

## Espectroscopia fotoacústica e determinação da energia de gap para amostras de pentóxido de nióbio

## Photoacoustic spectroscopy and band gap energy for niobium pentoxide samples

### RESUMO

**Mateus Dreveck Anziliero**  
[mateus\\_d\\_a@icloud.com](mailto:mateus_d_a@icloud.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

**Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa**  
[danieletdias@utfpr.edu.br](mailto:danieletdias@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

**Giane Gonçalves Lenzi**  
[gianegoncalves@hotmail.com](mailto:gianegoncalves@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

O presente trabalho descreve a caracterização de amostras de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) usando a técnica não destrutiva de espectroscopia fotoacústica. O principal objetivo foi mapear a energia de gap a partir de espectros fotoacústicos para posteriormente averiguar a viabilidade de implementação desse óxido como semicondutor no processo de fotoquímica heterogênea. Foram estudadas quatorze diferentes amostras na forma em pó de  $Nb_2O_5$  sem e com tratamento de imobilização e não calcinadas e calcinadas à temperatura de 100-600 °C. Os resultados mostraram um *red shift* para amostras preparadas com maior temperatura de calcinação. Consequentemente, a energia de gap diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação. Os valores determinados pelos métodos linear e da derivada variaram de 3,09 a 3,54 eV em concordância com a literatura. Um ponto ótimo foi encontrado para amostra preparada a 500 °C, levando-se em consideração uma possível saturação e economia no processo de fabricação.

**PALAVRAS-CHAVE:**  $Nb_2O_5$ . Bandas de absorção. Método linear. Método da derivada.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



### ABSTRACT

The present work describes the characterization of niobium pentoxide ( $Nb_2O_5$ ) samples using the non destructive photoacoustic spectroscopy. The main aim was to map the gap energy from photoacoustic spectra to further verify the feasibility of implementing this oxide as a semiconductor in the heterogeneous photochemistry process. Fourteen different samples in  $Nb_2O_5$  powder form without and with immobilization treatment and not calcined and calcined at a temperature of 100-600 °C were studied. The results showed a red shift for samples prepared with higher calcination temperature. Consequently, gap energy decreased with increasing calcination temperature. The values determined by the linear and derivative methods ranged from 3.09 to 3.54 eV, in agreement with the literature. An optimal point was found for a sample prepared at 500 °C, taking into account possible saturation and economy in the manufacturing process.

**KEYWORDS:**  $Nb_2O_5$ . Absorption bands. Linear method. Derivative method.

## INTRODUÇÃO

O Brasil é atualmente o maior detentor de reservas de nióbio, contendo grande parte da totalidade desse mineral no mundo. Conseqüentemente, é notável o potencial brasileiro para utilizar o nióbio estratégica e economicamente. Entretanto, atualmente seu uso não é viável, o que gera críticas sobre como esse material é administrado hoje em dia no país [1]. Portanto, torna-se importante o estudo desse material e suas derivações.

Muitos semicondutores têm sido estudados na fotoquímica heterogênea para degradar poluentes em efluentes d'água (ZnO, CdO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre outros) [2]. No entanto, a eficiência do processo é limitada pela absorção do semiconductor que pode ser com uma radiação de mais de 385 nm, e assim, a busca por novos catalisadores se torna essencial. O uso de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) como semiconductor para aplicação em fotocatalise heterogênea tem poucas referências na literatura.

Neste contexto, diferentes amostras catalisadoras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na forma em pó foram analisadas usando a técnica de espectroscopia fotoacústica (PAS) [3] com o intuito de mapear as bandas de absorção e determinar a *band gap* (gap de energia, ou banda proibida) [2, 4] para cada material.

## MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, foram estudadas 14 diferentes amostras de pó de pentóxido de nióbio hidratado (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), divididas em dois lotes: não imobilizados e imobilizados. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi obtido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). No 2º lote, os catalisadores foram caracterizados em suspensão e imobilizados por um método adaptado do procedimento [5]. As amostras não calcinadas foram nomeadas por ncal e as imobilizadas foram nomeadas como imo seguida do valor da temperatura de calcinação (100-600 °C).

