



Determinação da energia de gap de catalisadores de Ag/Nb₂O₅ via espectroscopia fotoacústica

Band gap determination of Ag/Nb₂O₅ catalysts via photoacoustic spectroscopy

Betina Christi Semianko*, Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa[†]

RESUMO

Esse trabalho descreve o estudo e caracterização de amostras de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) usando a técnica de espectroscopia fotoacústica. O objetivo foi determinar a energia de gap das amostras e fazer o mapeamento das bandas de absorção, para avaliar a utilização deste semicondutor no processo de fotocatalise heterogênea. Foram analisadas amostras de Nb₂O₅ não-calcinada e calcinada a 700 e 800 °C, e amostras calcinadas a 700 °C e dopadas com 2, 5 e 8% de prata. Para as amostras de Nb₂O₅ não-calcinada e calcinadas os resultados mostraram um *redshift* do sinal fotoacústico das amostras calcinadas, possivelmente causado pela diminuição da área superficial do pó. Para as amostras dopadas com íons prata observou-se o aparecimento de uma segunda banda mais achatada em torno de 450 nm. A energia de gap foi calculada pela média dos valores obtidos pelo método linear e pelo método da derivada. Os resultados mostraram uma diminuição da energia de gap ocasionada pela concentração do material dopante, indicando os possíveis melhores fotocatalisadores.

Palavras-chave: pentóxido de nióbio, fotocatalise, bandas de absorção, redshift.

ABSTRACT

This work describes the study and characterization of niobium pentoxide (Nb₂O₅) samples using the photoacoustic spectroscopy technique. The objective was to determine the gap energy of the samples and to map the absorption bands to evaluate the use of this semiconductor in the heterogeneous photocatalysis process. Samples of Nb₂O₅ non-calcined and calcined at 700 and 800 °C, and calcined samples at 700 °C and doped with 2, 5 and 8% silver were analyzed. For the samples non-calcined and calcined Nb₂O₅ the results showed a redshift of the photoacoustic signal of the calcined samples, possibly caused by the decrease of the surface area of the powder. For samples doped with silver ions, the appearance of a second band more flattened around 450 nm was observed. The gap energy was calculated by the mean of the values obtained by the linear method and by the derivative method. The results showed a decrease in gap energy caused by the concentration of the dopant material, indicating the best possible photocatalysts.

Keywords: niobium pentoxide, photocatalysis, absorption bands, redshift.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos hídricos é um dos principais problemas relacionados ao tratamento inadequado de efluentes e resíduos industriais. A diversidade de composições químicas potencialmente tóxicas e a resistência destas substâncias a tratamentos convencionais, tornam necessário o desenvolvimento de tecnologias que promovam o tratamento adequado dos efluentes (DE ARAÚJO et al., 2016, p.387). Dentre os processos para o tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados denominados POAs têm sido

* Departamento Acadêmico de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil; betinasemianko@alunos.utfpr.edu.br; <https://orcid.org/0000-0003-4518-4678>

[†] Departamento Acadêmico de Física, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa; danieletdias@utfpr.edu.br; <https://orcid.org/0000-0003-0451-3340>



amplamente estudados, pois promovem a mineralização de componentes orgânicos sob formas não tóxicas através da geração de radicais livres (BRUZIQUESI et al., 2019).

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de catalisadores (FERREIRA; DANIEL, 2004, p. 335). O princípio da fotocatalise heterogênea é a ativação de um semicondutor pela incidência de um fóton com energia igual ou superior a energia de *band gap* na superfície do semicondutor fazendo com que o elétron da banda de valência ascenda para a banda de condução, gerando uma lacuna (gap) na banda de valência (LOPES et al., 2015, p. 111).

O semicondutor mais utilizado no processo de fotocatalise é o dióxido de titânio (TiO_2), devido as suas características de não toxicidade, baixo custo e possibilidade de ativação por luz solar, uma vez que a energia necessária para a ativação é de 3,2 eV, correspondendo a uma radiação UV com comprimento de onda menor que 387 nm (FERREIRA; DANIEL, 2004, p. 335). O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor que possui características semelhantes ao TiO_2 e por isso vem sendo estudado como um material alternativo, uma vez que o Brasil é um dos detentores das maiores reservas de nióbio do mundo (TREVISANI, 2013, p. 15). Neste âmbito, qual é a viabilidade em se utilizar o Nb_2O_5 como semicondutor no processo de fotocatalise heterogênea?

