH (7 mol L<sup>-1</sup>) e tratado hidrotérmicamente a 200 °C por 12 h. A morfologia obtida, típica desta classe de materiais, pode ser verificada na imagem de microscopia eletrônica de varredura (Figura 2b).

### APLICAÇÃO DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A estrutura eletrônica de um semicondutor é caracterizada por bandas de valência (BV) preenchidas e bandas de condução (BC) vazias, tal que a diferença de energia entre estas bandas (estados energéticos) é chamada de banda proibida (em inglês “*band gap*”), na qual não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Quando um fóton com energia igual ou superior a energia do *band gap* incide sobre a superfície de um semicondutor, ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com a geração concomitante de um buraco (h<sup>+</sup>) na banda de valência.<sup>100,101</sup>

Em 1972, Fujishima e Honda<sup>102</sup> observaram, em um trabalho pioneiro, que uma suspensão de TiO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O, quando irradiada em uma célula eletroquímica, promovia a sua oxidação, gerando H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Desde então muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e, posteriormente, de compostos orgânicos, promovida por semicondutores, especialmente aqueles em escala nanométrica, devido à sua elevada área superficial específica.

Em linhas gerais, a degradação de contaminantes orgânicos por fotocatalise heterogênea se baseia na formação de radicais com alto poder oxidante, catalisado por um semicondutor irradiado, tais como ·OH e O<sub>2</sub><sup>-</sup>, capazes de promover a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos.<sup>8,103</sup> Diversos semicondutores tem sido estudados quanto às suas aplicações como fotocatalisadores heterogêneos na degradação de contaminantes orgânicos.<sup>104</sup> O TiO<sub>2</sub>, especialmente na fase anatásio, é o semicondutor que tem apresentado os melhores resultados devido às suas características físicas e químicas,



**Figura 2.** a) Difratograma de raios X e b) microscopia eletrônica de varredura para amostra de KNbO<sub>3</sub> obtida em método hidrotérmico sem adição de surfactantes ou templates.

que incluem elevada área superficial específica,<sup>105</sup> fotoestabilidade e baixa toxicidade, dentre outros fatores.<sup>7,106</sup> Entretanto, alguns outros semicondutores como, por exemplo, o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), apresentam propriedades semelhantes.<sup>11,91</sup> O diagrama apresentado na Figura 3 mostra os valores de energia de banda proibida e os potenciais redox das bandas de valência e condução para os semicondutores TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> e o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.<sup>107</sup> A proximidade nos valores relativos de energia das bandas de valência e condução entre TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um importante ponto na possibilidade de utilização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em fotocatalise heterogênea. Isto indica que este óxido é capaz de promover as reações de oxirredução pertinentes ao processo fotocatalítico, apesar deste não ser o único parâmetro a ser levado em consideração para a seleção de um fotocatalisador.

A possibilidade de utilização de um determinado semicondutor em processos fotocatalíticos está relacionada também ao tempo de vida das cargas fotogeradas. A rápida recombinação possui efeito deletério uma vez que impede que estas cargas atinjam a superfície do sólido e promovam as reações de oxirredução necessárias.<sup>108</sup> A captura de elétrons fotoexcitados na banda de condução por compostos passíveis de redução é um importante mecanismo de diminuição da taxa de recombinação. A principal reação desta etapa é a redução do O<sub>2</sub>, entretanto, esta só ocorre quando o potencial de redução da banda de condução do semicondutor é suficientemente negativo para reduzir oxigênio molecular presente no sistema reacional (O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> = -0,33 V vs EPH).<sup>109,110</sup> A relativa baixa fotoatividade de óxidos semicondutores como o SnO<sub>2</sub> que, a priori, poderia ser utilizado como

fotocatalisador, deve-se ao fato de que a banda de condução do  $\text{SnO}_2$  contendo o elétron fotoexcitado não possui potencial de redução suficiente para reduzir o oxigênio molecular,<sup>108</sup> como pode ser verificado na Figura 3. Todavia, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , assim como o  $\text{TiO}_2$ , possuem valor de potencial de redução suficiente para transferir elétrons de sua banda de condução para o oxigênio molecular (Figura 3), e assim reduzir a velocidade de recombinação das cargas e aumentar a eficiência do processo fotocatalítico.

O processo de fotodegradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea pode ocorrer por dois principais mecanismos: oxidação direta ou indireta.<sup>104</sup> O mecanismo de oxidação direta ocorre quando, em uma etapa inicial, o contaminante é adsorvido no semicondutor e ocorre a oxidação deste diretamente pelo buraco na banda de valência do semicondutor. No mecanismo de oxidação indireta, após o par elétron/buraco ser formado, o buraco migra para a superfície do semicondutor oxidando grupos superficiais, como as hidroxilas ligadas ao metal (M-OH), água adsorvida e outros, formando radicais livres. As espécies radicalares comumente formadas são  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  e  $\text{O}_2\cdot^-$  que, ao migrarem para a solução, são capazes de oxidar os contaminantes orgânicos.<sup>91</sup> Independente do mecanismo de degradação do poluente orgânico, os buracos na banda de valência do semicondutor devem possuir um potencial de redução adequado para que ocorra a oxidação das espécies, sejam elas o próprio poluente ou as outras espécies mais comuns, como grupos hidroxila ou água ligadas à superfície do sólido. Como pode ser observado na Figura 3, a banda de valência do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contendo buraco possui potencial de redução suficiente para oxidar as espécies e gerar os radicais hidroxila ( $\text{OH}_{\text{ads}}/\text{OH}_{\text{ads}} = 1,6 \text{ V vs ENH}$ ),<sup>110</sup> e para oxidar vários poluentes orgânicos diretamente, possuindo, portanto, as características básicas que um semicondutor necessita para ser aplicado em fotocatalise heterogênea.

