

MARCELO VIANNA NOGUEIRA

Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli
Coorientador: Prof. Dr. Ossamu Hojo

Araraquara

2014

DADOS CURRICULARES

MARCELO VIANNA NOGUEIRA

1. Dados Pessoais

Nascimento: 16/12/1981

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara – SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Alcides Nogueira Júnior e Maria do Carmo Banhado Vianna

Endereço: Rua João Gurgel, nº 1627

Carmo – Araraquara/SP

CEP: 14.801-405

e-mail: marcelovn@iq.unesp.br

2. Formação Acadêmica/Titulação.

2.1 Graduação: Bacharelado em Química – Instituto de Química de Araraquara Universidade Estadual Paulista UNESP, Araraquara/SP. Conclusão: 30 julho de 2011.

3. Produção Bibliográfica

3.1 Trabalhos Apresentados em Congressos

NOGUEIRA, M. V.; BERTOCHI, M. A. Z.; VARELA, J. A.; GIMENES, R.; PERAZOLLI, L. A. Nb-doped TiO₂ photocatalyst obtained by Pechini method. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão/SP, 2013.

NOGUEIRA, M. V.; PEGLER, G. F.; BERTOCHI, M. A. Z.; DA SILVA, M. R. A.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. Photo oxidative performance of TiO₂ modified with Nb⁰ by sputtering in discoloration of rhodamine-B. In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão/SP, 2013.

NOGUEIRA, M. V.; PEGLER, G. F.; BERTOCHI, M. A. Z.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. Catalisadores à base de óxido de titânio, modificados com estanho e prata para a fotossíntese de metanol a partir de dióxido de carbono e água. In: XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Araraquara 2010.

3.2 Trabalhos Submetidos em Periódicos

NOGUEIRA, M. V.; PEGLER, G. F.; BERTOCHI, M. A. Z.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. Sputtering Surface Modification on TiO₂ with Nb to Photo Activity Performance. In: Trans Tech Publications (Switzerland) in the Techna Group series “Advances in Science and Technology” as Volumes 87 onwards.

4. Participação em Eventos

XXXV Semana da Química: “Química e Inovação Tecnológica Perspectivas e Oportunidades, Curso de Química Forense, realizada no período de 16 a 21 de outubro de 2005 no Instituto de Química de Araraquara, em Araraquara/SP.

XXII Congresso de Iniciação Científica Unesp: 1ª Fase, realizada no período de 29 a 30 de setembro de 2010 no Instituto de Química de Araraquara, em Araraquara/SP.

XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado no período de 29 de setembro a 3 de outubro de 2013 no Campos do Jordão Convention Center, em Campos do Jordão/SP.

MARCELO VIANNA NOGUEIRA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 24 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

Instituto de Química / UNESP / Araraquara

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Instituto de Química / UNESP / Araraquara

Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE ARMOA

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza / CEETEPS / Jaboticabal

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, aos meus queridos pais Maria do Carmo e Alcides pelo apoio incondicional, a Leinig pela orientação e companheirismo, a meus familiares e aos verdadeiros amigos que fiz durante a vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente que sem sua benção e vontade absolutamente nada pode ser realizado.

Aos meus queridos pais Alcides e Maria do Carmo que me criaram e moldaram meu caráter para ser o homem que hoje sou.

Ao meu amigo e companheiro Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli que através de sua orientação tornou possível a realização deste trabalho. Agradeço por sua paciência sua dedicação e acima de tudo seu respeito, carinho e consideração para com minha pessoa.

A CAPES pela bolsa concedida e também à CNPQ e FAPESP pelos recursos concedidos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi pelas micrografias MEV/EDS realizadas no L.I.E.C.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos pelas análises DRX e S_{BET} feitas no laboratório de Difração de Raios X LabCACC.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Costa Marques do Departamento de Físico-Química pelo auxílio com os difratogramas refinados pelo método Rietveld.

Ao Prof. Dr. Sidney José L. Ribeiro pelas medidas de espectroscopia RAMAN que foram realizadas no laboratório de Materiais Fotônicos I.

Ao Prof. Dr. Peter Hammer pelos espectros XPS realizados no Laboratório Multiusuários de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE).

Ao Prof. Dr. Alberto José Cavalheiro e seu doutorando Alexander Alves da Silva pelas análises de metanol que foram realizadas no laboratório Nubbe (Núcleo de Bioensaio Biossíntese e Ecofisiologia de Produtos Naturais) no departamento de Química Orgânica.

A professora Zaghete que colaborou e muito para grande parte da realização deste trabalho.

A Luísa, Maria, Ademir, Tarek, Neide que estiveram sempre de prontidão ao me auxiliar nas questões burocráticas, técnicas, suporte e de laboratório.

Aos meus queridos amigos de faculdade Alan, Antônio Carlos, Bruno, Camila, Claudia, Denise, Fabiana, Glauco, Jardes, João Victor, João Paulo, Juliana, Leonardo, Lima Neto, Lívia, Marco Antônio, Pedro, Renan, Ricardo, Roberth, Rodrigo, Rodolfo, Tatiana, Tiago e Victor.

A meus tios e primos que sempre torceram por meu sucesso e a todos que de alguma forma passaram pela minha vida.

RESUMO

Este trabalho se baseou na síntese de catalisadores de TiO_2 modificados com cátions de nióbio estruturalmente através do método Pechini e superficialmente através da deposição de nióbio metálico por sputtering, caracterização destes catalisadores para verificar estas modificações, e a avaliação da atividade fotocatalítica na redução do CO_2 a metanol e da descoloração de soluções do corante Rodamina-B. A modificação do TiO_2 busca obter um aumento no tempo de recombinação do par elétron/buraco e conseqüentemente uma maior atividade fotocatalítica. A modificação em substituição do Ti^{4+} pelo Nb^{5+} visa promover a geração de níveis doadores de elétrons na estrutura cristalina e a modificação por deposição de nanopartículas de nióbio metálico por sputtering que atuarão como aceitadores de elétrons sobre a superfície dos catalisadores, modificações estas, que atuarão na redução do CO_2 . Partindo destas premissas, primeiramente foram sintetizados os catalisadores nas concentrações 0,0%; 0,5%; 1,0%; 2,5% (m/m) de nióbio, e posteriormente 5,0%; 10,0% e 20,0% (m/m) de nióbio através dos métodos citados. Os catalisadores obtidos foram caracterizados utilizando difratometria de Raios X (DRX - Rigaku Rint-2000), área de superfície S_{BET} (B.E.T. - Micrometrics ASAP 2010), espectroscopia RAMAN (HORIBA-HR 800), FEG/SEM (JEOL modelo JSM-7500F) e XPS (UNI-SPECS UHV) para analisar as características da superfície. Após a caracterização, os catalisadores foram submetidos a dois ensaios fotocatalíticos. O primeiro para avaliar a ocorrência da redução de CO_2 e o segundo visou avaliar a capacidade dos mesmos na descoloração oxidativa do corante Rodamina-B utilizando espectroscopia na região do UV-vis para obtenção dos resultados. Para verificar e quantificar a possível formação de radicais carbonila e álcool, cada amostra foi analisada por TOC (O.I. Analytical Aurora model 1030) e GC-FID (Varian CP-3800). Através das técnicas utilizadas para caracterização dos catalisadores observou-se que a fase cristalina predominante é a anatase e que o titânio foi substituído pelo nióbio na rede cristalina do TiO_2 . Quanto à influência da concentração de nióbio nos catalisadores observou-se que com o aumento da concentração de nióbio acarreta em um aumento na área de superfície dos catalisadores e uma diminuição na atividade fotocatalítica dos mesmos, mas que a deposição de nióbio metálico por sputtering aumenta esta atividade comprovadas nos ensaios de descoloração do corante Rodamina-B. Nos ensaios de redução do CO_2 foram obtidas concentrações de metanol de até 95 ppb, entretanto, há indícios da formação de outros compostos orgânicos.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Dióxido de carbono. Nióbio. Fotocatálise. Rodamina-B.

ABSTRACT

This work was based on synthesis of TiO₂ photocatalysts powders modified with Nb structurally by Pechini and superficially by metallic Nb depositing by sputtering, characterization of these photocatalysts powders to verify these changes, and evaluation of photocatalytic activity in the reduction of CO₂ to methanol and decolorization of dye rhodamine-B solutions. The TiO₂ modification tries to achieve an increase in the recombination time of the electron-hole pair and hence a higher photocatalytic activity. The modification to replace Ti⁴⁺ by Nb⁵⁺ aims to promote the generation of donor levels of electrons in the crystal structure and modification for nanoparticles deposition of metallic Nb by sputtering to act as acceptor of electrons on the photocatalysts powders surface, changes them, who will serve in reducing CO₂. Starting from these premises first photocatalysts powders were synthesized in the compositions of 0.0 %, 0.5 %, 1.0 %, 2.5 % (w/w) of Nb and subsequently 5.0% , 10.0 % and 20.0% (w/w) of Nb with the methods mentioned. The photocatalysts powders were characterized using X-ray diffraction (XRD-Rigaku Rint-2000) , surface area S_{BET} (EST-Micrometrics ASAP 2010) , Raman spectroscopy (HORIBA HR-800) , FEG / SEM (JEOL JSM-7500F) and XPS (UNI-SPECS UHV) to analyze the surface characteristics. After characterizing the photocatalysts powder underwent two photocatalytic tests. The first to assess the occurrence of CO₂ reduction and the second aimed at evaluating the capacity in the oxidative bleaching of the dye rhodamine-B using spectroscopy in the UV-vis region to obtain the results. To verify and quantify the possible formation of carbonyl and alcohol radicals, each sample was analyzed for TOC (Aurora Analytical model HI 1030) and FID-GC (Varian CP- 3800). Through the techniques used for characterization of photocatalyst powders was observed that the predominant crystalline phase is anatase and Ti was replaced by Nb in the crystalline lattice of TiO₂. Regarding the influence of the concentration of Nb in the photocatalysts powders was observed that with increasing concentration of Nb causes an increase in the surface area of the powders and a decrease in the photocatalytic activity but the deposition of metallic Nb by sputtering increases the activity proved in rhodamine-B decolorization tests. In trials to reduce CO₂ were obtained concentrations of methanol up to 95 ppb, however, evidences of the formation of other organic compounds were obtained.

Keywords: Titanium dioxide. Carbon dioxide. Niobium. Photocatalysis. Rhodamine-B

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência. BC: Banda de Condução.	22
Figura 2 -	Formas cristalográficas do TiO ₂ : anatase, rutilo e brookita.	24
Figura 3 -	Mecanismo proposto para a fotorredução do CO ₂ utilizando TiO ₂ como catalisador.	24
Figura 4 -	Condução por excitação de um elétron de um estado doador para a banda de condução em um semicondutor do tipo n.	27
Figura 5 -	Reações envolvidas no processo Pechini, desde a quelação dos cátions até a polimerização com etilenoglicol.	29
Figura 6 -	Representação esquemática do sistema DC-Sputtering.	30
Figura 7 -	Fluxograma da síntese da solução estoque de titânio.	32
Figura 8 -	Fluxograma da síntese da solução estoque de nióbio.	32
Figura 9 -	Fluxograma da síntese dos catalisadores de Nb-TiO ₂ modificados via Pechini.	37
Figura 10 -	Fluxograma da síntese dos catalisadores de Nb-TiO ₂ modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.	38
Figura 11 -	Esquema de montagem e partes do reator fotocatalítico de redução .	42
Figura 12 -	Esquema de montagem do reator fotocatalítico de oxidação.	43
Figura 13 -	Curvas TG/DTA obtidas no estudo de temperatura de calcinação dos catalisadores pré-calcinados: A) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) para determinação da rampa de temperatura final a ser aplicada aos catalisadores.	47
Figura 14 -	Curvas TG/DTA obtidas em avaliação de resíduos de matéria orgânica aplicadas aos catalisadores: A) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) calcinados à rampa de aquecimento adotada de 380°C por 1h e sequencial 500°C por 2h.	49
Figura 15 -	Difratogramas de Raios X sobrepostos dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering comparados com os padrões: TiO ₂ rutilo (R) JCPDS 78-1510 e TiO ₂ anatase syn (A) JCPDS 73-1764.	50