O objetivo deste estudo é utilizar a técnica de espectroscopia fotoacústica para analisar amostras do semicondutor Nb_2O_5 , dopado com diferentes quantidades de prata (Ag), a fim de se determinar o *band gap* destas amostras e fazer o mapeamento das bandas de absorção.

2 MÉTODO

As análises de espectroscopia fotoacústica foram realizadas utilizando amostras em pó de Nb_2O_5 não calcinado, calcinado a 700 e a 800 °C e amostras de Nb_2O_5 calcinado a 700 °C dopadas com 2, 5 e 8% de prata (Ag). A metodologia para a obtenção dos catalisadores está baseada na técnica de impregnação com excesso de solvente na qual utiliza-se como suporte e fase ativa, pentóxido de nióbio e como precursor metálico o nitrato de prata (ABREU et al., 2021a, p. 34).

O procedimento experimental foi realizado no ambiente de Propriedade Termo-Ópticas do Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Ponta Grossa, no ano de 2021. A montagem experimental foi a padrão para técnicas fotoacústicas (NADAL, 2019, p. 0213625). Utilizou-se uma lâmpada de Xenônio de 800 W (6269, Oriel Instruments, Newport Corporation, Franklin, MA, USA) que nos fornece o espectro eletromagnético do ultravioleta ao infravermelho. A luz é modulada por um *chopper* (SR540, Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA) a uma frequência de 23 Hz e então é monocromatizada pelo monocromador (74.100 CornerstoneTM 260 1/4 m, Oriel Instruments). O feixe de luz modulado é então refletido por espelho de alumínio passando pela janela de quartzo e chegando até a amostra dentro da célula fotoacústica. Os filtros ópticos são utilizados para a eliminação de comprimentos de onda em ordens superiores de difração. Acoplado a célula fotoacústica um microfone capacitivo (4953, Brüel & Kjaer Instruments, Nærum, Denmark) faz a captação do sinal gerado pela amostra, e o amplificador *Lock-in* (SR830, Stanford Research Systems) mede a amplitude deste sinal. As análises fotoacústicas foram feitas na região do: ultravioleta-visível (UV-VIS), com o comprimento de onda variando de 225 a 700 nm. Posteriormente, os espectros das amostras foram normalizados utilizando o espectro de uma amostra de carvão.

Para a determinação da energia de gap das amostras foram utilizados dois métodos: método linear e da derivada (CASTRO, 2013, p. 11). Em ambos os métodos é necessário fazer uma transformação dos valores de comprimento de onda em energia, conforme a Eq. (1).

$$(\alpha(h\nu))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Na equação temos que α é o coeficiente de absorção (Lei de Beer-Lambert), h é a constante de Planck, ν é a frequência de radiação e A é uma constante. O expoente 2 está relacionado com a transição dos elétrons entre as bandas (FUZIKI et al., 2020, p. 1131). Quando o coeficiente de absorção tem um valor próximo a 0, haverá uma região relativamente linear de modo que ao extrapolar uma reta com $y=0$, esta reta interceptará o eixo x no valor correspondente a energia de gap. No método da derivada aplica-se a derivada de primeira ordem dos pontos experimentais. O máximo valor da derivada corresponde a energia de gap. O método da derivada permite a melhor visualização de onde ocorre a mudança no espectro da amostra analisada.

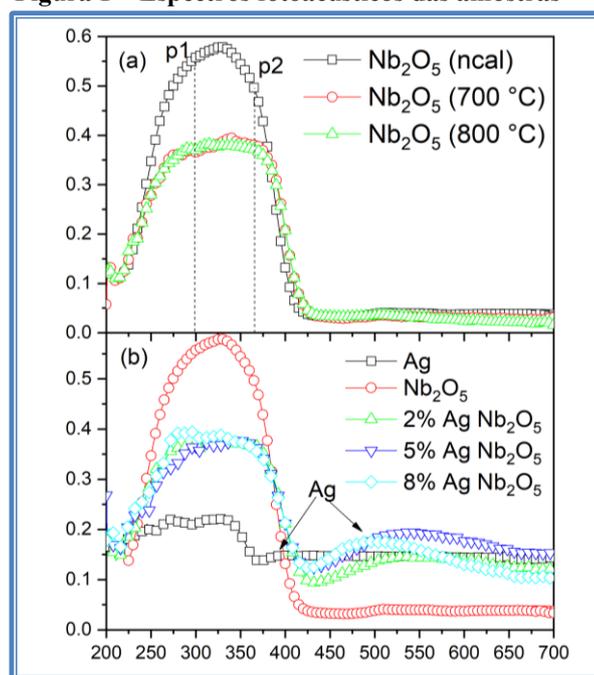
Os testes de fotocatalise foram realizados utilizando um reator batelada encamisado, dentro de uma câmara contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Os catalisadores foram adicionados a solução contendo o hormônio 17α -etinilestradiol a ser degradado e amostras desta solução foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. A quantificação do contaminante residual nas amostras foi realizada com o auxílio de um cromatógrafo (ABREU et al., 2021a, p. 34).

