

Análise das propriedades termo-ópticas de catalisadores óxidos semicondutores

Analysis of the thermo-optical properties of semiconductor oxide catalysts

RESUMO

Com o avanço da tecnologia e a necessidade de otimização de processos fotoquímicos heterogêneos, os catalisadores semicondutores são opções que se tornam frequentemente mais atrativos para degradar poluentes em efluentes d'águas. Por meio de técnicas fotoacústicas, a eficiência e qualidade desses materiais podem ser analisadas pela determinação da difusividade térmica, parâmetro único para cada material, e, além disso, encontrar os diferentes centros absorvedores presentes nas amostras para alcançar um ponto ótimo de preparo. Nesse contexto, utilizou-se medidas fotoacústicas de defasagem dos dois feixes e o método de separação dos espectros na fase em amostras de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) para análise de difusividade térmica e separação de bandas de absorção superpostas, respectivamente. O valor de difusividade térmica para o Nb_2O_5 puro não calcinado foi de $(6,8 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ compatível com o encontrado na literatura. E ainda, os resultados espectroscópicos mostraram, para as amostras não calcinada e calcinadas (imobilizadas e não imobilizadas) a presença de dois centros absorvedores diferentes na região entre 225-400 nm.

PALAVRAS-CHAVE: Técnicas fotoacústicas. Difusividade térmica. Nb_2O_5 .

ABSTRACT

With the advancement of technology and the need to optimize heterogeneous photochemical processes, semiconductor catalysts are options that are often more attractive to degrade pollutants in water effluents. Through photoacoustic techniques, the efficiency and quality of these materials can be analyzed by determining the thermal diffusivity, a unique parameter for each material, and, in addition, finding the different absorbing centers present in the samples to reach an optimal preparation point. In this context, the two-beam phase-lag measurements and phase-resolved photoacoustic method in niobium pentoxide (Nb_2O_5) were used to analyze thermal diffusivity and separation of overlapping bands, respectively. The thermal diffusivity value for pure non-calcined Nb_2O_5 was $(6.8 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ compatible with that found in the literature. Furthermore, the spectroscopic results showed, for the non-calcined and calcined samples (immobilized and non-immobilized), the presence of two different absorber centers in the region between 225-400 nm.

KEYWORDS: Photoacoustic techniques. Thermal diffusivity. Nb_2O_5 .

Bruno Baldykowski

bruno_baldykowski@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Daniele Toniolo Dias

danieletdias@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Giane Gonçalves Lenzi

gianegoncalves@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia e as necessidades de otimização de processos fotoquímicos heterogêneos, os catalisadores semicondutores são opções que se tornam frequentemente mais atrativos para degradar poluentes em efluentes d'águas (FIDELIS et al, 2019). Consequentemente, é necessário um estudo das propriedades termo-ópticas desses materiais para que a aplicação se torne viável tanto economicamente, quanto no sentido operacional. Dentre os semicondutores, destaca-se o nióbio, devido as grandes reservas existentes no Brasil e a necessidade de informações para que o material seja utilizado de maneira eficaz e estrategicamente dentro e fora do país.

A aplicação de técnicas e métodos fotoacústicos permitem o conhecimento dos diferentes centros absorvedores presentes na amostra, bem como da difusividade térmica (DRABESKI et al, 2020; ROSENCWAIG; GERSHO, 1976). Desta forma, pode-se relacionar os resultados ópticos e térmicos do material buscando alcançar um ponto ótimo de preparo. A eficiência e a qualidade de materiais podem ser analisadas pela determinação de centros absorvedores e da difusividade térmica, uma vez que esta propriedade é fortemente influenciada por características microestruturais e por impurezas, poros e rugosidades presentes no material. Nesse contexto, o conhecimento da difusividade térmica torna-se importante, pois é um parâmetro único para cada material (LEITE et al, 1987).

Nesta pesquisa focou-se no estudo do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), para análise de propriedades termo-ópticas como separação de bandas de absorção superpostas e difusividade térmica. Foram analisadas diferentes amostras do material na forma em pó, por meio da metodologia de separação espectral na fase (PRPA) (DIAS et al, 2018, p. 1-8) e a técnica fotoacústica da defasagem dos dois feixes (T2F) (LEITE et al, 1987; DRABESKI et al, 2020).