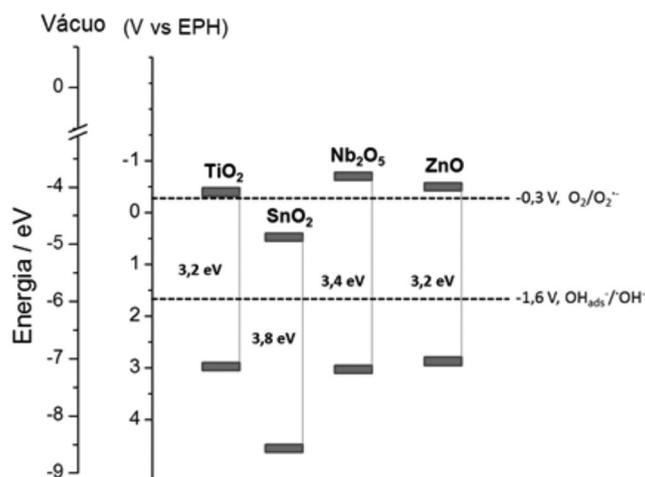


Figura 3. Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) das bandas de valência e condução de vários semicondutores

Vários trabalhos têm sido dedicados unicamente ao aprimoramento da atividade fotocatalítica pelo estudo das variáveis do processo, como pH e concentração das espécies envolvidas, e não por meio de modificações estruturais no material. É importante salientar a necessidade de utilização de materiais de referência durante os ensaios de fotocatalise para comparação e avaliação da efetividade de um semicondutor em um determinado experimento, uma vez que não há uma padronização das variáveis que influenciam no processo, como por exemplo, a temperatura, a intensidade luminosa e o tipo de radiação. Usualmente, utiliza-se o  $\text{TiO}_2$  contendo uma mistura de polimorfos anatásio e rutilo como referência ( $\text{TiO}_2$  P-25), entretanto, outros materiais podem ser utilizados de acordo com a conveniência do experimento.

Prado e colaboradores<sup>11</sup> realizaram testes de fotodegradação do corante índigo-carmin, com concentração inicial de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , sob radiação UV (lâmpada de vapor de mercúrio – 125 W), para verificar a atividade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial sem algum tipo de tratamento. Foi estudada a concentração do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , entre 0 e  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , e também o efeito do pH, entre 1 e 8, e força iônica, variando-se a concentração de NaCl entre 0 e  $9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , nos testes fotocatalíticos. Os autores observaram que o aumento na concentração do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  causou um aumento na atividade fotocatalítica até um determinado limite de concentração em torno de  $0,7 \text{ g L}^{-1}$ . Acima desta concentração a fotoatividade manteve-se constante, provavelmente por conta de saturação de sítios ativos no sistema. No estudo sobre a influência da força iônica, inicialmente, a adição de NaCl até uma concentração de  $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  induziu melhora na fotoatividade do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , pois causou uma estabilização coloidal das partículas dispersas. No entanto, após um determinado ponto, o aumento da concentração de NaCl desestabilizou a dispersão coloidal, ocorrendo a sedimentação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e diminuição da fotoatividade. Já o estudo da influência do pH demonstrou que a maior atividade foi encontrada em pH menor que 3. Nesta condição o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta carga superficial positiva, o que aumenta a interação deste com o corante estudado, que é aniônico. Por fim, utilizando as condições ótimas do processo, com 90 minutos de irradiação UV, houve 100% de degradação do corante índigo carmin pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .<sup>11</sup>

A oxidação fotocatalítica seletiva de aminas a iminas utilizando-se o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na presença de  $\text{O}_2$  foi descrita por Furukawa e colaboradores<sup>111</sup> como uma alternativa “verde” à utilização de agentes oxidantes e de catalisadores caros a base de rutênio e ouro. Neste trabalho foi utilizado o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  comercial, que apresentou maior atividade fotocatalítica e seletividade que outros semicondutores tradicionais como o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{WO}_3$  e o  $\text{ZnO}$  na transformação da benzilamina em N-benzilidenobenzilamina. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi também eficaz na conversão de diversas outras aminas em respectivas iminas na presença de  $\text{O}_2$  a pressão atmosférica. Além disso, a reutilização do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sem algum pré-tratamento foi possível sem perda de atividade e de seletividade.<sup>111</sup> Este mesmo grupo de pesquisa tem adotado estratégias de aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na foto-oxidação seletiva de álcoois<sup>112</sup> e hidrocarbonetos.<sup>113</sup> Os autores demonstraram que a impregnação de Cu em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  permitiu a oxidação do 1-pentanol a pentanal, sem a necessidade do uso de solventes e a temperatura ambiente e pressão atmosférica, com seletividade na formação do aldeído respectivo variando de 80 a 99%. O catalisador foi facilmente separado por filtração e reutilizado sem perda de eficiência.<sup>112</sup>

Processos de fotocatalise heterogênea ocorrem prioritariamente na superfície dos sólidos envolvidos. Materiais cerâmicos apresentam propriedades, como as fotocatalíticas, diretamente relacionadas com suas características texturais, principalmente a distribuição e forma dos poros em sua superfície. Um sólido mesoporoso é aquele que possui poros com diâmetro na faixa de 2 a 50 nm, valores estes maiores que os apresentados por materiais microporosos (< 2 nm) e menores do que os apresentados por materiais macroporosos (> 50 nm), de acordo com definição da IUPAC.<sup>114</sup> A metodologia experimental aceita atualmente para determinação da geometria dos poros em sólidos é o estudo das isotermas de adsorção-desorção, no qual se relaciona a histerese, *i.e.* diferença no caminho da curva no gráfico de adsorção-desorção com a forma, volume e distribuição dos poros.<sup>115</sup> Neste sentido, semicondutores com estruturas mesoporosas têm atraído atenção para aplicações em fotocatalise heterogênea devido às suas propriedades texturais, principalmente a elevada área superficial específica, característica requerida para aplicações em regime heterogêneo. Ademais, a porosidade do material aplicado em processos fotocatalíticos é importante, uma vez que, caso o substrato a ser degradado apresente um tamanho de molécula maior do que

o diâmetro dos poros, esta área interna não poderá ser acessada por este e, portanto, poderá se tornar inativa. Por outro lado, desde que devidamente controlado os tamanhos dos poros de uma determinada estrutura, esta pode agir de forma seletiva em função do tamanho das moléculas que podem acessar tais poros.