Figura 16 -	Difratogramas de Raios X sobrepostos dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering ampliadas em torno de $2\theta = 48^\circ$ do plano (2 0 0) anatase.	51
Figura 17 -	Difratogramas de Raios X sobrepostos dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering comparados com os padrões: TiO_2 rutilo (R) JCPDS 78-1510 e TiO_2 anatase syn (A) JCPDS 73-1764.	52
Figura 18 -	Difratogramas de Raios X sobrepostos dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering ampliadas em torno de $2\theta = 48^\circ$ do plano (2 0 0) anatase.	53
Figura 19 -	Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb- TiO_2 0,0% Nb (m/m), B) Nb- TiO_2 0,5% Nb (m/m), C) Nb- TiO_2 1,0% Nb (m/m) e D) Nb- TiO_2 2,5% Nb (m/m).	54
Figura 20 -	Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb- TiO_2 5,0% Nb (m/m), B) Nb- TiO_2 10,0% Nb (m/m) e C) Nb- TiO_2 20,0% Nb (m/m).	56
Figura 21 -	Espectros IV dos catalisadores sem deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb- TiO_2 0,0% Nb (m/m), B) Nb- TiO_2 0,5% Nb (m/m), C) Nb- TiO_2 1,0% Nb (m/m) e D) Nb- TiO_2 2,5% Nb (m/m), comparados com o pó comercial TiO_2 anatase Synth.	59
Figura 22 -	Espectros RAMAN sobrepostos dos catalisadores sem deposição de nióbio metálico por sputtering comparados com os padrões teóricos (A) anatase e (R) rutilo.	60
Figura 23 -	Espectros RAMAN sobrepostos dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering comparados com os padrões teóricos (A) anatase e (R) rutilo.	61
Figura 24 -	Espectros Kubelka-Munk de refletância difusa dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb- TiO_2 2,5% Nb (m/m), B) Nb- TiO_2 1,0% Nb (m/m), C) Nb- TiO_2 0,0% Nb (m/m) e D) Nb- TiO_2 0,5% Nb (m/m).	62
Figura 25 -	Extrapolação dos gráficos de Tauc para obtenção dos valores numéricos de band-gap dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb- TiO_2 0,0% Nb (m/m), B) Nb- TiO_2 0,5% Nb (m/m), C) Nb- TiO_2 1,0% Nb (m/m) e D) Nb- TiO_2 2,5% Nb (m/m).	63
Figura 26 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb- TiO_2 0,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	66

Figura 27 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	66
Figura 28 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	67
Figura 29 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	68
Figura 30 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 5,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	68
Figura 31 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 10,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	69
Figura 32 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 20,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	70
Figura 33 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering.	71
Figura 34 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.	72
Figura 35 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.	72
Figura 36 -	Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.	73
Figura 37 -	Espectros EDS e respectivas micrografias dos catalisadores não modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m).	75
Figura 38 -	Espectros EDS e respectivas micrografias dos catalisadores sem modificação por nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO ₂ 5,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO ₂ 10,0% Nb (m/m), C) Nb-TiO ₂ 20,0% Nb (m/m).	76
Figura 39 -	Espectros EDS e respectivas micrografias dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m).	77

Figura 40 -	Espectros XPS relativos à transição Ti_{2p} dos catalisadores: A) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) SPT e D) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT.	79
Figura 41 -	Espectros XPS relativos às transições NbO ₂ 3d _{3/2} e NbO ₂ 3d _{5/2} dos catalisadores: A) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT e B) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m).	80
Figura 42 -	Cromatogramas obtidos das injeções dos padrões de metanol de concentrações: A) 7,9 ppm; B) 0,79 ppm e C) 0,079 ppm.	84
Figura 43 -	Cromatogramas obtidos das injeções dos padrões de metanol de concentrações: A) 0,0079 ppm e B) 0,00079 ppm.	85
Figura 44 -	Curva analítica extraída através das áreas dos picos obtidos pelos padrões de metanol injetados.	86
Figura 45 -	Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) 6,0h e B) Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) SPT 2,0h.	87
Figura 46 -	Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) 0,5h e B) Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) SPT 0,5h.	88
Figura 47 -	Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) 0,5h e B) Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT 0,5h.	89
Figura 48 -	Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) 0,5h e B) Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) SPT 0,5h.	90
Figura 49 -	Curvas de decaimento de absorvância dos ensaios de branco: A) com fotocatalisador e sem iluminação UV e B) com fotocatalisador sem iluminação UV.	92
Figura 50 -	Curvas de decaimento de absorvância em função do tempo dos ensaios realizados para cada catalisador sintetizado em comparação com o pó comercial P25.	93
Figura 51 -	Curvas de decaimento de absorvância em função do tempo comparativas dos ensaios realizados para os catalisadores: Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m), Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m), Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) SPT e Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Massas medidas para o cálculo da concentração da solução estoque Pechini de titânio.	33
Tabela 2 -	Massas medidas para o cálculo da concentração da solução estoque Pechini de nióbio.	34
Tabela 3 -	Quantidades em gramas das misturas das soluções estoque para obtenção das composições em % de Nb e Ti (m/m).	36
Tabela 4 -	Tempos de retirada das amostras nos ensaios de redução do CO ₂ .	44
Tabela 5 -	Tempos de retirada das amostras nos ensaios de descoloração da Rodamina-B.	44
Tabela 6 -	Porcentagens anatase/rutilo e parâmetros de cela calculadas nos catalisadores Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m), Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m), Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) e Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	55
Tabela 7 -	Porcentagens anatase/rutilo e parâmetros de cela calculadas nos catalisadores Nb-TiO ₂ 5,0% Nb (m/m), Nb-TiO ₂ 10,0% Nb (m/m) e Nb-TiO ₂ 20,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	57
Tabela 8 -	Frequências dos picos característicos obtidos pelo método RAMAN das espécies cristalográficas TiO ₂ anatase e rutilo.	61
Tabela 9 -	Áreas superficiais obtidas pelo método S _{BET} dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	64
Tabela 10 -	Áreas superficiais obtidas pelo método S _{BET} dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering em comparação com catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.	65
Tabela 11 -	Relação entre as áreas superficiais S _{BET} e o diâmetro médio de partículas observadas por MEV nos catalisadores sintetizados.	74
Tabela 12 -	Concentrações de carbono orgânico total em ppm das amostras obtidas nos ensaios de redução do CO ₂ utilizando todos os catalisadores sintetizados.	82
Tabela 13 -	Concentrações de carbono orgânico total em ppm das amostras obtidas nos ensaios de redução do CO ₂ utilizando todos os catalisadores sintetizados em comparação ao tempo 0,0h.	83
Tabela 14 -	Áreas dos picos obtidos nos cromatogramas relativos aos padrões de metanol injetados em triplicata para a confecção da curva analítica.	85

Tabela 15 - Amostras analisadas por CG-FID escolhidas pelos maiores resultados positivos de concentração de matéria orgânica em relação ao tempo 0,0h avaliados por TOC.	87
Tabela 16 - Áreas dos picos e concentração de metanol das amostras analisadas por CG-FID.	90

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivos do trabalho	20
2	INTRODUÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Histórico da fotocatalise heterogênea	21
2.2	Fotocatalise heterogênea	21
2.3	TiO₂ como fotocatalisador	23
2.4	Catalisadores de TiO₂ modificados	25
2.5	Corantes: propriedades e aplicações de fotocatalisadores na degradação destes compostos	28
2.6	Método do ácido cítrico (método Pechini) para obtenção de pós cerâmicos	28
2.7	Método sputtering para modificação superficial de pós cerâmicos	30
3	METODOLOGIA	31
3.1	Síntese dos catalisadores	31
3.1.1	Preparação Das Soluções Estoque Pechini	31
3.1.1.1	Solução De Titânio	31
3.1.1.2	Solução De Nióbio	32
3.1.1.3	Padronização das soluções Pechini	33
3.1.2	Cálculo das composições a serem preparadas	35
3.1.3	Preparação dos catalisadores via Precusores Poliméricos (Pechini)	36
3.1.4	Preparação dos catalisadores via sputtering	37
3.2	Caracterização dos catalisadores por análise térmica TG/DTA, DRX, IV, Espectroscopia de refletância no UV-Vis (determinação de band-gap), RAMAN, S_{BET}, RIETVELD, MEV/EDS e XPS	38
3.2.1	Caracterização por análise térmica (TG/DTA)	38
3.2.2	Caracterização por difratometria de Raios X (DRX)	39
3.2.3	Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho IV	39
3.2.4	Caracterização pelo método de RIETVELD	39

3.2.5	Caracterização por espectroscopia RAMAN	40
3.2.6	Caracterização por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinação de band-gap	40
3.2.7	Caracterização por fisissorção de nitrogênio (S_{BET})	41
3.2.8	Caracterização por MEV/EDS	41
3.2.9	Caracterização por XPS	41
3.3	Estudo fotocatalítico	42
3.3.1	Condições dos ensaios de redução do CO_2 e de descoloração do corante Rodamina-B	43
3.3.1.1	Espectroscopia de absorbância no ultravioleta-visível (UV-vis)	45
3.3.1.2	Carbono orgânico total (TOC)	45
3.3.1.3	Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-FID)	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Caracterização dos catalisadores	47
4.1.1	Análise térmica (TG/DTA)	47
4.1.2	Difratometria de Raios X (DRX)	50
4.1.3	Método de RIETVELD	53
4.1.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	58
4.1.5	Espectroscopia RAMAN	60
4.1.6	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis) para determinação de band-gap	62
4.1.7	Área de Superfície (S_{BET})	64
4.1.8	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS)	65
4.1.9	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)	79
4.2	Ensaio fotocatalítico	81
4.2.1	Ensaio de redução do CO_2	81
4.2.1.1	Análise de formação de compostos orgânicos por TOC	81
4.2.1.2	Análise de formação e quantificação de metanol nas amostras por cromatografia gasosa (CG-FID)	84

4.2.2	Ensaio de oxidação	91
4.2.2.1	Ensaio de branco	91
4.2.2.2	Ensaio de fotodescoloração do corante Rodamina-B	93
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
6	CONCLUSÕES	97
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a preocupação com a conservação do meio ambiente vem crescendo devido à crescente degradação das condições de manutenção da vida. Notoriamente desde o século XVIII devido ao surgimento das indústrias e até hoje com a evolução da humanidade, estão sendo lançados na atmosfera toneladas de gases oriundos da queima de carvão mineral, petróleo e seus derivados ou ainda pelo desmatamento de matas e florestas.

Estes combustíveis, conhecidos como combustíveis fósseis, quando queimados geram entre outros produtos o CO_2 que têm a capacidade de reter radiação solar em forma de calor. O acúmulo na atmosfera de gases como CH_4 (metano), CFCs (clorofluorcarbonetos) e principalmente o CO_2 , são os responsáveis pelo fenômeno conhecido como “efeito estufa”. Tal efeito tem sido alvo de preocupação de estudiosos por todo o mundo, devido às consequências negativas trazidas ao nosso meio ambiente, pois com o aumento da temperatura global, severas mudanças climáticas vêm ocorrendo e tais mudanças têm se mostrado desastrosas por todo o globo.

Em confronto aos problemas gerados por esses gases, têm-se procurado meios de aproveitar tais gases convertendo-os em produtos que sejam proveitosos energeticamente para a humanidade, uma vez que, nos dias de hoje, a busca de energia limpa e renovável é cada vez maior, pois se sabe que as reservas de combustíveis fósseis amplamente utilizados são finitas.

Assim uma possível solução para este problema é a utilização da redução fotocatalítica do CO_2 atmosférico convertido em CH_3OH (metanol) a partir da radiação ultravioleta. O metanol é um combustível particularmente interessante uma vez que é de fácil transporte e armazenamento, podendo ser utilizado como aditivo em outros combustíveis, produção de formaldeído, tereftalato de dimetila (DMT) e éter metil-terc-butílico (MTBE).

O metanol também é bastante utilizado como matéria-prima para a produção de metil metacrilato (MMA), metil acrilato (MA) e metil aminas. É usado como solvente, em grande parte, devido a sua miscibilidade com a maioria dos solventes orgânicos. Este álcool é um excelente combustível para motores alternativos de alta compressão, bem como um dos combustíveis usados em aviões a jato e foguetes.

Os princípios e aplicações dos processos oxidativos avançados foram detalhadamente revisados^(1,2). A produção de metanol a partir da fotorredução do CO_2 vem sendo estudada desde o final do século XX⁽³⁻⁵⁾.

Outro grande problema na atualidade é a contaminação dos mananciais uma vez que a escassez dos recursos hídricos é crescente e a demanda por água potável aumenta a cada dia.

As indústrias têxteis são responsáveis pelo descarte de grande volume de água contaminada com resíduos orgânicos (corantes geralmente), que se não forem devidamente tratadas podem trazer danos à fauna e flora dos rios onde são descartados uma vez que em sua maioria esses materiais têm propriedades mutagênicas e carcinogênicas^(6,7).