MATERIAL

Utilizou-se 13 amostras diferentes de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) em pó, divididas em seis amostras não imobilizadas (*não imo*), seis imobilizadas (*imo*) e uma não calcinada. O Nb_2O_5 foi obtido da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. A amostra não calcinada consistiu no material sem tratamento térmico. As seis amostras não imobilizadas eram amostras que foram calcinadas (tratamento térmico à 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C). Por fim, as amostras calcinadas foram imobilizadas, ou seja, foi utilizado um método adaptado (MALENGREAUX et al, 2017), com o intuito de imobilizar o foto-catalisador em esferas de alginato (DREVECK et al, 2019).

MÉTODOS

Para a espectroscopia fotoacústica (PAS) utilizou-se uma montagem padrão (DREVECK et al, 2019). Uma lâmpada de xenônio (66926, Newport Corporation / Oriel) emitia luz policromática que passava por um modulador/*chopper* (SR540, Stanford Research System). A luz modulada era difratada, em um comprimento de onda (λ) específico, por um monocromador (74100, Newport Corporation / Oriel). Filtros óticos eliminavam λ de segunda ordem. Um espelho direcionava a luz para

a amostra em análise que estava no interior de uma câmara PA. Como o feixe de luz era modulado, o calor absorvido pela amostra se propagava no ar dentro da câmara causando expansão e contração do gás, o que originava variações de pressão. Dentro da câmara encontrava-se um microfone (4953, *Bruel & Kjaer*) que captava as variações de pressão. Os sinais capturados eram transmitidos para o *Lock-in* (SR 830, *Stanford Research*) e, depois, enviados para o computador em linguagem *Python*. Como a emissão da lâmpada não é uniforme, o sinal PA deve ser normalizado por um espectro de amostra escura (carvão).

Para determinar os diferentes centros absorvedores das amostras utiliza-se a metodologia fotoacústica de separação dos espectros na fase (DRABESKI et al, 2020). O sinal fotoacústico pode ser representado em forma vetorial (\mathbf{S}). Em bandas de absorção superpostas referente a materiais em camadas ou centros absorvedores diferentes (A e B), experimentalmente, \mathbf{S} resultará em dois vetores distintos, com um ângulo (ψ) entre eles. Concluindo, com sinais \mathbf{S}_A e \mathbf{S}_B que correspondem aos centros absorvedores distintos. Assim, minimizando-se a banda de um desses dois sinais no ângulo respectivo (θ), encontra-se esse sinal isolado e, conseqüentemente, o segundo corresponde maximizado em $\theta+90^\circ$. De maneira análoga, ocorre o mesmo com o sinal restante do par. Fazendo a diferença entre os ângulos maximizados para cada centro absorvedor, encontra-se a diferença de fase ψ entre os mesmos. No entanto, devido a precisão dos instrumentos que se realizam as medidas, que devem possuir erro menor que 1° , assume-se que a diferença de fase (ψ) deve ser superior a 2° , pois a diferença de fase medida deve ser maior que a da instrumentação (DIAS et al, 2018).

Para determinação da difusividade térmica (α) usou-se uma montagem padrão (MOIA et al, 2019) da técnica fotoacústica da defasagem dos dois feixes (T2F). O interior de uma câmara PA, vedada pela própria amostra, possuía um microfone (4943-L001, *Bruel&Kjaer*) que captou as variações de pressão e as enviou para um amplificador *Lock-in*. O *Lock-in* também foi responsável por modular via TTL a luz emitida por um laser de estado sólido (650 nm, 300 mW, vermelho). Todo o processo foi controlado pelo computador em linguagem *Python*. Para que não houvesse interferência externa, principalmente na variação de pressão captada pelo microfone, foi necessário que a câmara PA estivesse bem vedada ao fixar a amostra na mesma. Um porta-amostra desenvolvido, segundo Moia et al (2019), consistiu em adicionar o material na forma em pó entre duas camadas de lâminas de alumínio sustentadas por um espaçador de papel cartão. Portanto, as amostras utilizadas precisaram ser planas, pois assim, ao serem fixadas utilizando graxa de silicone, o sistema se manteve isolado.