As propriedades físico-químicas e a atividade fotocatalítica de nanopartículas mesoporosas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas em função da temperatura de tratamento térmico foi estudada por Sreethawong e colaboradores.<sup>116</sup> As partículas foram sintetizadas via método *sol-gel* modificado, empregando-se surfactantes para o direcionamento dos poros e diferentes temperaturas de calcinação do gel seco, entre 500 e 700 °C. Os autores observaram que a temperatura de calcinação foi determinante nas propriedades texturais dos materiais e na sua atividade fotocatalítica, avaliada em processos de produção de H<sub>2</sub>. Os melhores resultados foram obtidos com a calcinação a 550 °C, esta condição combinou um grau de cristalinidade, volume total de poro e área superficial específica ótima. Este material exibiu atividade fotocatalítica comparável à do TiO<sub>2</sub> P-25, utilizado como referência.<sup>116</sup>

Chen e colaboradores<sup>117</sup> também focaram estudos no preparo de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com estrutura mesoporosa e em suas propriedades fotocatalíticas aplicadas à produção de H<sub>2</sub>. As amostras sintetizadas em menores temperaturas apresentaram maior quantidade de defeitos e, segundo os autores, deveriam apresentar os piores resultados de fotoatividade, visto que defeitos cristalinos em um fotocatalisador agem como centros de recombinação de elétrons e buracos. No entanto, as amostras sintetizadas em menores temperaturas apresentaram uma alta área superficial, fato este que compensou a maior taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Por consequência, estas amostras apresentaram fotoatividade até 20 vezes maior do que aquela apresentada pelo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> micrométrico comercial, demonstrando a importância da área superficial específica em processos fotocatalíticos heterogêneos.<sup>117</sup>

A manipulação de nanopartículas (*building blocks*) para a construção de nanoestruturas é uma alternativa promissora para diversas aplicações e, dentre elas, nanoesferas ocas são estruturas interessantes para a aplicação em fotocatalise, uma vez que podem apresentar mesoporos e alta área superficial. Li e colaboradores<sup>118</sup> desenvolveram um método de síntese de nanoesferas de T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com diâmetro médio de 300 nm sem utilização de *templates*. A síntese desses materiais foi realizada por meio do tratamento hidrotérmico de misturas de oxalatos de nióbio e NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O e a formação das esferas ocas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorreu via mecanismo de maturação de Ostwald. A caracterização estrutural dos materiais revelou que essas esferas eram constituídas de nanopartículas em estruturas de bastonetes com diâmetros entre 5 e 10 nm. Os padrões de difração de raios X e as micrografias das amostras calcinadas de 200 a 800 °C demonstraram a alta estabilidade térmica dos materiais sintetizados, uma vez que não foram observadas mudanças de fase e morfologia. A atividade desses materiais foi avaliada em processos de evolução fotocatalítica de H<sub>2</sub> e observou-se que todas as estruturas apresentaram maior atividade fotocatalítica que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial.<sup>118</sup>

Li e colaboradores<sup>119</sup> sintetizaram esferas ocas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizando nanoesferas pré-sintetizadas de poli(estireno-co-acrilamida) (PSAM) como *template*. A síntese consistiu na condensação controlada do Nb(OEt)<sub>5</sub> sobre a superfície das nanoesferas poliméricas para a formação de estruturas híbridas orgânica-inorgânica. Esferas ocas cristalinas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fase TT e nanobastonetes na fase T foram obtidos após a calcinação das esferas híbridas entre 400 e 700 °C. Os testes fotocatalíticos desses materiais na fotodegradação do corante índigo-carmim revelaram que ambas as estruturas obtidas após calcinação apresentaram maior atividade fotocatalítica que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial.<sup>119</sup>

O desempenho fotocatalítico de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em função da sua morfologia foi estudado por Zhao e colaboradores,<sup>120</sup>

que sintetizaram nanoesferas e nanobastonetes deste material e avaliaram as suas atividades na fotodegradação do azul de metileno. Eles observaram que os nanobastonetes apresentaram maior fotoatividade que as nanoesferas. Os autores relacionaram este efeito ao crescimento preferencial que ocorreu nos nanobastonetes com exposição do plano cristalino (100) e verificaram que a exposição desse plano resultou em maior quantidade de sítios ácidos de Lewis. Além disso, avaliaram o mecanismo de fotodegradação, entre direto e indireto, comparando os nanobastonetes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com nanoplaças de ZnO, que apresenta comportamento típico de fotodegradação indireta. Para isto, adicionaram DMSO, um sequestrador de radicais hidroxila, e concluíram que os nanobastonetes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoviam a fotodegradação direta do corante, uma vez que a sua atividade não foi inibida pelo sequestrador de radicais.<sup>120</sup>

Lopes e colaboradores<sup>91</sup> estudaram a atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com morfologia esférica e de nanobastonetes na fotodegradação do corante rodamina B e do pesticida atrazina, não sendo observadas diferenças significativas na atividade fotocatalítica em função da morfologia. No entanto, o grau de cristalinidade e de hidroxilação superficial das amostras foi determinante na fotoatividade. Os autores avaliaram também os mecanismos de fotodegradação por medidas da taxa de formação de radicais hidroxila, e observaram que o mecanismo de fotodegradação indireta foi o principal para ambas as morfologias.<sup>91</sup>

### Estratégias em fotocatalise

Um dos principais interesses e vantagens da catálise heterogênea frente à homogênea é a possibilidade de separação do catalisador ao final do processo catalítico e a sua reutilização por vários ciclos sem perda de eficiência. No entanto, materiais nanoestruturados na forma de pós dispersos em solução, apesar de apresentarem os melhores resultados, podem formar suspensões coloidais que apresentam uma alta estabilidade em meio aquoso, o que resulta em uma difícil separação ao final do processo.<sup>121</sup> Dessa forma, estratégias de imobilização dos semicondutores em substratos tornam-se importantes devido a facilidade de recuperação do material após o processo. Diversos autores têm proposto a imobilização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pela formação de filmes finos. Foram relatadas deposições do gel precursor por *spin-coating*<sup>122</sup> e *dip-coating*<sup>123,124</sup> sobre diversos suportes tais como: óxido de estanho dopado com índio (ITO)<sup>125,126</sup> ou com flúor (FTO),<sup>127</sup> placa de vidro,<sup>128</sup> dentre outros.<sup>129</sup> Apesar de os trabalhos citados estudarem aplicações em áreas diferentes, estes demonstram a possibilidade da obtenção de filmes finos à base de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com potencial aplicação em fotocatalise heterogênea.