3 RESULTADOS

3.1 Espectros das amostras

A Figura 1 apresenta os espectros das amostras na região do ultravioleta-visível (UV-VIS). A figura 1a corresponde as amostras de nióbio não calcinado (ncal), calcinado a 700 °C e calcinado a 800 °C e a figura 1b corresponde as amostras de prata (Ag), Nb₂O₅ calcinado a 700 °C e Nb₂O₅ calcinado a 700 °C e dopado com 2; 5; e 8% de prata.

Figura 1 – Espectros fotoacústicos das amostras



Fonte: Autoria própria (2021)



Na figura 1a observa-se uma banda de absorção larga entre 225 e 425 nm o que pode ser proveniente de dois centros absorvedores nesta região. Provavelmente, um pico de absorção em torno de 300 nm (p1), correspondendo a uma transição de transferência de carga de ligante para metal de (O^{2-} para Nb^{5+}), e outro em cerca de 365 nm (p2) devido a nanodomínios de nióbio (provavelmente octaedro NbO_6 compartilhado por cantos) (ABREU et al., 2021b, p. 5). Percebe-se também um suave deslocamento para o vermelho dos centros de absorção nas amostras calcinadas em relação a amostra não calcinada. Esse resultado, além de indicar mudanças no *band gap* e no limiar de absorção, sugere uma mudança do estado amorfo, na amostra não calcinada, para o estado cristalino, nas amostras calcinadas (JOSUÉ, 2021, p. 31). Provavelmente aumentar a temperatura de calcinação promove a diminuição da área superficial do pó ocasionando um *redshift* no sinal fotoacústico, o que concorda com resultados de Abreu e colaboradores (2021b, p. 4).

Nas amostras dopadas com prata, correspondente a figura 1b, observa-se o aparecimento de uma segunda banda mais achatada em torno de 450 nm, o que pode ser decorrente da dopagem com os íons prata (DAS, 2016, p. 2). Percebe-se também um pequeno deslocamento do centro de absorção da amostra 5% Ag Nb_2O_5 (curva com símbolo de triângulo invertido).

3.2 Energia de gap

A Tabela 1 apresenta os valores correspondentes a energia de gap das amostras analisadas, obtidos a partir da média entre os valores encontrados pelo método linear e da derivada. A energia de gap para o Nb_2O_5 varia de 3,1 a 4,0 eV (LOPES et al., 2015, p. 111) enquanto a prata possui uma energia de gap em torno de 3,4 eV (DAS, 2016; SANTOS, 2015).

Tabela 1 – Energia de gap das amostras

Amostra	Eg média (eV)	Limiar de absorção (nm)
Ag(s)	3,43	361
Nb_2O_5 (ncal)	3,15	394
Nb_2O_5 (700 °C)	3,08	402
Nb_2O_5 (800 °C)	3,10	400
2%Ag Nb_2O_5 (700 °C)	3,08	402
5%Ag Nb_2O_5 (700 °C)	3,06	405
8%Ag Nb_2O_5 (700 °C)	3,07	404

Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando os valores obtidos percebe-se que apenas a temperatura de calcinação foi suficiente para a diminuição da energia de gap de 3,15 eV na amostra não calcinada para 3,08 eV na amostra calcinada a 700 °C. Nas amostras dopadas com prata observa-se uma pequena diminuição do gap nas amostras com 5 e 8%. A amostra de 5% Ag Nb_2O_5 foi a que apresentou os melhores resultados com o menor valor de energia de gap. Na literatura, o valor de 3,09 eV foi encontrado para o semicondutor TiO_2 dopado com a mesma porcentagem de prata e calcinado a 400 °C (SANTOS et al., 2015).

Com o aumento da quantidade de íons prata de 5 para 8% foi verificado uma possível saturação da energia de gap. De acordo com Santos et al. (2015) o aumento da concentração do dopante ocasiona uma diminuição no tamanho das partículas do catalisador, possivelmente devido a diminuição da nucleação das partículas



durante a hidrólise ou condensação ou devido a diminuição dos contornos de grão durante o processo de calcinação. A possível saturação da energia de gap que ocorre quando a concentração de prata é aumentada para 8% pode sugerir um valor máximo em que a quantidade do dopante interfere na diminuição do tamanho das partículas e, portanto, a concentração máxima de prata no catalisador seria de 5%.