A montagem experimental para as medidas fotoacústica (PA) foi a padrão [3, 4, 6]. Uma lâmpada de Xenônio de 1000 W (66926, *Oriel*), emite luz na direção de um modulador (SR540, *Stanford Research System*) com frequência de modulação de 23 Hz. A luz modulada passa por um monocromador (74100, *Oriel*), este difrata a luz modulada no comprimento de onda específico. A luz é colimada por duas lentes de quartzo e direcionada por um espelho até a célula PA. Na lateral desta célula, há um microfone capacitivo (4953, *Brüel&Kjaer*), que capta os diferentes sinais gerados pela amostra, devido aos comprimentos de onda incididos na mesma. A análise espectroscópica dos sinais fotoacústicos foi realizada na região ultravioleta-visível (UV-VIS), de 225 nm a 700 nm.

A energia de Gap ( $E_g$ ) foi calculada por dois diferentes métodos: linear e derivada [4]. Para realizar os cálculos do método linear, utiliza-se um espectro normalizado do material em estudo. Neste espectro, deve-se fazer uma transformação do eixo x para energia em eV e do eixo y conforme a equação 1 para que o espectro forneça a energia de gap. Posteriormente, é necessária a extrapolação da reta, procedente da equação 1 até a interseção com o eixo x:

$$(\alpha(h\nu)) = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

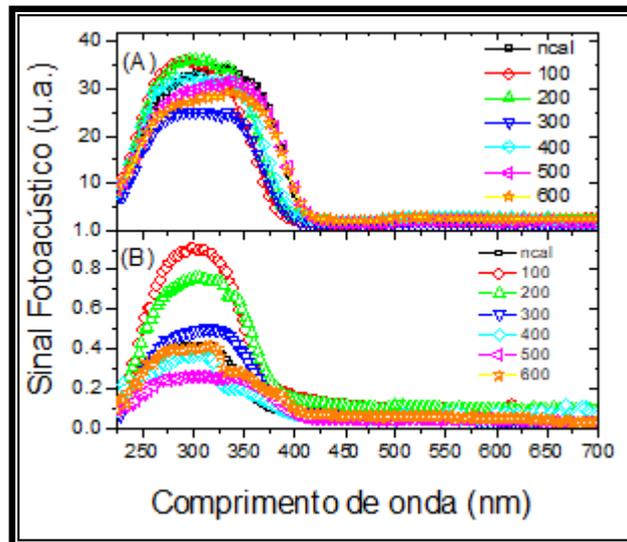
em que,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de radiação e  $A$  é uma constante. Por outro lado, para se obter dados da energia de gap pelo método da derivada, transformou-se o espectro da amostra em um novo gráfico cuja abscissa corresponde a energia de gap. Em seguida, efetuou-se a derivada para todo o espectro. Isso implica na aparição dos pontos de inflexão, onde acontecem as mudanças de concavidade. Por fim, deve-se apenas medir em que ponto do eixo x o pico da banda se encontra (valor de  $E_g$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectroscopia

A figura 1 apresenta os espectros PA da região UV-VIS, para as amostras de  $Nb_2O_5$  não imobilizadas (figura 1A) e imobilizadas (figura 1B). Cada curva representa uma amostra, identificada na legenda pela respectiva temperatura em que foi calcinada (100-600 °C) ou por “ncal”, no caso das duas amostras em que não foi realizado esse tratamento. No gráfico, tem-se o sinal fotoacústico lido pelo microfone (u.a.) em função do comprimento de onda da luz incidida em cada uma das amostras (nm).

Figura 1 - Espectros PA UV-Vis para as amostras: (A) não imo e (B) imo.