Outro tipo de material que pode ser facilmente recuperado após o processo catalítico e que, no entanto são pouco estudados, são semicondutores associados a nanofibras, formando assim compósitos. Nanofibras podem ser associadas a materiais óxidos por meio do método de eletrofiação.<sup>130,131</sup> Qi e colaboradores<sup>132</sup> estudaram a síntese de nanofibras de polivinilpirrolidina associado ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As fases TT e T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram obtidas pela calcinação a 500 e 700 °C, respectivamente. O compósito na fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou diâmetro de 339 nm e área superficial específica de 39,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto a amostra na fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou diâmetro de 498 nm e área superficial específica de 4,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Foi observado um aumento no diâmetro das nanofibras e uma diminuição na área superficial com o aumento da temperatura de calcinação. Foram realizados ensaios de fotodegradação do corante alaranjado de metila sob radiação UV com os materiais obtidos, e os compósitos nas fases TT e T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> degradaram 62% e 37% do corante após 3 h de teste, respectivamente. Os autores atribuíram a maior atividade do compósito na fase TT à sua maior área superficial (cerca de 8 vezes maior). Já o compósito

na fase T pode ter apresentando menor atividade devido ao seu maior diâmetro e, portanto, maior taxa de recombinação do par elétron buraco, uma vez que estas cargas deveriam se deslocar por um maior volume até atingir a superfície do material.<sup>132</sup> Viswanathamurthi e colaboradores,<sup>133</sup> utilizando o mesmo método citado acima, sintetizaram Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> associado ao acetato de polivinila. Foi observado que, quanto maior a proporção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no compósito, maior foi o diâmetro da nanofibra, variando de 500 nm a 1 µm. A temperatura de calcinação também influenciou na morfologia e na fase cristalina do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido.<sup>133</sup>

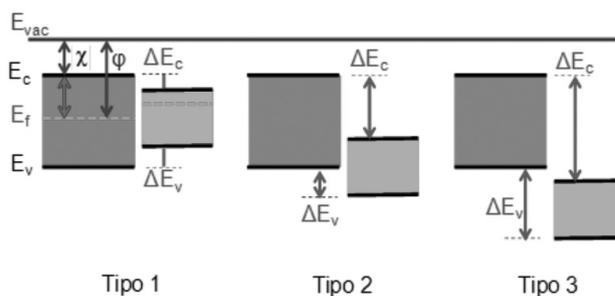
Prado e colaboradores<sup>134</sup> prepararam compósitos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com acetato de celulose em diferentes proporções pelo método hidrotérmico. O mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva das amostras demonstrou que as partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram uniformemente distribuídas na matriz. Foi verificada a presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis para as amostras, sendo que o caráter ácido foi aumentado com o aumento da quantidade de nióbio no compósito. A atividade fotocatalítica das amostras foi estudada via fotodegradação do corante índigo-carmin sob radiação UV. Os autores demonstraram que, quanto maior a proporção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, maior foi a atividade do compósito resultante. Foi estudada ainda a reciclagem destes compósitos, e observou-se que em uma segunda aplicação, a atividade foi diminuída para 45% daquela encontrada no primeiro teste. Por outro lado, após o segundo teste, essa atividade manteve-se constante após nove ciclos. A diminuição na atividade após o primeiro teste foi relacionada à lixiviação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da superfície da matriz.<sup>134</sup>

Apesar dos variados exemplos de aplicação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em processos fotocatalíticos, o fato deste ser ativado apenas com luz na região UV do espectro eletromagnético é ainda um limitante para sua utilização, já que esta radiação representa menos de 5% da energia proveniente da luz solar que chega à superfície da Terra.<sup>135</sup> O deslocamento da banda de absorção para região de menores energias é uma forma de se contornar este problema e pode ser conseguido através da dopagem do óxido com elementos não metálicos que possuam menor eletronegatividade do que o oxigênio, como enxofre, nitrogênio e carbono.<sup>105,135</sup> Dopagem do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com carbono mostrou-se efetiva para a degradação do corante rodamina B e também para geração de H<sub>2</sub> pela oxidação da água, ambos sob radiação visível. A fotoatividade sob radiação visível para as amostras dopadas com carbono foi 39 vezes maior do que para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial.<sup>136</sup> A dopagem do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com nitrogênio também mostrou-se efetiva para promover o deslocamento do *band gap* para regiões de menores energias: quanto maior a proporção de N utilizado na dopagem, maior foi a atividade do material resultante na degradação do corante sob radiação visível.<sup>137</sup>

Outra forma de aplicação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na degradação de poluentes orgânicos sob radiação visível é pelo mecanismo de fotosensitização. Este mecanismo ocorre quando uma molécula que possui absorção na região do visível é adsorvida na superfície de um semicondutor e é excitada do seu estado fundamental (*homo*) para o estado excitado (*lumo*).<sup>100</sup> A molécula no estado excitado pode, espontaneamente, injetar um elétron excitado na banda de condução do semicondutor, oxidando-se, sendo esta a primeira etapa da sua degradação. Recentemente, Lopes e colaboradores<sup>91</sup> verificaram a eficiência de degradação da rodamina B utilizando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo mecanismo de fotosensitização. A amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida apresentou um *band gap* medido experimentalmente de 3,1 eV, sendo, portanto, inativa sob radiação visível, o que se confirma pela sua inabilidade em degradar o pesticida atrazina, que não absorve radiação na região visível e, portanto, não é passível de fotosensitização. No entanto, ao se realizar os testes nas mesmas condições com o corante rodamina B, foi observada a sua degradação em até 40% após 4 h de irradiação visível. Este fato indica que a fotosensitização desempenhou um papel fundamental na fotodegradação do corante. Quando irradiada pela luz visível, a

rodamina B (0,95 V vs EPH) é excitada para rodamina B\* (-1,42 V vs EPH).<sup>138</sup> No estado excitado, o elétron pode espontaneamente ser transferido para banda de condução do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (-0,9 V vs EPH). Ainda, este elétron na banda de condução do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode espontaneamente reduzir o O<sub>2</sub> em O<sub>2</sub><sup>-</sup> (-0,33 V vs EPH).<sup>91</sup>

Outro fator limitante na aplicação de semicondutores em fotocatalise consiste na elevada taxa de recombinação dos pares elétron-buraco gerados após a excitação. Uma possibilidade para se contornar este problema é o acoplamento e a formação da interface semiconductor/semicondutor<sup>139</sup> ou semiconductor/metálico,<sup>140</sup> formando assim heteroestruturas, tal que a junção entre os materiais é denominada heterojunção. As heteroestruturas são classificadas em três diferentes tipos, dependendo da relação entre as bandas de energia dos materiais que a compõem. As possibilidades são mostradas na Figura 4.<sup>141</sup>