Em virtude de tais problemas têm-se buscado cada vez mais por tecnologias que contribuam de maneira eficaz, inovadora e menos onerosa para o tratamento de efluentes domésticos e industriais⁽⁸⁾. Com relação aos processos de tratamento de resíduos industriais existem aqueles tradicionais que ainda são os mais utilizados, como por exemplo, carvão ativado, “air stripping”, tratamento biológico e incineração, dentre outros⁽⁹⁾.

1.1 Objetivos do trabalho

Este trabalho teve por objetivo a obtenção e caracterização de fotocatalisadores à base de dióxido de titânio modificados estrutural e superficialmente com nióbio e posteriormente a verificação da atividade destes catalisadores na redução de gás carbônico a metanol e na descoloração da solução de corante Rodamina-B. Os catalisadores foram obtidos através das técnicas Pechini e modificados pela deposição de nióbio metálico por sputtering. Por meio destas técnicas buscamos obter catalisadores nanoestruturados e avaliar se a modificação da estrutura e da superfície dos catalisadores por nióbio promova a redução fotocatalítica do gás carbônico à metanol.

2 INTRODUÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico da fotocatalise heterogênea

O desenvolvimento da fotocatalise teve início em 1972⁽¹⁰⁾, com o objetivo de criar sistemas para tratamento de água mais eficientes, descrevendo a oxidação em suspensão de TiO_2 reduzindo a água em hidroxila e oxigênio, quando incididos por radiação ultravioleta.

A partir de então várias pesquisas foram realizadas nos domínios da fotoeletroquímica dos semicondutores⁽¹¹⁾ e também da fotocatalise^(12,13), durante as últimas três décadas para fornecer informações fundamentais, conhecimento e aplicações práticas.

Nas décadas de 70 e 80 alguns trabalhos^(14,15) foram realizados na fotoquímica da conversão de energia solar por semicondutores para geração de combustíveis. O sistema clássico para produção de combustível é a fotodegeneração da água por luz ultravioleta.

Na atualidade, as aplicações para conservação ambiental têm sido um dos temas mais ativos na fotocatalise. A estabilidade de óxidos de metais os qualifica para fotocatalise. Vários óxidos metálicos⁽¹⁶⁻²¹⁾ semicondutores como TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 , e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, entre outros têm sido estudados para serem aplicados como fotocatalisadores.

Em particular, descobriu-se que o TiO_2 é um excelente fotocatalisador pois consegue degradar compostos orgânicos presentes no ar poluído e águas residuais⁽²²⁾. Muitos estudos foram publicados com os princípios, mecanismos e aplicações da fotocatalise⁽²³⁻²⁵⁾.

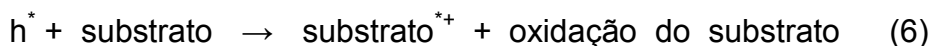
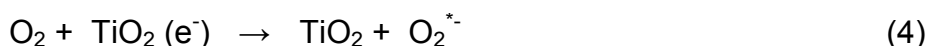
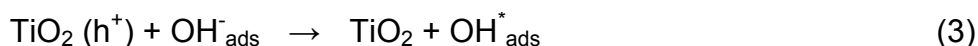
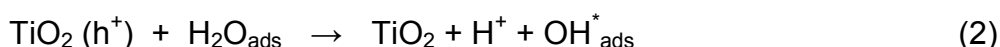
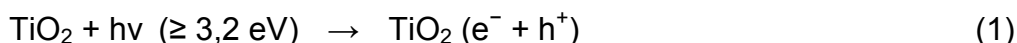
2.2 Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise pode ser realizada em vários meios, como gasoso, fase orgânica líquida e soluções aquosas. Quanto à catalise heterogênea padrão na fase líquida, o processo global pode ser dividido em cinco etapas independentes⁽²⁴⁾.

1. Transferência dos reagentes na fase líquida para a superfície.
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes.
3. Reação na fase adsorvida.
4. Dessorção dos produtos.
5. Remoção dos produtos da região de interface.

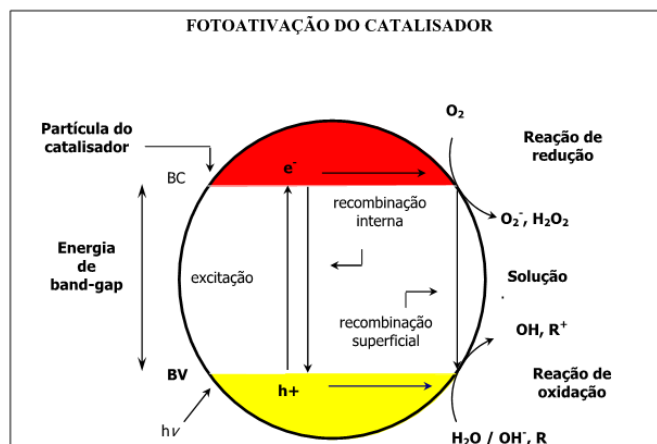
A reação fotocatalítica ocorre na fase adsorvida. A única diferença em comparação à catálise convencional é o tipo de ativação do catalisador, no qual a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica.

A fotocatalise em semicondutores, como o TiO_2 é iniciada pela absorção de um fóton com energia igual ou maior que o gap do semicondutor (3,2 eV para TiO_2), produzindo o par elétron/buraco (e^- / h^+), que se dissociam em fótons livres na banda de condução e buracos na banda de valência, como descrito nas Equações (1) à (6)⁽²⁶⁾.



Os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência podem se recombinar e dissipar a energia em forma de calor, ficarem presos nos estados metaestáveis de superfície, reagir com doadores de elétrons e receptores de elétrons adsorvidos na superfície ou ainda no interior da dupla camada elétrica das partículas carregadas que circundam os semicondutores. Na ausência de adequada captação do elétron ou preenchimento do buraco, a recombinação elétron/buraco ocorre dentro de poucos nanossegundos dissipando a energia armazenada⁽²⁷⁾, na situação inversa a recombinação se prejudica viabilizando as reações de oxirredução⁽²⁸⁾, como ilustra a Figura 1.

Figura 1 - Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semicondutor.
BV: Banda de valência. BC: Banda de Condução.



Fonte: Adaptado de SURI et al. (1993, p. 666).

2.3 TiO₂ como fotocatalisador

Entre os fotocatalisadores de óxidos de vários metais, ou seja, TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, SrTiO₃, e α-Fe₂O₃, entre outros o TiO₂ têm sido o mais estudado e é considerado como o mais eficiente. A estabilidade química e fotoquímica do TiO₂ o favorece como catalisador. O TiO₂ é estável em ácido e base e resistente a fotocorrosão. Devido à sua excelente estabilidade química, o TiO₂ não é tóxico e, muitas vezes é adicionado em alimentos e produtos médicos como um agente de coloração. Portanto o TiO₂ é considerado um material muito seguro para uso em aplicações ambientais. O TiO₂ pode ser produzido em grande escala e seu baixo custo o torna atraente como catalisador.

O TiO₂ é o fotocatalisador mais ativo dentre os semicondutores e o que mais têm sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Algumas das vantagens do TiO₂ são o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química em uma ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar⁽²⁹⁾.

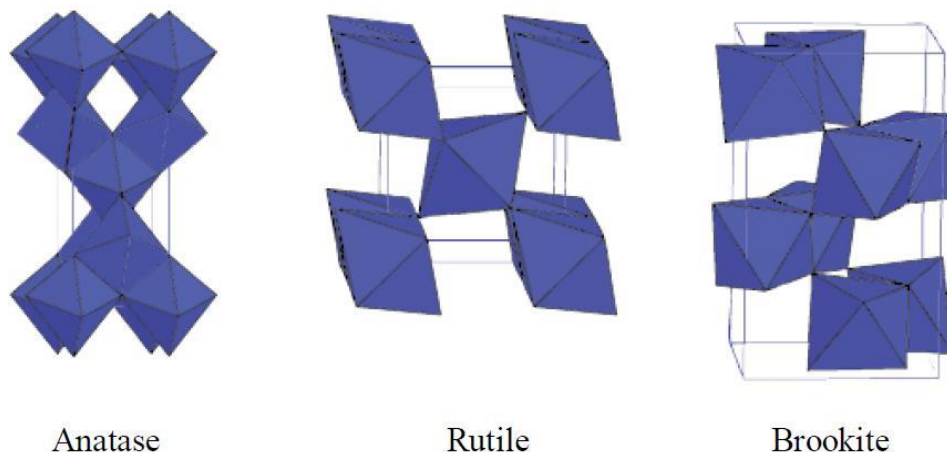
Estudos experimentais e teóricos têm ilustrado que a atividade catalítica e o mecanismo de reação do TiO₂ são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores⁽³⁰⁻³²⁾.

Três diferentes estruturas cristalinas de TiO₂ são conhecidas: rutilo, anatase e brookita. Apenas as formas rutilo e anatase são usadas em fotocatalise. A forma anatase apresenta maior atividade fotocatalítica que o rutilo. Geralmente é aceito que a taxa de recombinação elétron/buraco seja mais rápida na fase rutilo^(33,34). No entanto, a causa da maior atividade fotocatalítica de anatase ainda não está clara uma vez que existem alguns outros fatores a serem considerados para compreender o mecanismo exato da fotocatalise, como estrutura de superfície, a densidade de superfície de hidroxila, defeitos de estrutura, área de superfície específica, etc. Diagramas experimentais de fases indicam que o rutilo é mais estável termicamente do que a anatase, à temperatura ambiente e pressão atmosférica⁽³⁵⁾. Entretanto, os dados indicam que a termodinâmica da forma anatase é metaestável com relação ao rutilo em todas as condições de temperatura e pressão⁽³⁶⁾.

A estrutura do rutilo e da anatase podem ser descritas em termos de cadeias de octaedros TiO₆, mas de modo que a estequiometria seja TiO₂. Em octaedros TiO₆, cada íon Ti⁴⁺ é rodeado por um octaedro de seis íons O²⁻ compartilhados com outros

octaedros. As formas cristalográficas⁽³⁷⁾ do TiO_2 (rutilo, anatase e brookita) são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Formas cristalográficas do TiO_2 : anatase, rutilo e brookita.

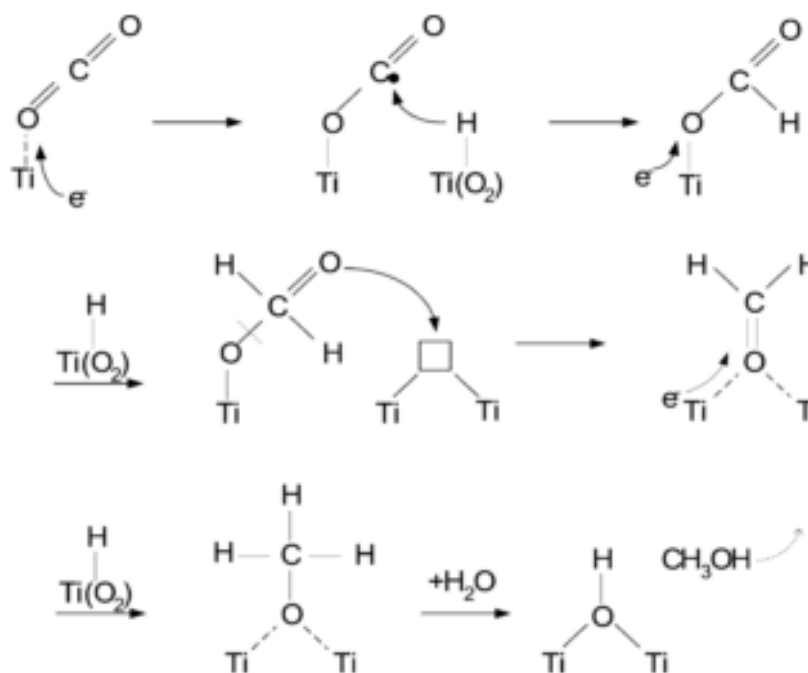


Fonte: CARP et al. (2004, p. 43).

A utilização de uma relação 75/25 entre as fases anatase/rutilo, obteve grande sucesso e tornou-se comercial com a produção de óxidos como o P25 da Degussa⁽³⁸⁾, com partículas nanométricas com área de superfície de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que é utilizado comercialmente como fotocatalisador, ele possui forte poder oxidativo e alta estabilidade química.

Para a redução do CO_2 foi proposto o seguinte mecanismo⁽³⁾, baseado na formação de elétrons livres (e^-) conforme ilustra a Figura 3:

Figura 3 – Mecanismo proposto para a fotorredução do CO_2 utilizando TiO_2 como catalisador.



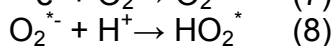
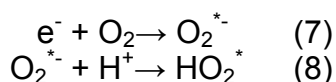
Fonte: WU (2009, p. 39).