Para a técnica dos dois feixes, necessita-se incidir a luz na parte dianteira e traseira da amostra. Portanto, desenvolveu-se uma célula PA de modo a ter uma janela transparente à passagem de luz dianteira (MOIA et al, 2018). Assim, obtém-se a diferença de fase ($\Phi_F - \Phi_T$), medindo as fases dianteira (Φ_F) e traseira (Φ_T) e encontra-se o coeficiente de difusão térmica (a_s):

$$\operatorname{tg}(\Phi_F - \Phi_T) = \operatorname{tgh}(l_S a_S) \times \operatorname{tg}(l_S a_S). \quad (1)$$

Conseqüentemente, torna-se possível o cálculo da difusividade térmica:

$$\alpha = \pi f \left(\frac{1}{a_S} \right)^2. \quad (2)$$

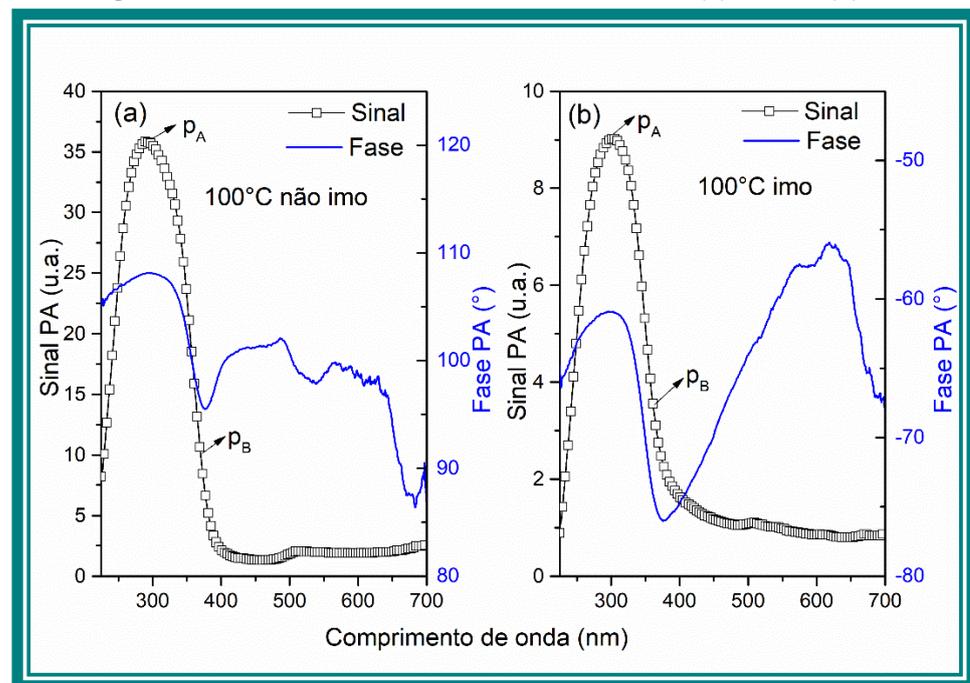
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados basearam-se na avaliação da diferença de fase em bandas de absorção superpostas e da difusividade térmica do Nb₂O₅, determinadas pelos métodos de separação espectral na fase e pela técnica fotoacústica da defasagem dos dois feixes, respectivamente.

DIFERENÇA DE FASE

Os dados experimentais para os espectros e a fase fotoacústica foram obtidos anteriormente (DREVECK et al, 2019). Entretanto, os centros absorvedores não foram avaliados por PRPA na época. Portanto, a figura 1 apresenta a o comportamento típico de sinal PA normalizado e fase da amostra não imobilizada (figura 1a) e imobilizada (figura 1b) de pentóxido de nióbio calcinada a 100°C. Avaliando o sinal PA observa-se na figura 1a uma banda larga entre 225-400 nm que, provavelmente, seja a superposição de duas bandas de absorção. A fase do sinal fotoacústico parece indicar um centro de absorção em aproximadamente 300 nm (provavelmente relacionado a um pico A-p_A) e outro em 370 nm (relacionado a um pico B-p_B). Da mesma forma, a fase do sinal fotoacústico na figura 1b indica um centro de absorção em aproximadamente 300 nm (p_A) e 375 nm (p_B).

Figura 1 – Sinal e fase das amostras calcinadas à 100°C: (a) não imo (b) imo



Fonte: Autoria própria (2020).