**Figura 4.** Diferentes tipos de heterojunções entre semicondutores. Na figura,  $E_{vac}$  representa o ponto referencial de energia (vácuo);  $E_c$  é a energia da BC;  $E_v$  é a energia da BV;  $E_f$  é a energia de Fermi;  $\phi$  é a função trabalho e  $\chi$  é a eletroafinidade

Cada tipo de heteroestrutura é mais adequada para específicas aplicações, dependendo das propriedades eletrônicas resultantes da criação de uma definida interface entre os materiais. A adequabilidade de uma determinada heteroestrutura em um processo está diretamente relacionada com a migração de cargas que ocorre na interface de conexão entre os dois materiais. Esta migração de carga se dá por conta da diferença dos potenciais químicos dos elétrons na estrutura cristalina, representados pelo nível de Fermi.<sup>139</sup> O sentido do movimento das cargas é regido pela função trabalho de cada material e ocorrerá até se estabelecer o equilíbrio termodinâmico requerido. Em termos de aplicação em fotocatalise, a heterojunção adequada é a do tipo 2. Dada a relação entre as bandas dos semicondutores, e, principalmente, seus níveis de Fermi, há a migração das cargas fotogeradas em direções opostas, o que previne sua recombinação. Neste sentido, um semicondutor com posições de banda adequadas atuaria como o O<sub>2</sub> (capturando elétrons) em um sistema fotocatalítico.<sup>141</sup>

Xing e colaboradores<sup>142</sup> sintetizaram heteroestruturas entre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> pelo método de síntese convencional de estado sólido em diferentes temperaturas de calcinação e diferentes proporções entre os óxidos. A atividade fotocatalítica dessas amostras foi examinada pela degradação do corante alaranjado de metila sob radiação UV. Foi verificado que todas as amostras de fases mistas apresentaram uma maior atividade quando comparado as fases isoladas (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). A amostra que apresentou melhor resultado foi a que continha 30% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo que esta apresentou ainda atividade mais elevada do que o TiO<sub>2</sub> na fase anatásio (utilizado como referência em ensaios fotocatalíticos). Os autores associaram esta melhora nas propriedades fotocatalíticas à formação de heteroestrutura do tipo 2 e propuseram, ainda, um modelo de transferência de cargas entre os semicondutores. Concluíram que os elétrons fotogerados na banda de condução do SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> eram transferidos para a banda de condução do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e, conseqüentemente, os buracos gerados na banda de valência

do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> migravam para banda de valência do SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, aumentando assim o tempo de vida do par elétron/buraco e, conseqüentemente, melhorando atividade fotocatalítica das heteroestruturas.<sup>142</sup>

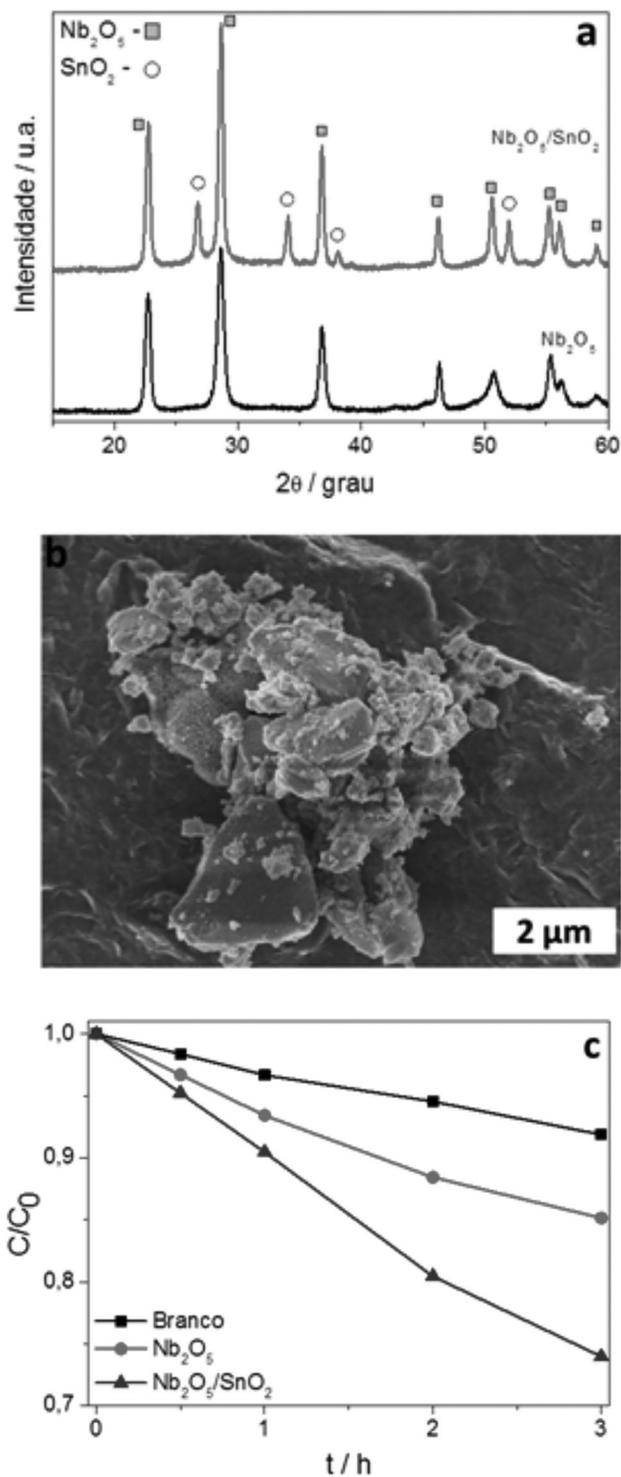
Compósitos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com outros semicondutores óxidos como, TiO<sub>2</sub>,<sup>143</sup> WO<sub>3</sub>,<sup>144</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>145</sup> e ZnO<sup>146</sup> têm sido proposto por diversos métodos de síntese. Apesar de nenhum desses trabalhos estudar as propriedades fotocatalíticas das heteroestruturas, esses compósitos podem apresentar propriedades interessantes. Pela observação das posições relativas das bandas de valência e condução dos semicondutores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnO<sub>2</sub> (Figura 3), pode ser verificado que, teoricamente, a junção entre esses dois semicondutores hipoteticamente formaria uma heteroestrutura do tipo 2. Partindo-se desta hipótese, foi proposta a formação de heteroestruturas entre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SnO<sub>2</sub>, na razão molar 1:1 pelo método *sol-gel* com calcinação a 500 °C. Para comparação das propriedades fotocatalíticas o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro foi obtido nas mesmas condições da heteroestrutura. Os materiais foram obtidos na fase cristalina T para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e rutilo para o SnO<sub>2</sub>, como pode ser verificado pelos difratogramas de raios X das amostras apresentados na Figura 5a. A imagem de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5b) demonstrou um material com aglomerados de partículas de diferentes tamanhos e morfologia anisotrópica. A anisotropia da amostra pode estar relacionada à presença dos dois diferentes semicondutores, já que terão diferentes mecanismos de cristalização. Para avaliar e comparar as propriedades fotocatalíticas da heteroestrutura com a fase pura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foram realizados ensaios de fotodegradação do corante azul de metileno sob radiação UV, e foi verificado que a heteroestrutura apresentou o dobro da porcentagem de remoção do corante quando comparado ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro (Figura 5c). O branco do experimento é a avaliação da degradação do azul de metileno sem a presença de fotocatalisador. A maior atividade da heteroestrutura pode ser relacionada ao aumento no tempo de vida do par elétron buraco pela formação de uma heterojunção do tipo 2, confirmando assim a hipótese inicial.