Desta forma, após a formação do par elétron/buraco ocorre a oxidação de moléculas do substrato ou a redução de CO₂ que também estejam adsorvidos em sítios ativos na superfície do semicondutor.

Durante os processos fotocatalíticos, ocorridos na superfície da partícula, os fenômenos de oxidação e redução são separados apenas por alguns angstroms de distância. Isto confere um alto grau de recombinação ao par elétron/buraco. Para garantir a eficiência do processo tenta-se amenizar a ocorrência da recombinação entre os elétrons deslocados para a banda de condução e os respectivos buracos.

Por este motivo é necessário a presença de um agente oxidante ou um agente sequestrante de elétrons em solução, em geral o próprio oxigênio, que atuará retirando os elétrons da superfície do semicondutor^(26,38) e ainda a incorporação de metais a sua estrutura cristalina ou na superfície, como veremos posteriormente. Para a redução busca-se exatamente o oposto, que é aumentar a concentração de elétrons livres na superfície do catalisador.

Existem estudos que demonstram que o mecanismo de redução não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O₂^{*-}, HO₂^{*}, etc) formadas pela captura de elétrons fotogerados^(39,40), conforme indicam as equações 7 e 8.



2.4 Catalisadores de TiO₂ modificados

Um grande desafio em fotocatalise é a necessidade de melhorar a eficiência fotocatalítica. Para aumentar a atividade do TiO₂ muitas estratégias foram adotadas no passado, como a adição de metais nobres ao TiO₂ pode melhorar a eficiência fotocatalítica alterando as propriedades da superfície do TiO₂⁽⁶¹⁾.

Entre os diferentes fabricantes, o TiO₂ fabricado pela Degussa, TiO₂ - P25 (75% anatase e 25% rutilo), é o mais comumente utilizado devido à sua fotoatividade quando comparado à de outras fontes. Isto se deve à sua alta área de superfície em torno de 50 m².g⁻¹ e a sua complexa microestrutura cristalina resultante de um método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo recombinação⁽⁴¹⁾.

No entanto, apesar do TiO₂ ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/buraco é apontada como o principal limitante para o rendimento

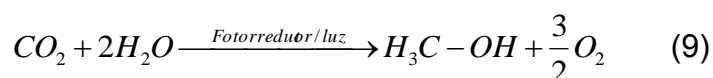
do processo. Algumas tentativas de minimizar tal recombinação têm sido estudadas como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície⁽⁴⁰⁻⁴⁸⁾.

A modificação do TiO₂ com metais de transição tais como ferro, cobre e cromo melhora a captura de elétrons para evitar a recombinação do par elétron/buraco durante a iluminação⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾. Acredita-se que esses metais de transição criam centros aceptores e doadores onde a recombinação elétron/buraco ocorre diretamente.

Fotocatalisadores de semicondutores acoplados podem melhorar os ganhos de eficiência fotocatalítica por aumentar a separação de carga e ampliando a gama energética de fotoexcitação⁽⁵²⁻⁵⁴⁾. Outros metais como platina, paládio, ouro e ródio também têm sido utilizados para aumentar a capacidade fotocatalítica do TiO₂ entretanto por serem raros e relativamente caros seu uso industrial se torna inviável.

A prata devido sua abundância e custo acessível têm sido utilizada no preparo de fotocatalisadores com excelente eficiência, aumentando sua capacidade catalítica. Para a fotodegradação de 1,4-diclorobenzeno, por exemplo, foi observado um aumento de 37% na atividade fotocatalítica do TiO₂ modificado com prata, com relação ao TiO₂ puro⁽⁴⁶⁾, enquanto que 50% de aumento de fotoatividade foi observado na oxidação de 2-propanol também por TiO₂ modificado com prata⁽⁴⁸⁾.

Diversos estudos têm sido realizados a cerca da fotorredução do CO₂⁽³⁻⁵⁾, equação (9). A síntese do TiO₂ modificado com prata⁽³⁾ promoveram taxas de rendimento de até 4,12 μmol de metanol / g de catalisador e com a configuração de 2% massa de Cu-TiO₂⁽⁴⁾ com 6 horas de radiação obteve rendimento de 118 μmol de metanol /g de catalisador.



Estudos recentes⁽⁵⁵⁾, indicam que catalisadores a base de TiO₂ modificados com prata em proporções de até 7% de prata (m/m) promoveu um aumento nas taxas de metanol obtidas.

O controle de alguns parâmetros do semicondutor como tamanho e forma das partículas⁽⁵⁶⁾, área da superfície de contato e proporção entre as fases cristalinas presentes^(38,57), são de vital influência no rumo da cinética das reações envolvidas, logo de aplicação direta nos materiais dos dispositivos fotocatalíticos.

Na fotorredução de CO₂ utilizando TiO₂ como catalisador⁽³⁻⁵⁾, observa-se que a fase cristalina anatase é a mais apropriada para o processo uma vez que tratada termicamente, apresenta simultaneamente os valores máximos de área específica e tamanho cristalino, logo o TiO₂ (anatase) sintetizado com alto grau de pureza apresenta

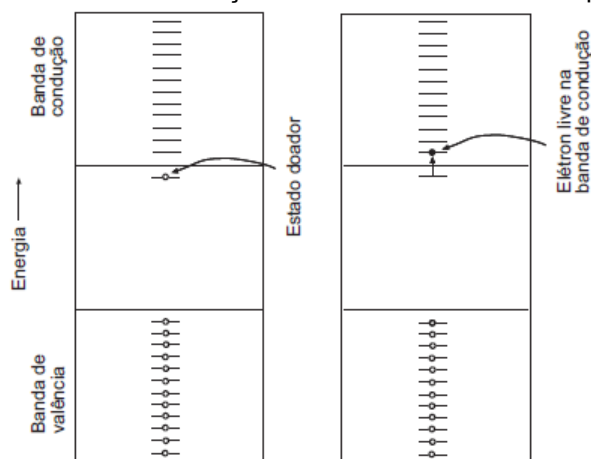
sensível aumento da eficiência fotocatalítica no processo, justificado pela diminuição gradual do tamanho de cristalito da fase anatase. Este tratamento térmico, também promove a formação da fase rutilo que têm eficiência catalítica menor, pois esta fase apresenta menor área específica dos cristais comparado à anatase⁽⁵⁸⁾. Entretanto há estudos que indicam que a mistura dessas duas fases pode contribuir para uma melhor atividade catalítica comparado com o desempenho de ambas isoladas^(59,60).

Outra alternativa na busca pelo aumento na atividade fotocatalítica pela modificação do TiO_2 com outros metais é a mistura ternária de óxidos de (Titânio, Estanho e Prata), essa mistura, apresentou atividades fotocatalíticas significativamente maiores que a obtida para o pó comercial P25 na descoloração do corante Rodamina-B⁽⁶¹⁾. Tal aumento na atividade é justificado pelo retardo na recombinação do par elétron/buraco gerado pela adição por Sn e Ag.

Em estudo sobre a atividade fotocatalítica na superfície do TiO_2 foi constatado a capacidade deste catalisador em adsorver uma gama extensa de moléculas como H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , SO_2 , NO , NH_3 e H_2S ⁽⁶²⁾.

A utilização de um substituinte que possui um número de elétrons de valência maior que o da matriz de Ti^{4+} como, por exemplo, Nb^{5+} pode resultar na sobra de um elétron que fica fracamente ligado à impureza e que ocupa um estado de energia situado dentro do intervalo de energia proibida, próximo à banda de condução. Como a energia de ligação desse elétron é pequena, ele é facilmente removido do átomo da impureza, tornando-se um elétron livre. Este substituinte recebe a denominação de doador e a condutividade será dependente da concentração de portadores de carga negativa na banda de condução, comportando-se como um semiconductor extrínseco do tipo n⁽⁶³⁾.

Figura 4 - Condução por excitação de um elétron de um estado doador para a banda de condução em um semiconductor do tipo n.



Fonte: CALLISTER JR (2002, p. 420).

Uma forma de se promover a substituição catiônica de Ti^{4+} por Nb^{5+} formando elétrons livres pode ser conseguido pelo método Pechini.

2.5 Corantes: propriedades e aplicações de fotocatalisadores na degradação destes compostos.

Os corantes mesmo em baixas concentrações são detectáveis a olho nu. Alguns deles possuem elevada solubilidade em água e quando lançados sem tratamento contaminam os mananciais e a fauna e flora aquática. Portanto, métodos para a remoção de corantes em efluentes têm recebido enorme atenção.

A toxicidade dos corantes estão relacionados entre outros ao tempo de exposição à pele, ingestão e inalação⁽⁶⁴⁾. Os corantes azo-aromáticos e seus intermediários possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas⁽⁶⁵⁻⁶⁸⁾

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem (etapa no tingimento de fibras) é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento e aplicação desses corantes^(68,69).

Atualmente é crescente a necessidade de se desenvolver tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes uma vez que as regras de proteção ambiental estão cada vez mais rígidas⁽⁷⁰⁻⁷²⁾.

A utilização de semicondutores como SnO_2 , TiO_2 e SnO_2-TiO_2 aprimoraram a degradação fotocatalítica do corante têxtil com grupo azo constatando índices de degradação mais ativos para o SnO_2-TiO_2 em relação ao SnO_2 e TiO_2 separados devido à elevada separação de carga que ocorre no composto binário⁽⁷³⁾.

2.6 Método do ácido cítrico (método Pechini) para obtenção de pós cerâmicos

O método do ácido cítrico é uma ferramenta muito útil para a obtenção de pós cerâmicos uma vez que é possível através deste método controlar parâmetros como composição e temperatura, garantindo uma maior homogeneidade dos componentes⁽⁷⁴⁻⁷⁷⁾.

A patente original do método⁽⁷⁵⁾ descreve a formação de uma resina polimérica, obtida por poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidroxicarboxílicos e um polihidroxiálcool como etileno glicol. Ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG) são usualmente utilizados no processo Pechini.

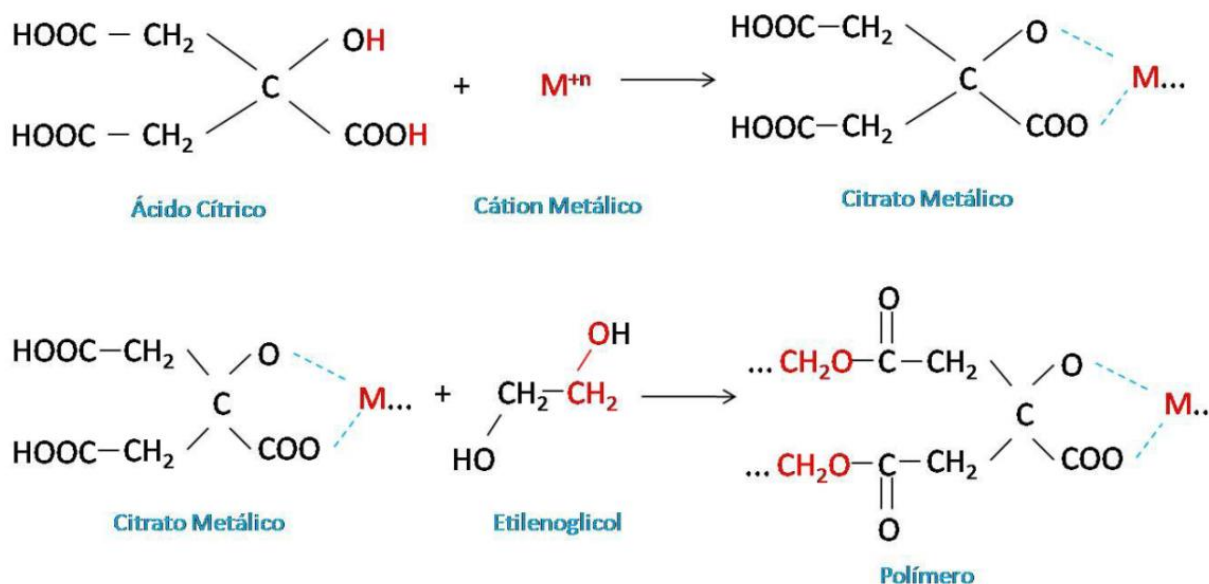
O método químico de obtenção dos pós se baseia na quelação de cátions (metais) por ácido cítrico em solução aquosa. Após a síntese da solução de citrato, a mesma é misturada com etilenoglicol para promover a polimerização por intermédio da reação de poliesterificação. O precursor polimérico (poliéster) formado durante a etapa de polimerização pode ser utilizado para preparação dos pós^(76,77). A temperatura de tratamento térmico do precursor polimérico precisa ser suficiente para promover a pirólise do polímero, mas não o suficiente para promover a cristalização.