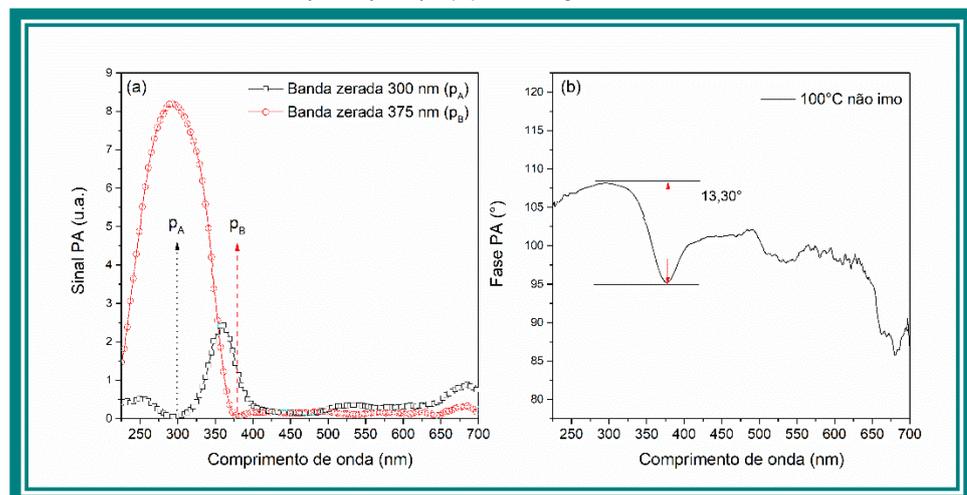
Tipicamente, para amostra calcinada a 100°C não imobilizada (figura 2a), a banda de absorção do pico referente a 300 nm diminui até desaparecer por completo em um ângulo de fase de 108,39° (θ_A) e, conseqüentemente, tem-se o pico máximo de absorção da outra banda de absorção (p_B) em um ângulo de fase de 198,39° (θ_A+90°).

De maneira análoga, o pico referente 375 nm é zerado em $94,79^\circ$ (θ_B), mostrando o máximo de absorção de p_A em $184,79^\circ$. Na figura 2a, portanto, encontra-se a projeção espectral zerando os picos descritos.

A figura 2b mostra que a diferença de fase entre os picos de absorção com centros 300 nm (p_A) e 375 nm (p_B) foi de $13,30^\circ$, o que indica a presença de dois centros absorvedores diferentes entre a banda larga de absorção do espectro entre 225-400 nm (figura 1b).

De forma análoga aplicou-se o método PRPA na amostra não calcinada e nas amostras calcinadas à 200, 300, 400, 500 e 600°C (não imobilizadas e imobilizadas). O comprimento de onda do centro dos picos de absorção das amostras, determinados conforme o método PRPA (figura 2a), mostraram que com a diminuição da temperatura de calcinação das amostras, houve proporcionalmente o deslocamento dos centros absorvedores para o comprimento de onda da luz ultravioleta (azul), fenômeno conhecido como *blue shift*. Sendo a diferença entre centros mais sutil para amostras imobilizadas, de 315 nm para 300 nm com a diminuição da temperatura, e deslocamento maior para amostras não imobilizadas, de 350 nm para 300 nm. Assim, aponta-se que as amostras com maior temperatura de calcinação são absorvedoras em regiões mais próximas ao espectro visível da luz. E ainda, as amostras imobilizadas calcinadas a 200, 400 e 600°C apresentaram comprimento de onda a mais em pontos específicos com separação espectral na fase. Essas amostras mostraram um pico de absorção intermediário em 336 nm ($\phi=58,9^\circ$) para amostra a 200°C, em 343 nm ($\phi=53,4^\circ$) para amostra a 400°C e em 345 nm ($\phi=125^\circ$) para amostra a 600°C. Esse comportamento explicaria o fato destas amostras em questão possuírem mais de duas energias de gap, o qual foi apresentado em trabalhos anteriores por Dreveck et al (2019), porém não discutido por desconhecimento da sua origem. Esta absorção adicional pode ser devido a uma absorção intrínseca, causando a formação de pares elétron/buraco e gap intermediário entre a banda de valência e a banda de condução.