## COMENTÁRIOS FINAIS

Diante da contínua necessidade de estudos sobre as propriedades de compostos de nióbio, com o fim de se agregar valor a este e seus compostos, buscou-se neste artigo contextualizar o elemento e seus principais compostos, particularmente os óxidos, no panorama da fotocatalise heterogênea, além de divulgar as potencialidades em aplicações tecnológicas e ambientais. A história da descoberta do elemento e da sua importância econômica e científica foi apresentada e, na seqüência, algumas propriedades de seus principais compostos foram descritas e relacionadas às suas aplicações, enfatizando-se o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o óxido de nióbio mais utilizado como fotocatalisador. Métodos de síntese deste material em escala nanométrica foram apresentados, discutindo-se as propriedades adequadas à aplicação em fotocatalise e como tais podem ser obtidas por meio da manipulação do método de síntese. Alguns exemplos de aplicação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em fotocatalise e suas vantagens, quando comparados a outros semicondutores, foram discutidos em função das rotas sintéticas e morfologias obtidas e dos mecanismos de ação. Os fatores limitantes da utilização desses materiais e algumas estratégias para contorná-los, de modo a se melhorar o desempenho desses materiais por meio da dopagem, formação de filmes ou heteroestruturas foram, por fim, discutidas. Desta forma, esta revisão sumariza o conhecimento sobre este material, fundamentando trabalhos futuros e atuais acerca das suas aplicações tecnológicas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, projeto n° 2011/16546-7), CNPq, CAPES e



**Figura 5.** a) Difratogramas de raios X das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, e da heteroestrutura Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SnO<sub>2</sub>, c) b) curvas de fotodegradação do azul de metileno em função do tempo de exposição sob radiação UV, com as amostras Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro e a heteroestrutura

FINEP pelo suporte financeiro. Também agradecem ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa) UFSCar pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

## REFERÊNCIAS

1. de Lima, J. M. G.; *Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio*, Ministerio de Minas e Energia, 2010.