Um importante aspecto do método dos precursores poliméricos é que a estequiometria inicial do metal é preservada, durante a polimerização. Na resina polimérica os cátions são distribuídos uniformemente. Aquecendo o poliéster em temperaturas acima de 300°C ocorre uma quebra do polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino do óxido do metal com dimensões nanométricas.

Porém o problema deste processo é que o controle do tamanho de partículas é bastante difícil, já que na calcinação pode ocorrer a formação de aglomerados⁽⁷⁷⁾.

O processo de formação do citrato metálico e posteriormente do polímero que se forma quando adicionado etilenoglicol ao citrato metálico é ilustrada pela Figura 5.

Figura 5 - Reações envolvidas no processo Pechini, desde a quelação dos cátions até a polimerização com etilenoglicol.

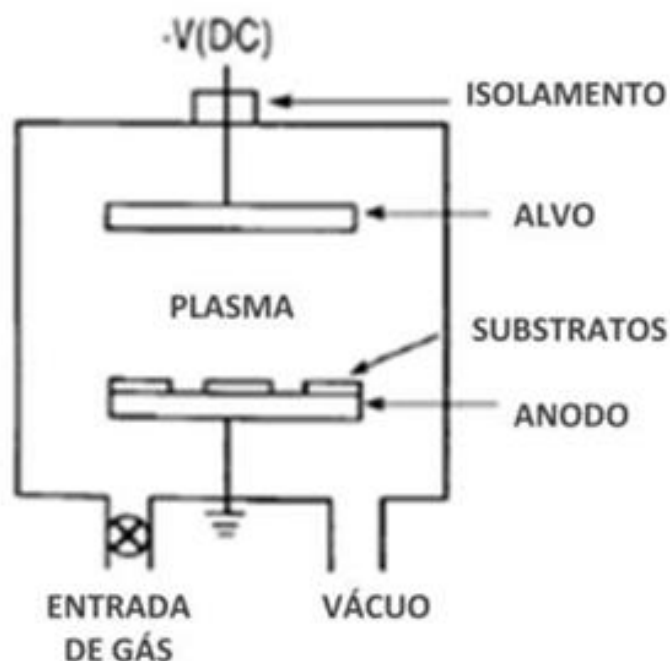


Fonte: NUÑEZ (2009, p.27)

2.7 Método sputtering para modificação superficial de pós cerâmicos.

O processo sputtering⁽⁷⁸⁾ de pulverização catódica consiste na vaporização de átomos sobre uma superfície, neste caso um disco de nióbio metálico (alvo/cátodo) é vaporizado formando um plasma com átomos ionizados de nióbio que são acelerados por um campo elétrico. Então estes átomos ionizados são depositados em um substrato (ânodo), neste caso (pastilhas prensadas de todas as composições sintetizadas via Pechini), promovendo a modificação superficial destes materiais como ilustra a Figura 6. Estudos acerca deste tipo de deposição demonstraram que deposições em concentrações de até 5% (m/m) de nióbio promovem a substituição do Ti^{4+} pelo Nb^{5+} , constatada pelo aumento da condutividade elétrica do material⁽⁷⁹⁾.

Figura 6 - Representação esquemática do sistema DC-sputtering.



Fonte: OHRING (1991, p.103)

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese dos catalisadores

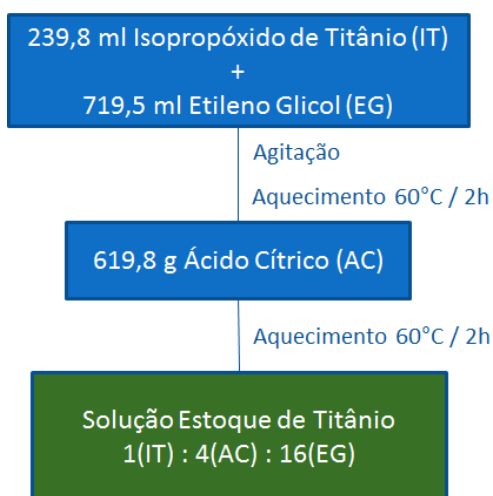
Para o desenvolvimento deste trabalho foram sintetizados catalisadores à base de dióxido de titânio modificados com nióbio nas concentrações 0,00; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 10,00 e 20,00 % nióbio (m/m). Estes catalisadores foram sintetizados pelo método Pechini calculando-se as composições molares de seus componentes de maneira a obter 10,0 g de cada catalisador no final, sendo essa, uma boa margem para posteriores caracterizações e realização dos ensaios fotoquímicos de redução do CO₂, descoloração do corante Rodamina-B.

3.1.1 Preparação das soluções estoque Pechini

Foram preparadas duas soluções estoque de cátions de titânio e nióbio, para as quais foram adotadas as seguintes metodologias:

3.1.1.1 Solução de titânio

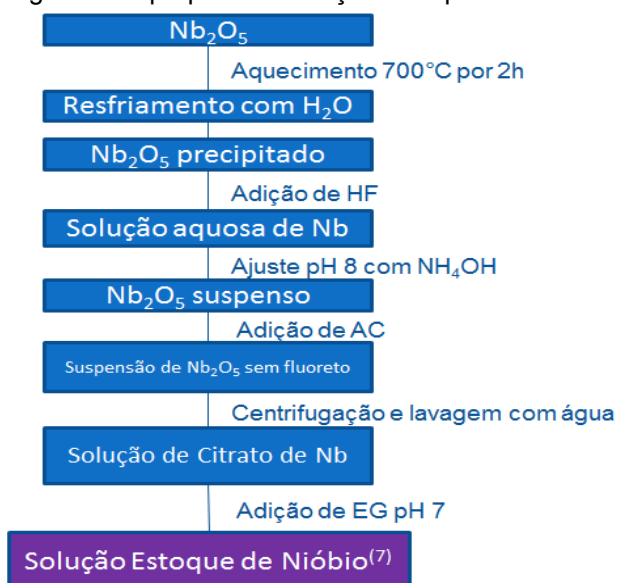
Para o preparo da solução de titânio, 719,5 ml de etilenoglicol foram adicionados a 238,8 ml de isopropóxido de titânio sob agitação constante e aquecida à temperatura de 60° por duas horas. Em seguida foram adicionados à solução 619,8 g de ácido cítrico mantendo-se a temperatura de 60°C e continua agitação por mais 2 horas para garantir a completa dissolução do ácido cítrico e a completa polimerização dos quelatos de titânio formados previamente. Esta solução foi preparada na proporção em mols de 1 : 4 : 16, considerando-se 1 mol de titânio para 4 mols de ácido cítrico para 16 mols de etilenoglicol. A solução resultante foi filtrada para remoção de possíveis precipitados. O fluxograma contendo o passo-a-passo do preparo da solução de titânio está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma do preparo da solução estoque de titânio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.1.2 Solução de nióbio

A solução de nióbio utilizada foi obtida aquecendo-se Nb_2O_5 a 700°C por duas horas e em seguida resfriada em água no qual o Nb_2O_5 ficou precipitado. Em seguida este óxido foi solubilizado pela adição de ácido fluorídrico e o pH da solução ajustado em 8 pela adição de NH_4OH . Pela adição de ácido cítrico obteve-se uma suspensão de nióbio que foi centrifugada e lavada com água restando então solução de citrato de nióbio. Por fim a esta solução foi adicionado etilenoglicol de pH 7 obtendo-se então a solução Pechini de nióbio⁽⁸⁰⁾. O fluxograma contendo o passo-a-passo do preparo da solução de nióbio está ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma do preparo da solução estoque de nióbio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.1.3 Padronização das soluções Pechini.

O seguinte passo após a preparação das soluções estoque Pechini de titânio e nióbio foi sua padronização, o método gravimétrico foi utilizado, sendo que para isso foram utilizados cadinhos de platina. O método de padronização foi igual para as duas soluções como descrito a seguir.

Foram utilizados três cadinhos de platina, e a massa seca de cada cadinho foi medida, sendo estas massas chamadas de m_{c1} , m_{c2} e m_{c3} . Foram então adicionados aproximadamente 1 g de solução Pechini em cada cadinho, sendo que estas massas de solução também foram medidas e chamadas de m_{s1} , m_{s2} e m_{s3} .

Estas soluções foram calcinadas a 800°C em forno, pelo período de uma hora, para garantir que todos os compostos orgânicos fossem oxidados a $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, restando no cadinho apenas o óxido do metal em questão. Os cadinhos foram resfriados, e quando estavam à temperatura ambiente, suas massas finais foram medidas, sendo chamadas de m_{c+p1} , m_{c+p2} e m_{c+p3} correspondendo à $m_{\text{cadinho}+P61}$, $m_{\text{cadinho}+P62}$ e $m_{\text{cadinho}+P63}$.

Assim, de posse das massas m_{c+p} , m_c e m_s elaborou-se a Tabela 1 para o cálculo da concentração de titânio na solução estoque Pechini.

Tabela 1- Massas medidas para o cálculo da concentração da solução estoque Pechini de titânio.

Nº do cadinho	m_c (g)	m_{c+s} (g)	m_s (g)	m_{c+p} (g)	m_p (g)
1	15,486	16,588	1,102	15,508	0,022
2	15,485	16,090	0,605	15,496	0,011
3	17,893	19,169	1,276	17,919	0,027

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de m_p se referem a quantidade em gramas de TiO_2 remanescentes após a calcinação em forno. Para avaliarmos somente a quantidade de titânio presente na solução estoque seguem os seguintes cálculos:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol TiO}_2 (79,866\text{g}) & - & 1 \text{ mol de Ti } (47,867\text{g}) \\
 m \text{ (g) do pó cadinho 1 } (0,022\text{g}) & - & m \text{ (g) Ti no pó cadinho 1} \\
 m \text{ (g) Ti no pó cadinho 1} & = & 0,013\text{g}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol TiO}_2 (79,866\text{g}) & - & 1 \text{ mol de Ti } (47,867\text{g}) \\
 m \text{ (g) do pó cadinho 2 } (0,011\text{g}) & - & m \text{ (g) Ti no pó cadinho 2} \\
 m \text{ (g) Ti no pó cadinho 2} & = & 0,007\text{g}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol TiO}_2 (79,866\text{g}) & - & 1 \text{ mol de Ti } (47,867\text{g}) \\
 m \text{ (g) do pó cadinho 3 } (0,027\text{g}) & - & m \text{ (g) Ti no pó cadinho 3} \\
 m \text{ (g) Ti no pó cadinho 3} & = & 0,016\text{g}
 \end{array}$$

Para obtenção da concentração em (m(g) Ti / m(g) sol Ti) na solução estoque Pechini de titânio utilizamos a Equação 10:

$$C_{Sol\ Pechini\ Ti} = \left[\frac{\left(\frac{m_{c1}}{m_{s1}}\right) + \left(\frac{m_{c2}}{m_{s2}}\right) + \left(\frac{m_{c3}}{m_{s3}}\right)}{3} \right] \quad (10)$$

Em (g) de titânio / (g) de solução estoque de titânio. Que retorna um resultado de:

Concentração em (m(g) Ti / m(g) solução estoque de Ti) = 0,012

De forma análoga, de posse das massas m_{c+p} , m_c e m_s elaborou-se a Tabela 2 para o cálculo da concentração de nióbio na solução estoque Pechini de nióbio.

Tabela 2 - Massas medidas para o cálculo da concentração da solução estoque Pechini de nióbio.

Nº do cadinho	m_c (g)	m_{c+s} (g)	m_s (g)	m_{c+p} (g)	m_p (g)
1	18,025	19,189	1,164	18,078	0,053
2	17,947	19,396	1,448	18,013	0,065
3	17,900	18,967	1,067	17,948	0,048

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de m_p se referem a quantidade em gramas de Nb_2O_5 remanescentes após a calcinação em forno. Para avaliarmos somente a quantidade de nióbio presente na solução estoque seguem os seguintes cálculos:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol } Nb_2O_5 (265,807g) & - & 2 \text{ mol de Nb } (185,812g) \\ m \text{ (g) do pó cadinho 1 } (0,053g) & - & m \text{ (g) Nb no pó cadinho 1} \\ m \text{ (g) Nb no pó cadinho 1} & = & 0,037g \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol } Nb_2O_5 (265,807g) & - & 2 \text{ mol de Nb } (185,812g) \\ m \text{ (g) do pó cadinho 2 } (0,065g) & - & m \text{ (g) Nb no pó cadinho 2} \\ m \text{ (g) Nb no pó cadinho 2} & = & 0,046g \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol } Nb_2O_5 (265,807g) & - & 2 \text{ mol de Nb } (185,812g) \\ m \text{ (g) do pó cadinho 3 } (0,048g) & - & m \text{ (g) Nb no pó cadinho 3} \\ m \text{ (g) Nb no pó cadinho 3} & = & 0,034g \end{array}$$

Utilizando a Equação (10), a mesma utilizada para a solução estoque de titânio obtém-se o resultado para a concentração da solução estoque de nióbio:

Concentração em (m(g) Nb / m(g) solução estoque Nb) = 0,032

3.1.2 Cálculo das composições a serem preparadas

Obtidas as concentrações reais das soluções estoque de titânio e nióbio podemos então misturá-las para obter as composições de concentração em massa de nióbio de 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0% para uma massa final de 10 g de catalisador.