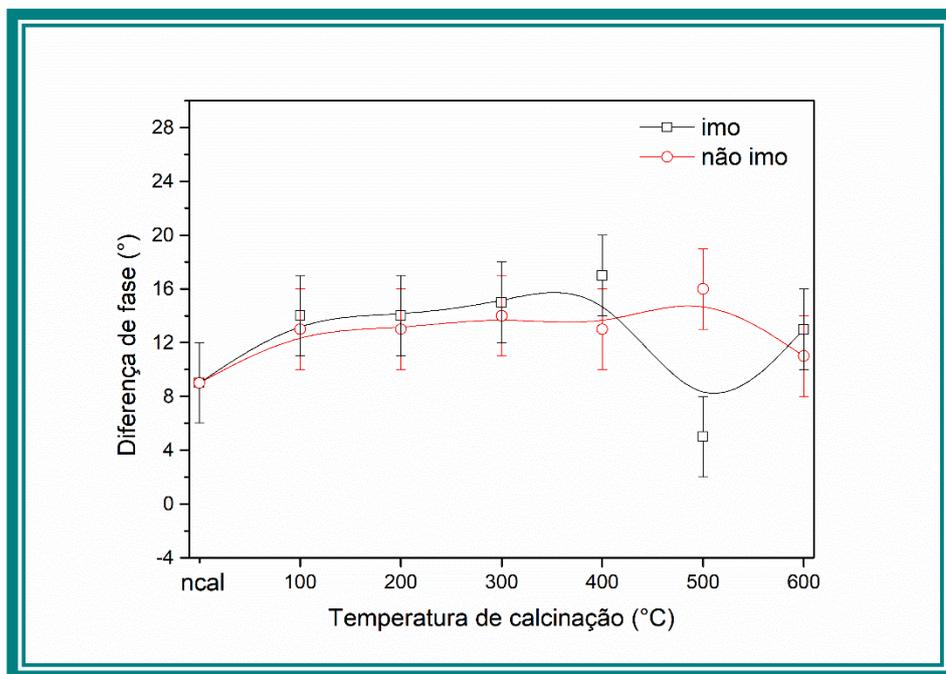
Figura 2 – Amostra calcinada a 100°C não imobilizada: (a) separação espectral na fase dos picos p_A e p_B (b) diferença de fase.



Fonte: Autoria própria (2020).

Na figura 3, tem-se um gráfico da tendência da diferença de fase pela temperatura de calcinação. As amostras não imobilizadas e imobilizadas representadas pelo símbolo de “círculo” (não imo) e quadrado (imo), respectivamente. Nota-se o aumento da diferença de fase com relação a amostra não calcinada seguido de valores constante até aproximadamente 300°C. A partir desta temperatura há uma inversão de valores em 400°C e 500°C. Enquanto as amostras não imobilizadas demonstram uma brusca queda em 500°C de calcinação. Talvez esse comportamento possa ser explicado pelos padrões de Difração de Raios-X (figuras não mostrada). Enquanto a amostra não calcinada e as amostras calcinadas a 100-400°C mostraram uma fase amorfa, as amostras tratadas termicamente a 500 e 600°C mostraram picos agudos da fase cristalina Nb₂O₅. Embora nenhum pico óbvio tenha sido visto nos padrões de DRX de Nb₂O₅ não calcinado e tratado termicamente a 100-400°C, indicando sua natureza amorfa, uma fase cristalina foi claramente identificada com o Nb₂O₅ ortorrômbico para amostras de Nb₂O₅ calcinadas a 500 e 600°C, para *não imo* e *imo*. As reflexões nítidas destas amostras de Nb₂O₅ puderam ser bem indexadas como (200), (201), (002), (380), (202) e (382) planos da estrutura Nb₂O₅ de fase ortorrômbica. A comparação de intensidade de pico de DRX sugeriu que a cristalinidade das amostras de Nb₂O₅ em *não imo* foi maior do que a das amostras de Nb₂O₅ *imo*.

Figura 3 – Tendência da diferença de fase pela temperatura.



Fonte: Autoria própria (2020).

DIFUSIVIDADE TÉRMICA

Realizou-se a varredura de frequência de modulação de 11 a 100 Hz, porém, apenas a região em que o sinal fotoacústico da amostra apresentou comportamento de difusão térmica foi ajustada para determinação de α (equações 1 e 2). A tabela 1 apresenta os valores de difusividade térmica referente as amostras de pentóxido de nióbio não calcinada, não imobilizada calcinada a 200°C

e 300°C. Não foi possível analisar as amostras calcinadas a 100, 400, 500 e 600°C não imobilizadas e todas as imobilizadas devido a pandemia provocada pelo COVID-19. O valor encontrado para o Nb₂O₅ não calcinado apresentou baixo erro percentual quando comparado com valor da literatura via outra técnica fotoacústica (MARIUCCI, 2014).

Para validação dos resultados inovadores, mediu-se também difusividade térmica de amostra de ferro e conforme a tabela 1 o valor encontrado foi compatível com a literatura (ROSENCWAIG; GERSHO, 1976).