2. "Critical raw materials for the EU", [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index_en.htm), acessado em abril de 2014
3. "Critical Materials Present Danger to U.S. Manufacturing" [http://www.rand.org/content/dam/rand/pubs/research\\_reports/RR100/RR133/RAND\\_RR133.pdf](http://www.rand.org/content/dam/rand/pubs/research_reports/RR100/RR133/RAND_RR133.pdf), acessado em Abril 2014.
4. Tanabe, K.; *Catal. Today* **1990**, 8, 1.
5. Ziolk, M.; *Catal. Today* **2003**, 78, 47.
6. Tanabe, K.; *Catal. Today* **1993**, 16, 289.
7. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
8. Mourão H. A. J. L.; de Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 2181.
9. Tanaka, T.; Nojima, H.; Yoshida, H.; Nakagowa, H.; Funabiki, T.; Yoshida, S.; *Catal. Today* **1993**, 16, 297.
10. Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1457.
11. Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, 82, 219.
12. Nowak, I.; Ziolk, M.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3603.
13. DeArdo, A. J.; *Int. Mater. Rev.* **2003**, 48, 371.
14. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of Materials*; ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998.
15. <http://www.cbmm.com.br/>, acessado em Abril 2014
16. <http://www.dnmp.gov.br/>, acessado em Fevereiro 2014
17. <http://www.ibram.org.br/>, acessado em Fevereiro 2014
18. Longo, J. M.; Kierkegaard, P.; *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 72.
19. Serra, D. L.; Hwu, S. J.; *Acta Cryst.* **1992**, C48, 733.
20. Chahboun, H.; Groult, D.; Hervieu, M.; Raveau, B.; *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 331.
21. Mal, N. K.; Fujiwara, M.; *Chem. Commun.* **2002**, 22, 2702.
22. Carniti, P.; Gervasini, A.; Biella, S.; Auroux, A.; *Catal. Today* **2006**, 118, 373.
23. Pereira, C. C. M.; de la Cruz, M. H. C.; Lachter, E. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 367.
24. Moreno-Real, L.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Martinez-Lara, M.; Bruque, S.; Gabas, M.; *J. Solid State Chem.* **1998**, 137, 289.
25. da Silva, J. C. G.; Vieira, M. D.; Andrade, W. O.; dos Santos, A. C. B.; *J. Mater. Sci.* **2005**, 40, 4455.
26. Pereira, P. H. F.; da Silva, M. L. C. P.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 7.
27. Oyama, S. T.; *Catal. Today* **1992**, 15, 179.
28. Ma, J.; Wu, M.; Du, Y.; Chen, S.; Jin, W.; Fu, L.; Yang, Q.; Wen, A.; *J. Alloy. Compd.* **2009**, 475, 415.
29. Smith, J. F.; Carlson, O. N.; De Avillez, R. R.; *J. Nucl. Mater.* **1987**, 148, 1.
30. Aleksanyan, A. G.; Dolukhanyan, S. K.; *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2001**, 26, 429.
31. Carmalt, C. J.; Peters, E. S.; Parkin, I. P.; Manning, T. D.; Hector, A. L.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4470.
32. Wang, R.; Zhu, Y.; Qiu, Y.; Leung, C. F.; He, J.; Liu, G.; Lau, T. C.; *Chem. Eng. J.* **2013**, 226, 123.
33. Weibin, Z.; Weidong, W.; Xueming, W.; Xinlu, C.; Dawei, Y.; Changle, S.; Liping, P.; Yuying, W.; Li, B.; *Surf. Interface Anal.* **2013**, 45, 1206.
34. Bolzan, A. A.; Fong, C.; Kennedy, B. J.; Howard, C. J.; *J. Solid State Chem.* **1994**, 113, 9.
35. Jacob, K. T.; Shekhar, C.; Vinay, M.; Waseda, Y.; J.; *Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 4854.
36. Kimura, S.; *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 438.
37. Weissman, J. G.; Ko, E. I.; *Catal. Today* **1990**, 8, 27.
38. Brauer, G. Z.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 1.
39. Schafer, H.; Gruehn, R.; Schulte, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 40.
40. Frevel, L. K.; Rinn, H. N.; *Anal. Chem.* **1955**, 27, 1329.
41. Shafer, M. W.; Roy, R.; *Z. Kristallogr.* **1958**, 110, 241.
42. Waring, J. L.; Roth, R. S.; Parker, H. S.; *Journal of Research of NBS, Section A: Physics and Chemistry* **1973**, 77, 705.
43. Gonçalves M.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 518.
44. Rodrigues, L. A.; da Silva, M. L. C. P.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1206.
45. Cavalcanti, R. M.; Barros, I. C. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, 24, 40.
46. Moon, H. G.; Jang, H. W.; Kim, J. S.; Park, H. H.; Yoon, S. J.; *Sens. Actuators, B* **2011**, 153, 37.
47. Yao, D. D.; Rani, R. A.; O'Mullane, A. P.; Kalantar-Zadeh, K.; Ou, J. Z.; *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 476.
48. Maranhão, S. L. A.; Torresi, R. M.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 284.
49. Florentino, A. O.; Saeki, M. J.; Cartraud, P.; Magnoux, P.; Guisnet, M.; *Quim. Nova* **1997**, 20, 9.
50. Brandão, R. F.; Quirino, R. L.; Mello, V. M.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 954.
51. Cantão, F. O.; Melo, W. C.; Oliveira, L. C. A.; Passos, A. R.; da Silva, A. C.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 528.
52. Carvalho, K. T. G.; Silva, A. C.; Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Magriotis, Z. M.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1373.
53. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guarieiro, A. L. N.; Pereira, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 925.
54. Cardoso, F. P.; Nogueira, A. E.; Patrício, P. S. O.; Oliveira, L. C. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 702.
55. da Silva, C. L. T.; Zotin, J. L.; Camorim, V. L. L.; Faro, A. C.; Rocco, M. L. M.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 157.
56. Aranda, D. A. G.; Goncalves, J. D.; Peres, J. S.; Ramos, A. L. D.; de Melo, C. A. R.; Antunes, O. A. C.; Furtado, N. C.; Taft, C. A.; *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 709.
57. Rocha, L. L. L.; Ramos, A. L. D.; Antoniosi, N. R.; Furtado, N. C.; Taft, C. A.; Aranda, D. A. G.; *Lett. Org. Chem.* **2010**, 7, 571.
58. Silva, F. O.; Viol, L. C. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 1933.
59. Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M.; *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025.
60. de Mendonça, V. R.; Ribeiro, C.; *Appl. Catal., B* **2011**, 105, 298.
61. Mourão, H. A. J. L.; Lopes, O. F.; Malagutti, A. R.; Paris, E. C.; Ribeiro, C.; *Mater. Sci. Semicond. Process.* (2014), doi: 10.1016/j.mssp.2014.01.028
62. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. S.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* **1995**, 18, 171.
63. Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 1926.
64. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C.; *Prog. Solid State Chem.* **1988**, 18, 259.
65. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33.
66. Alquier, C.; Vandendorre, M. T.; Henry, M.; *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 79, 383.
67. Ristic, M.; Popovic, S.; Music, S.; *Mater. Lett.* **2004**, 58, 2658.
68. Buha, J.; Arcon, D.; Niederberger, M.; Djerdj, I.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 15537.
69. Sreethawong, T.; Ngamsinlapasathian, S.; Yoshikawa, S.; *Mater. Lett.* **2012**, 78, 135.
70. Stroppa, D. G.; Giraldi, T. R.; Leite, E. R.; Varela, J. V.; Longo, E.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 1706.
71. Bertolini, M. J.; Zaghete, M. A.; Gimenes, R.; Paiva-Santos, C. O.; Palma-Dibb, R. G.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 813.
72. Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 855.
73. Rosario, A. V.; Pereira, E. C.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, 38, 233.
74. Terezo, A. J.; Pereira, E. C.; *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 4507.
75. Terezo, A. J.; Pereira, E. C.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4351.
76. Weber, I. T.; Longo, E.; Leite, E.; *Mater. Lett.* **2000**, 43, 166.
77. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893.