Abaixo serão mostrados os cálculos referentes ao preparo da composição 0,5% Nb, para exemplificar os cálculos das massas utilizadas para o preparo das demais composições.

Para 10 g de catalisador final, teremos que ter uma massa de 0,050 g de nióbio para atingir a concentração 0,5% (m/m) o restante da massa virá do titânio e do oxigênio produtos finais da calcinação, ou seja, TiO_2 e Nb_2O_5 portanto:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol } Nb_2O_5 (265,807g) & - & 2 \text{ mols Nb } (185,812g) \\ m \text{ (g) do pó } Nb_2O_5 & - & m \text{ (g) Nb no pó final } (0,050g) \\ m \text{ (g) do pó } Nb_2O_5 & = & 0,072 \text{ g} \end{array}$$

Portanto a massa para completar os 10 g finais do catalisador, virá do TiO_2 ou seja 9,929 g. Para calcular a massa de solução de nióbio necessária para a composição 0,5% Nb sabendo que a concentração da solução estoque é 0,032 g Nb / g sol estoque Nb procedemos da seguinte forma:

$$\begin{array}{rcl} 1,000 \text{ g solução Nb} & - & 0,032 \text{ g de Nb} \\ m \text{ (g) sol Nb} & - & 0,050 \text{ g de Nb} \\ m \text{ (g) sol Nb} & = & 1,563 \text{ g} \end{array}$$

Para calcular a massa de solução de titânio necessária para a composição 0,5% Nb temos:

$$\begin{array}{rcl} 9,929 \text{ g } TiO_2 & - & 79,866 \text{ g (1 mol } TiO_2) \\ m \text{ (g) Ti no pó final} & - & 47,867 \text{ g (1 mol Ti)} \\ m \text{ (g) Ti no pó final} & = & 5,951 \text{ g} \end{array}$$

Como a concentração da solução estoque de titânio calculado foi de 0,012 g Ti / g sol titânio temos:

$$\begin{aligned} \text{massa (g) sol Ti} &= [(5,951 \text{ g) Ti}] / [(0,012 \text{ g) Ti / g sol Ti}] \\ \text{massa (g) sol Ti} &= 495,917 \text{ g} \end{aligned}$$

Desta forma podemos calcular as concentrações das demais composições e elaborar a Tabela 3:

Tabela 3 – Quantidades em gramas das misturas das soluções estoque para obtenção das composições em % de Nb e Ti (m/m).

Composição %Nb (m/m)	Massa Sol. Nb (g)	Massa Sol. Ti (g)
0,0	0,0	499,5
0,5	1,6	495,9
1,0	3,2	492,3
2,5	7,8	481,6
5,0	15,6	463,7
10,0	31,2	428,0
20,0	62,5	356,6

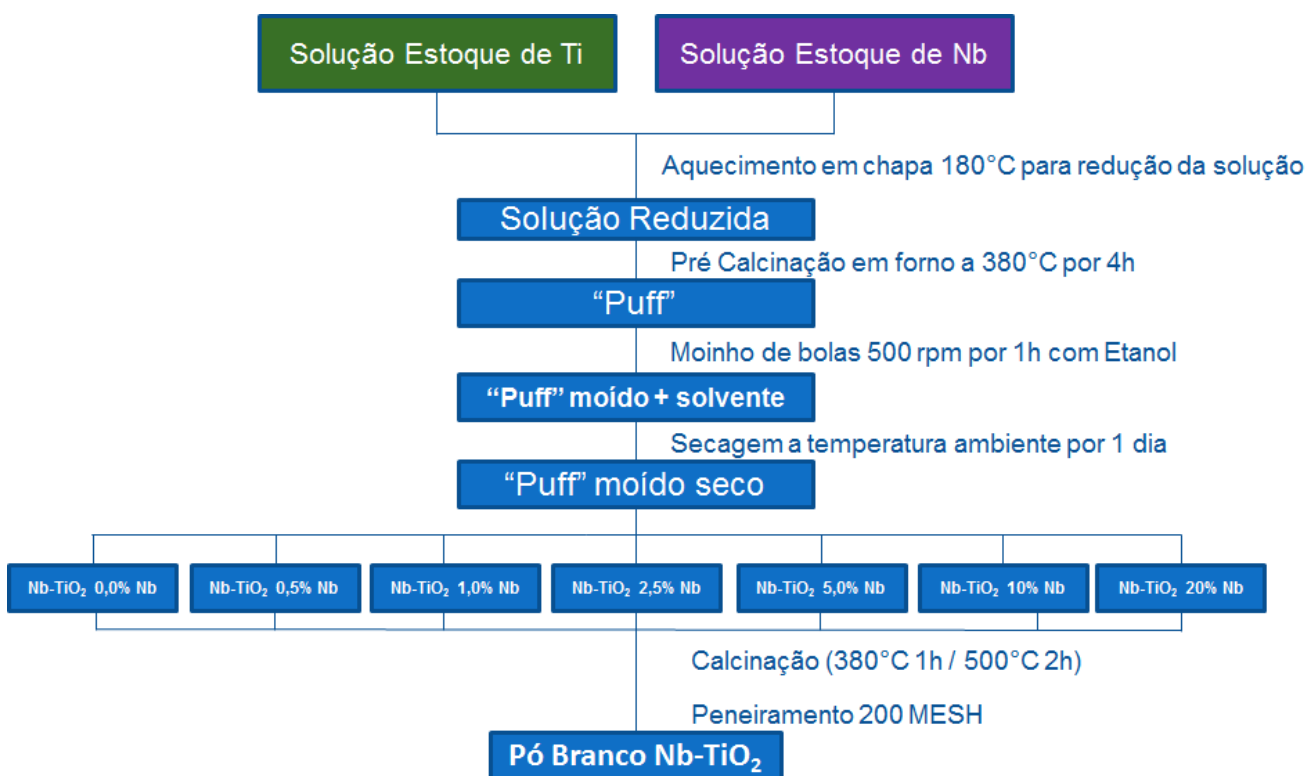
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.3 Preparação dos catalisadores via Precursores Poliméricos (Pechini)

Estabelecidas as massas das misturas para as composições determinadas o próximo passo foi aquecer cada composição em chapa sob agitação constante (aproximadamente 180°C) até que a solução adquirisse forma vítrea, sendo então transferida para um forno e realizada uma pré-calcinação a 380°C durante 4 horas, na qual se obtém o material pré-calcinado (material com aparência de carvão em pó, devido à queima parcial dos precursores poliméricos que são orgânicos), posteriormente este material pré-calcinado foi macerado em almofariz de ágata, assim obtendo um pó finamente dividido. Este material pré-calcinado foi submetido à homogeneização e desaglomeração das partículas com adição de etanol em moinho de bolas rotativo a 150 rpm por 1 hora. Após ser moída, a pasta composta pelo material pré-calcinado e etanol foi deixada secando por um dia.

Com as sete composições já pré-calcinadas e moídas, um estudo de temperatura final de calcinação do material pré-calcinado foi feito (verificar seção de resultados mais à frente) no qual foi estabelecida uma rampa de aquecimento de 380°C por uma hora e sequencial 500°C por duas horas. Aplicada esta rampa ao material pré-calcinado de cada composição, obteve-se um pó branco que sequencialmente foi peneirado em peneira de granulometria 200 MESH. O fluxograma contendo o passo-a-passo desde a mistura das soluções Pechini até a obtenção dos catalisadores estão ilustrados na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma da síntese dos catalisadores de Nb-TiO₂ modificados via Pechini.

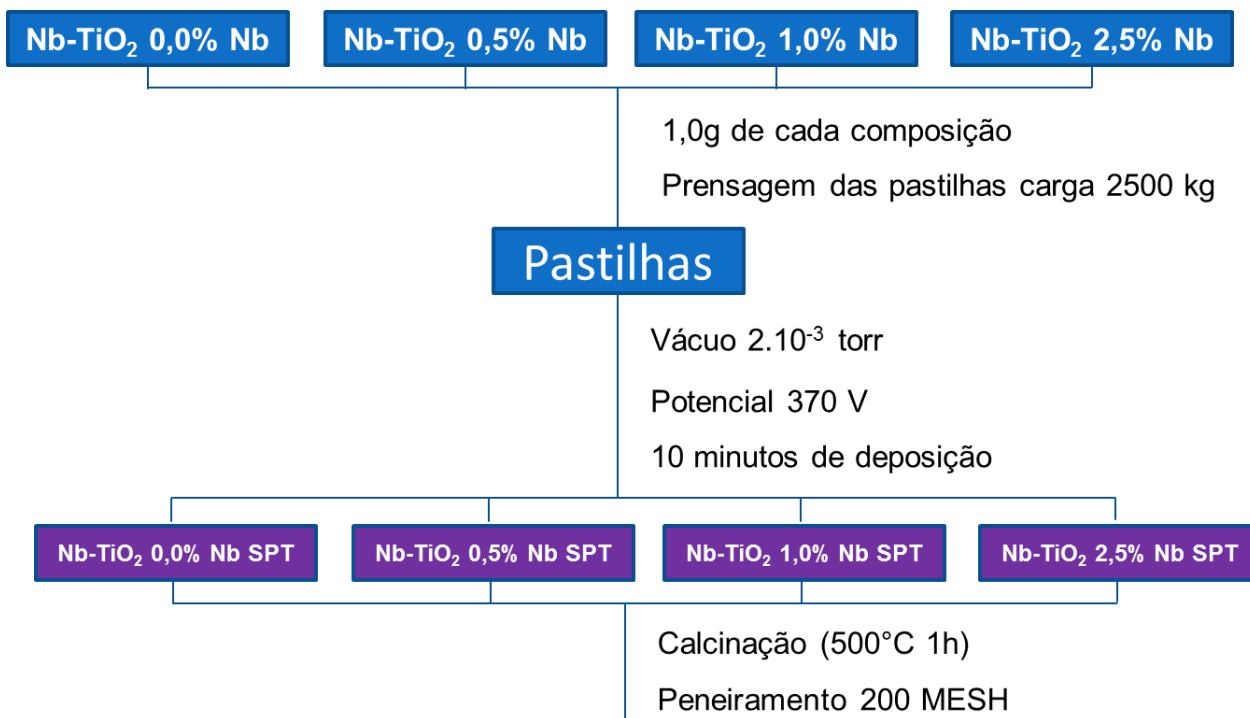


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.4 Preparação dos catalisadores via sputtering

Com todas as composições preparadas pelo método Pechini, o próximo passo foi modificar os catalisadores obtidos com nióbio metálico pelo método de deposição via DC-magnetron sputtering. Para tal, foram preparadas quatro pastilhas de aproximadamente 1,0 g de cada das composições 0,0; 0,5; 1,0 e 2,5% (m/m) de nióbio que foram prensadas em uma prensa hidráulica aplicando-se uma carga de 2500 kg. As pastilhas foram introduzidas na câmara de deposição e em seguida utilizando-se um alvo metálico de nióbio foram submetidas às condições de vácuo de $2 \cdot 10^{-3}$ torr, potencial de 370 V e uma corrente de 0,055 A em um tempo de deposição de 10 minutos⁽⁷⁸⁾. As pastilhas então foram maceradas em almofariz de ágata e calcinadas novamente a 500°C por 1 hora peneiradas em peneira de granulometria 200 MESH e então reservadas para posterior caracterização dos catalisadores. O fluxograma contendo o passo-a-passo da síntese dos catalisadores de Nb-TiO₂ modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustrados na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma da síntese dos catalisadores de Nb-TiO₂ modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Caracterização dos catalisadores por análise térmica TG/DTA, DRX, IV, Espectroscopia de refletância no UV-Vis (determinação de band-gap), RAMAN, S_{BET}, RIETVELD, MEV/EDS e XPS

3.2.1 Caracterização por análise térmica (TG/DTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação de massa do material analisado é medida em função da temperatura aplicada. Através da análise da curva são obtidos dados sobre a estabilidade térmica da amostra e dos intermediários. Já a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura⁽⁸²⁾. As análises térmicas de TG/DTA foram realizadas com a finalidade de se obter informações sobre a temperatura máxima de calcinação dos catalisadores em que a fase cristalográfica rutilo não fosse formada. Foi utilizado o equipamento Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão utilizado foi a alfa alumina (α -Al₂O₃), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e

submetidas à velocidade de aquecimento de 20°C/min (30°C à 1200°C) e fluxo de O₂ de 30 cm³/min.