Os testes de fotocatalise heterogênea realizados utilizando os catalisadores Nb₂O₅ puro (não-calcinado) e Nb₂O₅ dopados com prata (quantidades de 2, 5 e 8% de prata), apontaram os catalisadores 5% Ag Nb₂O₅ e Nb₂O₅ não-calcinado como sendo os com melhores atividades catalíticas (ABREU, 2021a, p. 95), em conformidade com os resultados obtidos neste trabalho.

4 CONCLUSÃO

O estudo das amostras a partir da espectroscopia fotoacústica permitiu o entendimento de algumas propriedades importantes para a atividade fotocatalítica do Nb₂O₅. Utilizando a técnica fotoacústica foi possível fazer uma análise comparativa dos valores de energia de gap entre diferentes amostras, neste caso dopadas com diferentes quantidades de íons prata, e avaliar o seu potencial para aplicação. Os resultados sugeriram que assim como a calcinação a concentração do material dopante influenciam no tamanho das partículas, logo, promovem diminuição do gap, e conseqüentemente torna a atividade fotocatalítica mais eficiente. O ponto ótimo de eficiência destes materiais pode ser alcançado com o melhoramento dos tratamentos térmicos e da dopagem com metais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FUNTEF UTFPR-PG pelo apoio financeiro e ao C²MMa pelas análises.

REFERÊNCIAS

- ABREU, E. **Catalisadores de Ag/Nb₂O₅ imobilizados: uma alternativa para a degradação do 17A-Etinilestradiol em processo contínuo**, 2021. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2021a.
- ABREU, E. et al. Degradation of Emerging Contaminants: Effect of Thermal Treatment on Nb₂O₅ as Photocatalyst. **Journal of Photochemistry & Photobiology**, v. 419, p. 113484, 2021b.
- BRUZIQUESI, C. et al. NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, jun./nov. 2019. Disponível em: <<http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR20190194.pdf>> Acesso em: 11 jul. 2021.
- CASTRO MEIRA, M. V. **Análise espectroscópica de óxidos semicondutores usando a técnica fotoacústica**. 2013. 58f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.
- DAS, A. J.; KUMAR, R.; GOUTAM, S. P. Sunlight Irradiation Induced Synthesis of Silver Nanoparticles using Glycolipid Bio-surfactant and Exploring the Antibacterial Activity. **Journal of**



Bioengineering & Biomedical Science, v. 06, n. 05, 2016. Disponível em: <<https://www.hilarispublisher.com/open-access/sunlight-irradiation-induced-synthesis-of-silver-nanoparticles-usingglycolipid-biosurfactant-and-exploring-the-antibacterial-activ-2155-9538-1000208.pdf>> Acesso em: 14 maio 2021.

DE ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Taubaté, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/XjBbHvfYf4bXbDxYnX3xR3r/?lang=pt>>. Acesso em: 01 set. 2021.

FERREIRA, I. V. P.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335–342, out./dez. 2004. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/esa/a/dpKYfKq7pXMYWRrdZbJLkbv/?format=pdf&lang=pt>> Acesso em: 11 jul. 2021.

FUZIKI, M. E. K. et al. Sol-gel Fe/TiO₂ Magnetic Catalysts Applied to Selenium Photoreduction. **Topics in Catalysis**, v. 63, n. 11–14, p. 1131–1144, 18 out. 2020.

JOSUÉ, T. G. **Aplicação de catalisadores de Nb₂O₅ como Materiais Alternativos para a Redução de Crono (IV) por fotocatalise heterogênea**, 2021. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2021.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, jan. 2015. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/KPwk7syVXttFnh3fZRpD6xK/?lang=pt&format=pdf>>. Acesso em: 11 jul. 2021.

NADAL, J. M. et al. Adapalene-loaded poly(ϵ -caprolactone) microparticles: Physicochemical characterization and in vitro penetration by photoacoustic spectroscopy. **PLoS One**, v. 14, p. e0213625, 2019.

SANTOS, L. M. et al. Structural characterization of Ag-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity, **RSC Advances**, v. 5, p. 103752-103759, 2015. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/RA/C5RA22647C>>. Acesso em 23 jun. 2021.

TREVISANI, L. F. Estudo da Síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb₂O₅, 2013. 65f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Tecnológica e Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.