Tabela 1 – Difusividade térmica de amostras em pó.

Amostras	$\alpha_{literatura}$ X10 ⁻³ (cm ² /s)	$\bar{\alpha}_{experimental}$ X10 ⁻³ (cm ² /s)	Erro (%)
Nb ₂ O ₅ (não calcinada)	7	6,8±0,1	2,94
Nb ₂ O ₅ (não imo 200°C)	-	6,1±0,1	-
Nb ₂ O ₅ (não imo 300°C)	-	6,6±0,1	-
Ferro	226,786	221±10	2,62

Fonte: Autoria própria (2020).

Sugere-se, pelos resultados observados, que as amostras calcinadas não imobilizadas apresentaram valores menores de difusividade térmica do que para amostra não calcinada.

CONCLUSÕES

A avaliação da diferença de fase fotoacústica pelo método da separação espectral da fase mostrou que as amostras possuem diferentes centros absorvedores entre 225-400 nm, com o deslocamento do centro da banda de absorção para o ultravioleta conforme diminuição da temperatura de calcinação. Ainda, demonstrou centros de absorção a mais para as amostras imobilizadas que, em trabalhos anteriores, apresentaram duas e três bandas de gap. A difusividade térmica via T2F para a amostra de Nb₂O₅ não calcinada foi de (6,8±0,1)×10⁻³ cm²/s compatível com a literatura. Assim, os resultados de difusividade térmica encontrados para as amostras de pentóxido de nióbio na forma em pó se mostraram confiáveis, podendo ser utilizados em futuras pesquisas de fotocatalise com estes semicondutores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FUNTEF_UTFPR-PG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- DIAS, D. T.; SALES, M. V. G.; NAKAMURA, O.; OLIVEIRA, M. Q.; SZMOSKI, R. M.; ROSA, C. D. Monitoring of dental plaque on tooth enamel applying phase-resolved photoacoustic method. *Spectroscopy Letters*, v. 51, p. 1-8, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00387010.2018.1425727?journalCode=lstl20>. Acesso em: 03 set. 2020.

DRABESKI, R. G.; GUNHA, J. V.; NOVATSKI, A.; DE SOUZA, G. B.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; DIAS, D. T. Raman and photoacoustic spectroscopies of SnO₂ thin films deposited by spin coating technique. **Vibrational Spectroscopy**, v. 109, p. 1-9, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924203120300977?via%3Dihub>. Acesso em: 03 set. 2020.

DREVECK, M. A., et al. Espectroscopia fotoacústica e determinação da energia de gap para amostras de pentóxido de nióbio. *In: XXIV SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA*, 2019, Pato Branco. **Anais XXIV SICITE**. Pato Branco: UTFPR, 2019.

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, p. 343-361, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/9/4/343>. Acesso em: 03 set. 2020.

LEITE, N. F.; CELLA, N.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils. **Journal of Applied Physics**, v. 61, p. 3025-3027, 1987. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.337853>. Acesso em: 03 set. 2020.

MALENGREAUX, C. M.; PIRARD, S. L.; LÉONARD, G.; MAHY, J. G.; KLOBES, B.; HERLITSCHKE, M.; HERMANN, R.; HEINRICH, B.; BARTLETT, J. R. Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single- doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p.726–738, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838816325907?via%3Dihub>. Acesso em: 03 set. 2020.

MARIUCCI, V. V. G. **Estudo da difusividade térmica de compósitos biocompatíveis, materiais magnetocalóricos, e intermetálicos via sinal fotoacústico traseiro**. 2014. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014. Disponível em: <http://www.pfi.uem.br/producoes/teses/>. Acesso em: 03 set. 2020.

MOIA, Mariana. M., et al. Medidas de difusividade térmica de materiais em pó via técnica fotoacústica da defasagem dos dois feixes. *In: XXIV SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA*, 2019 Pato Branco, **Anais XXIV SICITE**. Pato Branco: UTFPR, 2019.

MOIA, Mariana. M., et al. Aperfeiçoamento de célula fotoacústica de dois feixes para determinação de difusividade térmica de materiais. *In: XXIII SEMINÁRIO DE*

INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 2018 Apucarana, **Anais XXIII SICITE**.
Apucarana: UTFPR, 2018.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids.
Journal of Applied Physics, v. 47, p. 64, 1976. Disponível em:
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.322296>. Acesso em: 03 set. 2020.