3.2.2 Caracterização por difratometria de Raios X (DRX)

As análises DRX foram realizadas utilizando os parâmetros de medidas de fonte de radiação a linha de emissão do cobre (Cu K α , $\lambda = 0,154\text{nm}$), com voltagem de aceleração de 42kV, corrente de 120mA e velocidade de varredura de 4° 2 θ min⁻¹, a fim de se verificar a cristalinidade do material, sendo assim possível identificar se a fase principal dos fotocatalisadores de TiO₂ é a fase esperada, ou seja, anatase.

3.2.3 Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho IV

A espectroscopia na região do infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Se a molécula receber luz com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. As medidas de espectroscopia IV foram realizadas no aparelho FTIR Shimadzu 8300 por meio da técnica de transmissão (resolução de 4 cm⁻¹, região espectral 4000 a 400 cm⁻¹ e 50 varreduras).

3.2.4 Caracterização pelo método de RIETVELD

O método de Rietveld têm como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma obtido e a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os

parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural.

3.2.5 Caracterização por espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, permitindo assim sua identificação. Sua análise se baseia na luz, monocromática de determinada frequência que é espalhada ao incidir sobre o material a ser estudado e cuja maior parte da luz espalhada também apresenta a mesma frequência daquela incidente. A espectroscopia RAMAN é bastante utilizada para a caracterização de materiais que podem apresentar diferentes fases, como por exemplo, o TiO₂, que apresenta as formas anatase, rutilo e brookita, as quais apresentam espectros RAMAN bem diferentes. As medidas de espectroscopia RAMAN foram realizadas no aparelho HORIBA – HR 800 com laser de 632,8 nm.

3.2.6 Caracterização por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) para determinação de band-gap

Os catalisadores foram submetidos à caracterização por espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro da marca VARIAN, modelo CARY 500. O band-gap dos óxidos foi obtido utilizando-se a função de remissão de Kubelka-Munk, descrita na Equação 11⁽⁸³⁾:

$$F(R) = \left(\frac{(1-R)^2}{2R} \right) \quad (11)$$

Esta equação relaciona a função remissão $F(R)$ com a medida no modo de refletância pelo espectrofotômetro. Pode-se ainda utilizar o gráfico de $Tauc^{(84)}$ para obter o valor numérico do band-gap.

O gráfico de $Tauc^{(84)}$ pode ser obtido pelo quadrado da multiplicação da função remissão pela energia de fótons versus a energia de fótons, ou seja: $(F(R).E)^2$ versus E . Sendo que o valor numérico do band-gap pode ser obtido extrapolando-se a linearização da curva na região exponencial, para o eixo das abscissas, quando $(F(R).E)^2 = 0$.

3.2.7 Caracterização por fisissorção de nitrogênio (S_{BET})

Este método de análise realiza medidas de área de superfície específica através da determinação do volume de gás N_2 adsorvido na superfície dos catalisadores. As medidas de S_{BET} foram realizadas num equipamento de análise de adsorção de N_2 (B.E.T. - Micrometrics ASAP 2010).

3.2.8 Caracterização por MEV/EDS

Para a obtenção de micrografias dos catalisadores, foi utilizada a técnica de microscopia de varredura. Utilizou-se um microscópio do tipo Field Emission Scanning Electron Microscope, da marca JEOL e modelo JSM-7500F de ampliação máxima 1.000.000 de vezes, que se encontra no laboratório LIEC. As amostras foram preparadas pelo técnico, previamente suspensas em acetona e submetidas a ultrassom para dispersão do pó, posteriormente uma gota desta suspensão foi adicionada ao porta amostras de silício, e a acetona deixada evaporar naturalmente, a tensão de aceleração utilizada foi de 2,0kV até 7,0kV, dependendo da amostra. A caracterização por MEV/EDS é utilizada para que se possa verificar a morfologia das partículas, ou seja, seu tamanho e forma, a existência de aglomerados etc.

3.2.9 Caracterização por XPS

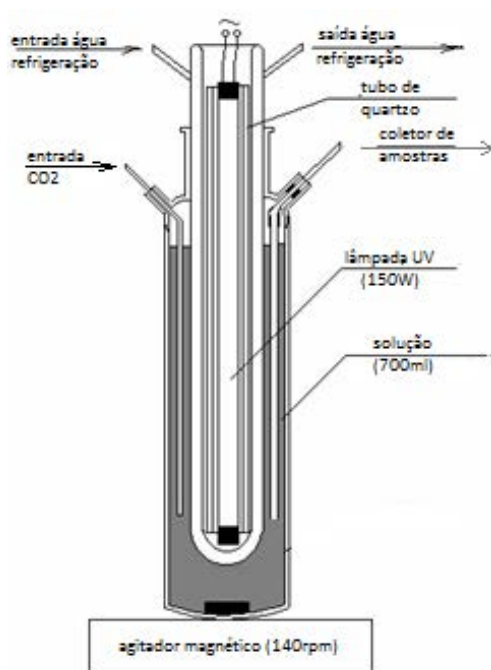
A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro (UNI-SPECS UHV) para analisar a estrutura química e verificar as alterações na composição química em função da modificação com nióbio. A pressão base do sistema foi menor que 10^{-6} Pa. A linha $\text{Mg K}\alpha$ foi usada ($h\nu = 1253,6$ eV) e a energia de passo do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de caroço C 1s, O 1s, Ti 2p, Nb $3d_{5/3}$ e Nb $3d_{3/2}$ e do pico Auger MVV foi subtraído utilizando o método de Shirley. As energias de ligação do espectro foram corrigidas usando um componente hidrocarboneto do polímero fixado em 285,0 eV. A composição da camada da superfície foi determinada pelas proporções das áreas de picos relativas corrigidas pelos fatores de sensibilidade (Scofield) dos elementos correspondentes.

3.3 Estudo fotocatalítico

Foram realizados dois tipos de testes fotocatalíticos um para o estudo da redução do CO₂ à metanol e outro para o estudo da descoloração do corante Rodamina-B.

Os ensaios de redução do CO₂ foram realizados em um reator (Heraeus), que possui capacidade para 700 ml de solução, a parte interna do reator consiste de um tubo de quartzo para refrigeração que aloja a lâmpada UV de mercúrio de potência 150 W. A este reator foram acoplados um agitador magnético, um tubo de borbulhamento de CO₂, tubos de entrada e saída de água para refrigeração e por fim um tubo coletor de amostras como ilustra a Figura 11.

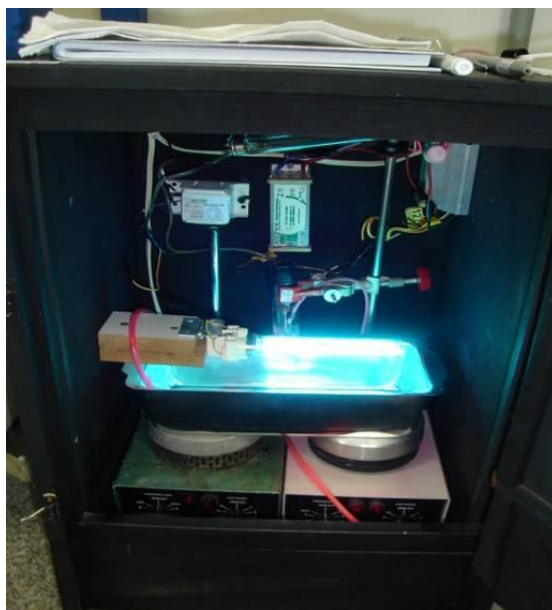
Figura 11 – Esquema de montagem e partes do reator fotocatalítico de redução.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O reator utilizado para os testes fotocatalíticos de descoloração do corante Rodamina-B consiste de uma câmara escura em que uma cuba de alumínio de capacidade de 1,2 L que é disposta sobre dois agitadores magnéticos e em sua parte superior uma lâmpada germicida (Phillips, tipo TUV, 9W, com pico de emissão em 254nm) e para garantir a oxigenação da solução um sistema de borbulhamento de ar atmosférico alimentado por uma bomba (modelo Boyu air-pump). Este conjunto foi elaborado em nossos laboratórios e procurou-se estabelecer um formato no qual a lâmpada germicida não entrasse em contato com a solução conforme ilustra a Figura 12.

Figura 12 – Esquema de montagem do reator fotocatalítico de oxidação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.1 Condições dos ensaios de redução do CO₂ e de descoloração do corante Rodamina-B

Para os ensaios de redução do CO₂ foram utilizados 700 ml de água deionizada (Deionizador Gehaka DG500) a qual o pH foi ajustado por volta de 12⁽⁴⁾ para garantir a não precipitação do catalisador durante o ensaio. Para tal, foi preparada uma solução 2 mol/L de NaOH (Tecnal) que foi utilizada para atingir o pH estabelecido.

Em cada ensaio foram adicionados à solução 0,350g⁽⁴⁾ de catalisador e o reator montado. Os tubos de refrigeração, entrada de CO₂ e coletor de amostras foram conectados e em seguida ligados o agitador magnético a 150 rpm e ajustado o fluxo (1L.h⁻¹) de borbulhamento do CO₂ e finalmente a lâmpada UV foi ligada iniciando-se a contagem do tempo da reação. Durante as 6 horas do ensaio foram coletadas 10 ml de amostra em cada coleta (conforme ilustra a Tabela 4), as quais foram centrifugadas em (Centrífuga Fanem - Modelo 206 BL) e reservadas em tubos de ensaio com tampa para posteriores testes como pH (pHmetro - Tecnal TEC-3MP), TOC (O.I. Analytical Aurora model 1030) e GC-FID (Varian CP-3800).

Tabela 4 – Tempos de retirada das amostras nos ensaios de redução do CO₂.

Amostra	Tempo retirada amostras (h)
1	0,0
2	0,5
3	1,0
4	1,5
5	2,0
6	2,5
7	3,0
8	3,5
9	4,0
10	5,0
11	6,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em cada ensaio de descoloração da Rodamina-B realizado para a análise do tempo de descoloração, considerou-se o tempo necessário para que a absorbância da solução de Rodamina-B decaísse a 10% do valor inicial. Para a obtenção da curva de decaimento foram utilizadas soluções de Rodamina-B ($c_{\text{inicial}} = 0,01 \text{ mmol.L}^{-1}$) com o fotocatalisador em suspensão ($c = 100 \text{ mg.L}^{-1}$). As suspensões foram submetidas, antes dos ensaios, a dispersão do pó fotocatalisador em ultrassom por 10 min. Após, a suspensão foi deixada sob agitação no reator fotocatalítico, e a primeira alíquota foi retirada, sendo considerada alíquota inicial ($t = 0 \text{ min}$), em todos os casos a lâmpada permanecia apagada antes da retirada da alíquota $t = 0 \text{ min}$. Todos os ensaios de fotodescoloração foram efetuados com agitação e oxigenação da solução, constantes. Irradiaram-se as suspensões com luz germicida e retiraram-se alíquotas em intervalos de 5 min., até os 30 min., após isso em intervalos de 15 min., até 60 min., depois uma última alíquota em 120 min. conforme ilustra a Tabela 5.

Tabela 5 – Tempos de retirada das amostras nos ensaios de descoloração da Rodamina-B.

Amostra	Tempo retirada amostras (min)
1	0
2	5
3	10
4	15
5	20
6	25
7	30
8	45
9	60
10	90
11	120

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.1.1 Espectroscopia de absorvância no ultravioleta-visível (UV-vis)

Para estudar a variação da concentração do corante nas alíquotas, foi utilizado um espectrofotômetro da marca FEMTO, modelo CIRRUS 80. O aparelho foi utilizado no modo de varredura, sendo que a faixa utilizada foi de 500 a 600nm, já que o pico de absorção para soluções de Rodamina-B é de aproximadamente 554nm. Após a retirada das alíquotas dos ensaios, estas eram submetidas à centrifugação a 2000 rpm por 5 minutos, para separar o fotocatalisador da solução de Rodamina-B, já que em suspensão o óxido poderia alterar o resultado da absorvância, mascarando a absorvância do corante.

Os espectros de absorvância relativa foram obtidos utilizando como referência água deionizada, a mesma utilizada nas soluções em estudo. O aparelho CIRRUS 80 foi conectado ao computador via porta serial, e emitia para cada análise uma tabela de dados com absorvância versus comprimento de onda. O valor do pico de absorvância em aproximadamente 554nm foi utilizado para calcular a absorvância relativa nos diferentes tempos de reação, sendo que a absorvância inicial (100%) utilizada foi o valor da absorvância da solução antes do início de cada reação, ou seja, $t = 0$.