78. Tagliaferro, G. V.; da Silva, M. L. C. P.; da Silva, G. L. J. P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 250.
79. Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. A.; da Silva, M. L. C. P.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 101.
80. Rezende, C. C.; Neto, J. L.; Silva, A. C.; Lima, V. M.; Pereira, M. C.; Oliveira, L. C. A.; *Catal. Commun.* **2012**, *26*, 209.
81. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guarieiro, A. L. N.; Pereira, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 925.
82. Maschio, L. J.; Pereira, P. H. F.; da Silva, M. L. C. P.; *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 992.
83. Stosic, D.; Bennici, S.; Rakic, V.; Auroux, A.; *Catal. Today* **2012**, *192*, 160.
84. Shi, W.; Song, S.; Zhang, H.; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5714.
85. Felício-Fernandes, G.; Laranjeira, M. C. M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 441.
86. Uekawa, N.; Kudo, T.; Mori, F.; Wu, Y. J.; Kakegawa, K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264*, 378.
87. Luo, H. Y.; Wei, M. D.; Wei, K. M.; *J. Nanomater.* **2009**, *2009*, 1.
88. Luo, H. Y.; Wei, M. D.; Wei, K. M.; *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *120*, 6.
89. Ayudhya, S. K. N.; Sootittantawat, A.; Praserttham, P.; Satayaprasert, C.; *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *110*, 387.
90. Leite, E. R.; Vila, C.; Bettini, J.; Longo, E.; *J. Phys. Chem. C* **2006**, *110*, 18088.
91. Lopes, O. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C.; *Appl. Catal., B* **2014**, *144*, 800.
92. Wen, H.; Liu, Z. F.; Wang, J.; Yang, Q. B.; Li, Y. X.; Yu, J.; *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 10084.
93. Fang, X. S.; Hu, L. F.; Huo, K. F.; Gao, B.; Zhao, L. J.; Liao, M. Y.; Chu, P. K.; Bando, Y.; Golberg, D.; *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3907.
94. Li, G.; Wang, X. L.; Ma, X. M.; *J. Energy Chem.* **2013**, *22*, 357.
95. Pinna, N.; Antonietti, M.; Niederberger, M.; *Colloids Surf., A* **2004**, *250*, 211.
96. Hu, W. B.; Zhao, Y. M.; Liu, Z. L.; Zhu, Y. Q.; *Nanotechnology* **2007**, *18*, 1.
97. Lu, C. H.; Lo, S. Y.; Li, H. C.; *Mater. Lett.* **1998**, *34*, 172.
98. Magrez, A.; Vasco, E.; Seo, J. W.; Dieker, C.; Setter, N.; Forro, L.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 58.
99. Suchanek, W. L.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1083.
100. Henderson, M. A.; *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185.
101. Herrmann, J.; *Catal. Today* **1999**, *53*, 115.
102. Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature* **1972**, *238*, 37.
103. Moravia, W. G.; Lange, L. C.; Amaral, M. C. S.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1370.
104. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
105. Moro, C. C.; Lansarin, M. A.; Bagnara, M.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1560.
106. Nakata, K.; Fujishima, A.; *J. Photochem. Photobiol., C* **2012**, *13*, 169.
107. Xu, Y.; Schoonen, M. A. A.; *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543.
108. Mourão, H. A. J. L.; Avansi, W.; Ribeiro, C.; *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *135*, 524.
109. Subramanian M.; Kannan, A.; *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25*, 1300.
110. Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; Amal, R.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 629.
111. Furukawa, S.; Ohno, Y.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T.; *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1150.
112. Furukawa, S.; Tamura, A.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T.; *Appl. Catal., B* **2011**, *110*, 216.
113. Furukawa, S.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19320.
114. Sing, K. S. W.; *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201.
115. Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Cerâmica* **1993**, *39*, 11.
116. Sreethawong, T.; Ngamsinlapasathian, S.; Lim, S. H.; Yoshikawa, S.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *215*, 322.
117. Chen, X. Y.; Yu, T.; Fan, X. X.; Zhang, H. T.; Li, Z. S.; Ye, J. H.; Zou, Z. G.; *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 8500.
118. Li, L. H.; Deng, J. X.; Yu, R. B.; Chen, J.; Wang, Z.; Xing, X. R.; *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11894.
119. Li, W.; Gao, R.; Chen, M.; Zhou, S. X.; Wu, L. M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *411*, 220.
120. Zhao, Y.; Eley, C.; Hu, J.; Foord, J. S.; Ye, L.; He, H.; Tsang, S. C. E.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3846.
121. Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; *Appl. Catal., A* **2010**, *382*, 284.
122. Ozer, N.; Chen, D. G.; Lampert, C. M.; *Thin Solid Films* **1996**, *277*, 162.
123. Schmitt, M.; Heusing, S.; Aegerter, M. A.; Pawlicka, A.; Avellaneda.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *54*, 9.
124. Avellaneda, C. O.; Aegerter, M. A.; Pawlicka, A.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 365.
125. Guo, P.; Aegerter, M. A.; *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 290.
126. Avellaneda, C. O.; Pawlicka, A.; Aegerter, M. A.; *J. Mat. Sci.* **1998**, *33*, 2181.
127. Kim, J.; Kim, J.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 7335.
128. Ohtani, B.; Iwai, K.; Nishimoto, S.; Inui, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2439.
129. Aronne, A.; Marrena, E.; Califano, V.; Fanelli, E.; Pernice, P.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *43*, 193.
130. Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E.; Paula, G. F.; Picciani, P. H.; Medeiros, E. S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C.; *Polímeros* **2012**, *22*, 170.
131. Costa, R. G. F.; Oliveira, J. E.; Paula, G. F.; Picciani, P. H.; Medeiros, E. S.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C.; *Polímeros* **2012**, *22*, 178.
132. Qi, S. S.; Zuo, R. Z.; Liu, Y.; Wang, Y.; *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 1213.
133. Viswanathamurthi, P.; Bhattarai, N.; Kim, H. Y.; Lee, D. R.; Kim, S. R.; Morris, M. A.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 79.
134. Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; de Souza, J. R.; Torres, J. D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *237*, 115.
135. Soares, G. B.; Bravin, B.; Vaz, C. M. P.; Ribeiro, C.; *Appl. Catal., B* **2011**, *106*, 287.
136. Ge, S. X.; Jia, H. M.; Zhao, H. X.; Zheng, Z.; Zhang, L. Z.; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3052.
137. Wang, X.; Chen, G.; Zhou, C.; Yu, Y.; Wang, G.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *11*, 1742.
138. Pan, L.; Zou, J.; Wang, S.; Huang, Z. F.; Zhang, X.; Wang, L.; *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *268*, 252.
139. de Mendonça, V. R.; Lopes, O. F.; Fregonesi, R. P.; Giraldi, T. R.; Ribeiro, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *298*, 182.
140. Malagutti, A. R.; Mourão, H. A. J. L.; Garbin, J. R.; Ribeiro, C.; *Appl. Catal., B* **2009**, *90*, 205.
141. Jang, J. S.; Kim, H. G.; Lee, J. S.; *Catal. Today* **2012**, *185*, 270.
142. Xing, J.; Shan, Z.; Li, K.; Bian, J.; Lin, X.; Wang, W.; Huang, F.; *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 23.
143. Da Costa, E.; Avellaneda, C. O.; Pawlicka, A.; *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1407.
144. Yu, J.; Yuan, L.; Wen, H.; Shafiei, M.; Field, M. R.; Liang, J.; Yang, J.; Liu, Z. F.; Wlodarski, W.; Motta, N.; Li, Y. X.; Zhang, G. M.; Kalantar-Zadeh, K.; Lai, P. T.; *Nanotechnology* **2013**, *24*, 1.
145. Fiz, R.; Hernandez-Ramirez, F.; Fischer, T.; Lopez-Conesa, L.; Estrade, S.; Peiro, F.; Mathur, S.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10086.
146. Ueno, S.; Fujihara, S.; *J. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 2906.