Fonte: Autoria Própria (2019)

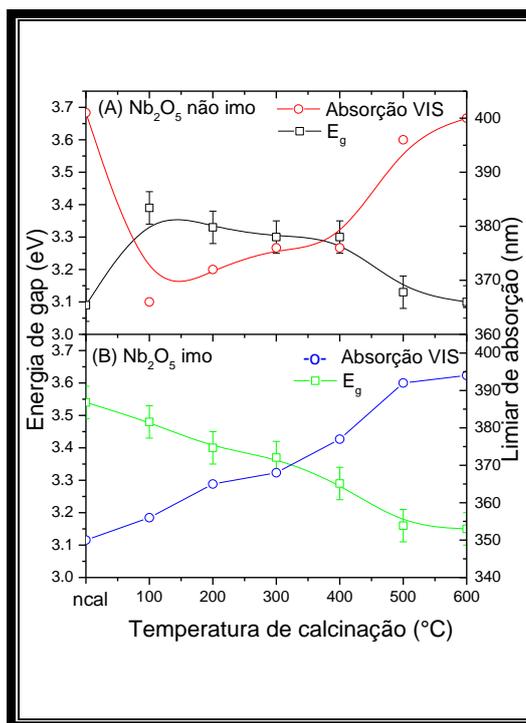
Nos espectros da figura 1A percebe-se uma banda larga de absorção entre 225-400 nm e que o aumento de temperatura provocou um deslocamento do centro de absorção para o vermelho conhecido como *red shift*. O centro de absorção da amostra 100, que está por volta de 330 nm, se desloca continuamente até aproximadamente 370 nm para a amostra 600. Amostras em pó que têm centro de banda mais próximas do UV, como as de menor temperatura de calcinação analisadas, podem apresentar tamanho de nanopartículas reduzidas. Assim, quando o tamanho dos nanocristais diminui, a área da superfície do pó aumenta proporcionalmente, e mais luz pode ser absorvida como resultado da desordem dentro dos nanoclusters; portanto, a intensidade do sinal PA será aumentada.

Resultados semelhantes foram observados para os espectros fotoacústicos das amostras imobilizadas, conforme mostra a figura 1B. Entretanto, o *red shift* apresenta-se de forma significativamente mais sutil do que no 1° lote, possivelmente devido às transições diferentes do material absorvedor nesta região.

### Energia de Gap

A figura 2 apresenta o valor médio de energia de gap determinado entre os dois métodos (linear e de derivada) e o limiar de absorção para as amostras não imobilizadas (figura 2A) e imobilizadas (figura 2B). Os valores encontrados variaram de 3,09 a 3,54 eV. De acordo com Greenwood e Eranshaw (2003) [7], o intervalo de energia de gap para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem é de 3,1 a 4,0 eV. Analisando os valores obtidos em relação à temperatura de calcinação, observou-se que o gap diminuiu com o aumento da temperatura. Obteve-se valores menores de band gap para amostras não imobilizadas em comparação as imobilizadas. Por outro lado, Yoshimura et al. (1996) [8] indicaram energias de band gap de 3,41 eV para amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado a 500 °C e 3,45 eV para amostras não calcinadas. A amostra imo100 apresentou o maior valor de energia gap de 3,48 eV, enquanto as amostras ncal e 600 não imobilizadas apresentaram os menores valores de energia gap de 3,10 eV. Este último resultado (3,10 eV) sugere que estes catalisadores são absorvedores em regiões mais próximas da região visível do espectro eletromagnético. Isso significa que requer menos energia para transações eletrônicas. Neste contexto, Weibin et al. (2013) [9] relataram um valor de 3,70 eV, enquanto Scheidt et al. (2014) [10] apresentaram uma energia de band gap de 3,61 eV para amostras de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não calcinadas. Outros autores como Hamaguchi, (2011) [11], Prado et. al. (2008) [12], Liu et. al. (2011) [13] e Gallo (2016) [14] encontraram energias de *band gap* para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 3,61, 3,40, 3,72 e 3,60 eV, respectivamente.

Figura 2 - Energia de gap e limiar de absorção para as amostras: (a) não imobilizadas e (b) imobilizadas



Fonte: Autoria Própria (2019)

Devido às características do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, este material tem sido usado em reações catalíticas, como desidrogenação, alquilação, hidrólise e degradação fotocatalítica. Este óxido possui uma combinação de energia quando em contato com a radiação UV e, quando em conjunto com outro semiconductor, pode aumentar muito a atividade catalítica e a vida de um catalisador [15]. Um dos aspectos negativos do processo fotocatalítico é a dificuldade em separar o catalisador após o seu tratamento. Nessa direção, a imobilização do material permite a separação do catalisador, evitando a necessidade de um passo posterior no processo e aumenta a porosidade, a capacidade de adsorção e a estabilidade térmica [16]. Neste contexto, os resultados fotoacústicos para o material imobilizado apontaram para obtenção da diminuição de *band gap* aumentar a temperatura de calcinação. Entretanto, observa-se na figura 2 que devido a uma possível saturação intrínseca a temperatura de calcinação de 500 °C seria o suficiente para alcançar o valor desejado.

## CONCLUSÃO

De um modo geral, usando a espectroscopia fotoacústica como análise investigativa não destrutiva foi possível observar o deslocamento conhecido como *red shift* para as amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que foram tratadas com temperatura de calcinação mais elevada. A técnica permitiu a determinação da energia de gap para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com variação de 3,09 a 3,54 eV em concordância com a literatura. Em adição, a energia de gap apresentou diminuição com o aumento da temperatura de calcinação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FUNTEF\_UTFPR-PG e a Capes pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- [1] AQUINO E MELO, N. P. **O Nióbio no Brasil – Um Estudo Sobre a Variação do Valor das Exportações do Minério (1999-2016)**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Relações Internacionais) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/18990/5/NiobioBrasilEstudo.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2019.
- [2] FIDELIS, M. Z; ABREU E., SANTOS, O. A. A; CHAVES, E. S; BRACKMANN, R; DIAS, D. T; LENZI G. G. Experimental Design and Optimization of Triclosan and 2.8-Diclorodibenzeno-p-dioxina Degradation by the Fe/Nb2O5/UV System. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 343-361, 2019.
- [3] DIAS, D. T.; et al. **Avaliação do preparo de amidos modificados por Espectroscopia Fotoacústica**. In: ANDRADE, D. F. et al (Org.). Gestão pela Qualidade: Volume 2. Belo Horizonte: Poisson, 2018. p. 31-41.
- [4] CASTRO MEIRA, M. V. **Análise espectroscópica de óxidos semicondutores usando a técnica fotoacústica**. 2013. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013, p 11-22.
- [5] MALENGREAUX, C. M.; et al. Study of the photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> single- doped and co-doped TiO<sub>2</sub> catalysts produced by aqueous sol-gel processing. **Journal Alloys Compounds**, v. 691, p.726–738, 2017.
- [6] LOPES, G. **Caracterização de Membrana Nafion Usando Espectroscopia Fotoacústica: Monitoramento Da Hidratação**. 2016. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016, p. 24-29.
- [7] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2nd ed.; Butterworth- Heinemann: Oxford, UK, 1998.
- [8] YOSHIMURA, K.; MIKI, T.; IWAMA, S.; TANEMURA, S. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 1996, v. 281–282, n.1, p.235–238.
- [9] WEIBIN, Z.; WEIDONG, W.; XUEMING, W.; XINLU, C.; DAWEI, Y.; CHANGLE, S.; LI, B. The investigation of NbO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. **Surface Interface Analysis**, v. 45, p. 1206-1210, 2013.
- [10] SCHEIDT, G. **Caracterização óptica de filmes finos de NbO<sub>x</sub> obtidos por sputtering reativo**. 2014. Dissertação (Mestre em Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- [11] HAMAGUCHI, R. **Preparação, caracterização e estudo das propriedades fotocatalíticas de catalisadores obtidos de dopagem de TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. 2011. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.
- [12] PRADO, A.G.S.; BOLZON, L.B.; PEDROSO, C.P.; MOURA, A.O.; COSTA, L.L. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p.219–224, 2008.

[13] LIU, J.; ZHANG, T.; WANG, Z.; DAWSON, G.; CHEN, W. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, 2011.

[14] GALLO, I.F.L. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação.** Dissertação (Mestre em Química), Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

[15] YAN J.; WU G.; GUAN N.; LI L. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunctions: synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.152–153, p.280–288, 2016.

[16] DONG, Y.; TANG, D.; LI, C. Photocatalytic oxidation of methyl orange in water phase by immobilized TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube nanocomposite photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 296, p. 1-7, 2014.