3.3.1.2 Carbono orgânico total (TOC)

Carbono orgânico total (TOC) é uma medida indireta de moléculas orgânicas em que a medição dos níveis de CO_2 resultantes da oxidação destas moléculas são expressas como a concentração de carbono na amostra. Alguns Sensores de TOC oxidam apenas parcialmente os orgânicos para CO_2 , o que explica sua baixa recuperação de compostos difíceis de oxidar com luz UV, como a uréia. Já outros analisadores e sensores de UV oxidam os orgânicos completamente para CO_2 . Para a análise das amostras foi utilizado o equipamento (O.I. Analytical Aurora model 1030) para avaliar a redução do CO_2 a metanol.

3.3.1.3 Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-FID)

As análises de metanol foram realizadas retirando alíquotas de 0,5 mL de cada amostra que foram transferidas para um vial de 1,5 mL devidamente fechado e submetido a aquecimento em banho (IKA modelo HB 0.5 0.6 CN) durante 7 minutos. Em seguida a fibra (75 μm Carboxen/PDMS, SUPELCO) foi exposta aos vapores presentes no headspace do vial por 5 minutos. Após o tempo de adsorção, a fibra foi

recolhida e injetada no GC-FID (Cromatografo a gás Varian CP - 3800 e detector de ionização em chama). A coluna utilizada foi a ZB-5 da Zebron, com 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme, o gás de arraste foi nitrogênio e o fluxo de 1,0 mL min^{-1} . A temperatura do injetor foi mantida a 250°C e a do detector a 250°C no modo injeção foi split 1/10. A rampa de aquecimento da coluna foi 35°C por 4 min, seguido de aquecimento de 1°C min^{-1} até 45°C, e depois 20°C min^{-1} até 250°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

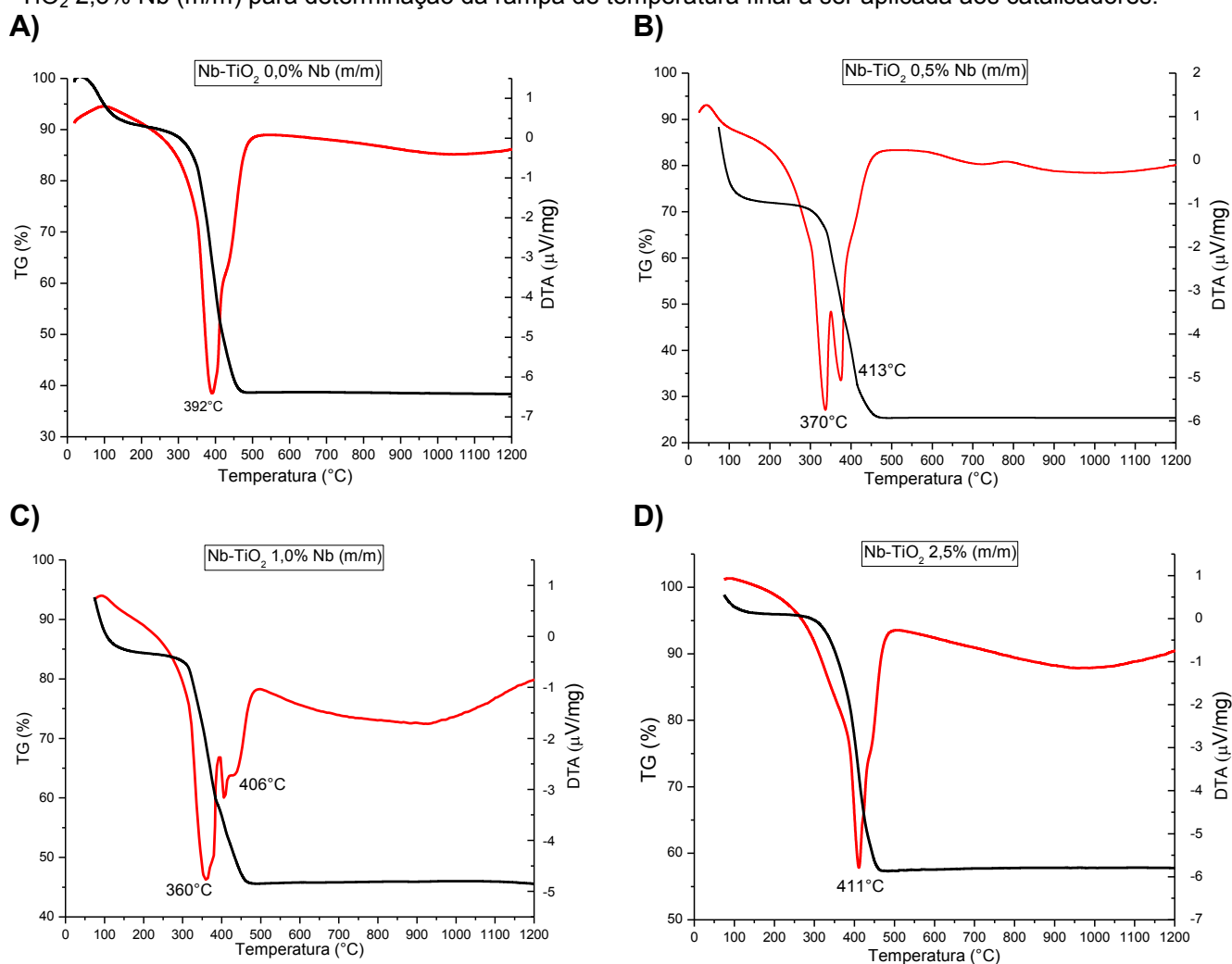
4.1 Caracterização dos catalisadores

Os resultados de caracterização dos catalisadores estão ilustrados nos itens seguintes.

4.1.1 Análise térmica (TG/DTA)

Os materiais pré-calcinados dos catalisadores de Nb-TiO₂ de composições 0,0; 0,5; 1,0 e 2,5% Nb (m/m) obtidos pelo método Pechini, foram submetidas à técnica TG/DTA para avaliar a temperatura mínima em que toda a matéria orgânica é eliminada nas amostras. As curvas TG/DTA obtidas no estudo de calcinação dos catalisadores pré-calcinados estão ilustradas na Figura 13.

Figura 13 - Curvas TG/DTA obtidas no estudo de temperatura de calcinação dos catalisadores pré-calcinados: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) para determinação da rampa de temperatura final a ser aplicada aos catalisadores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

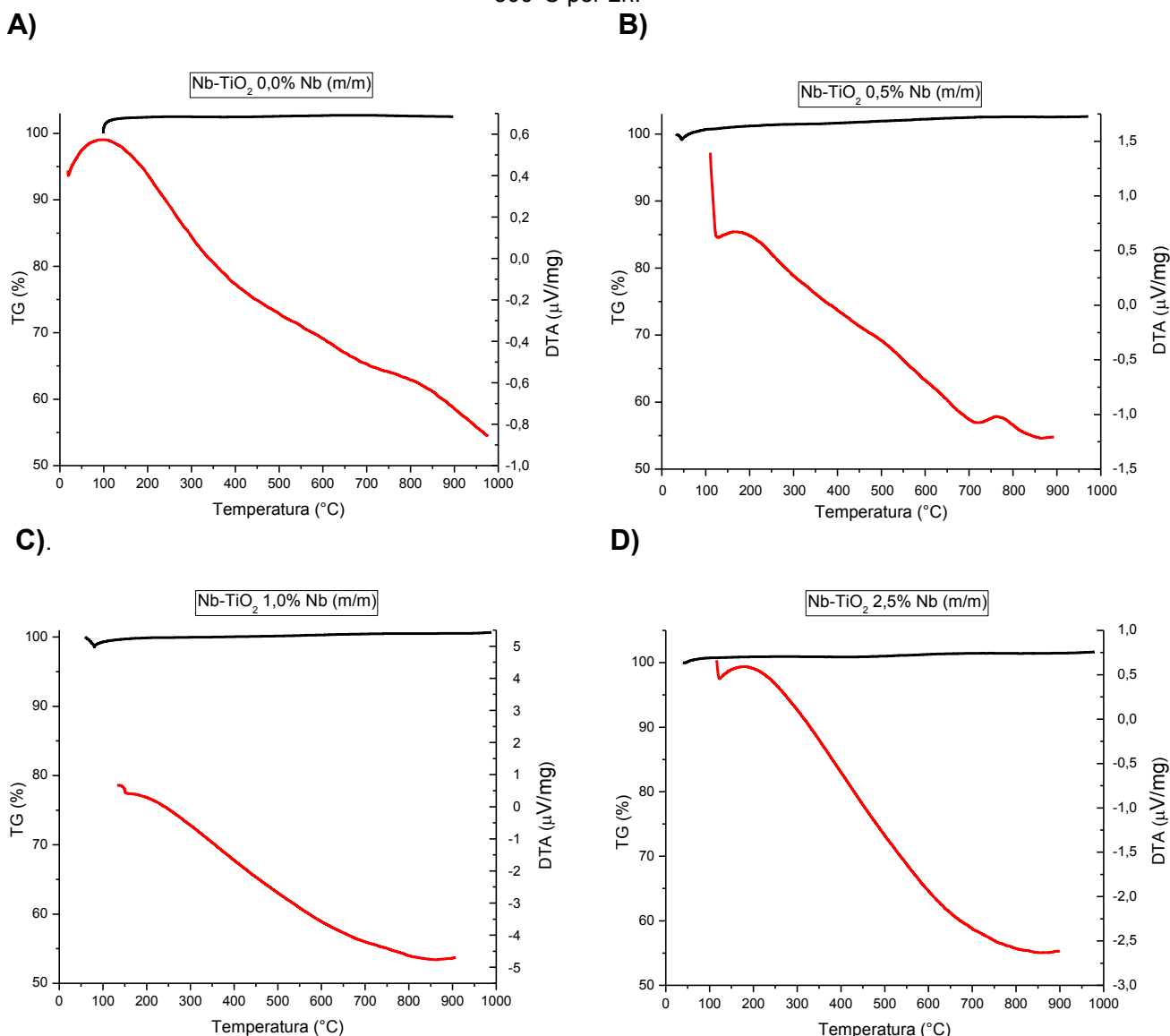
Podemos observar nas quatro composições analisadas que as curvas TG apresentam em média 50% de perda de massa em duas regiões distintas. A primeira, em média de 5%, entre 30 °C e 120 °C, atribuída à perda de água e a segunda, em média de 45%, entre 250 °C e 480 °C, atribuída a perda pela queima da matéria orgânica destes catalisadores pré-calcinados proveniente das soluções precursoras Pechini. Observou-se também que na faixa de temperatura entre 500 °C e 1200°C não houve variação significativa de massa observando-se uma diferença média de 0,2% entre estas temperaturas, ou seja, toda a água e matéria orgânica foram eliminadas.

Os resultados da análise térmica diferencial dos catalisadores pré-calcinados analisados apresentaram dois eventos térmicos significativos o primeiro é representado por um pico endotérmico em torno de 100°C, característico da desidratação da amostra, e picos exotérmicos entre 360°C e 413°C atribuídos à decomposição de materiais orgânicos proveniente das soluções precursoras Pechini. Observou-se também que com o aumento da concentração de nióbio o pico de decomposição aumenta de 392°C observado para o catalisador pré-calcinado de Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) passando por 413°C para o catalisador pré-calcinado de Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) e 406°C para o catalisador pré-calcinado de Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e finalmente para 411°C para o catalisador pré-calcinado de Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) o que nos faz inferir que a concentração de nióbio tenha influência no aumento da temperatura de decomposição dos compostos orgânicos justificado pela incorporação do nióbio na rede cristalina do TiO₂.

Através dos resultados obtidos pela técnica TG/DTA dos catalisadores pré-calcinados analisados foi possível determinar as temperaturas definitivas da rampa de calcinação a serem aplicadas que foi de 380°C por uma hora e sequencial 500°C por duas horas a uma razão de aquecimento de 5°C/min.

O próximo estágio foi avaliar se depois de aplicada a rampa descrita acima toda a matéria orgânica tenha sido realmente eliminada. Para tal novamente os quatro catalisadores já calcinados foram novamente submetidos ao TG/DTA para verificar se ainda ocorreria alguma perda de massa significativa resquícios de alguma eventual matéria orgânica residual como ilustra a Figura 14.

Figura 14 - Curvas TG/DTA obtidas em avaliação de resíduos de matéria orgânica aplicadas aos catalisadores: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) calcinados à rampa de aquecimento adotada de 380°C por 1h e sequencial 500°C por 2h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

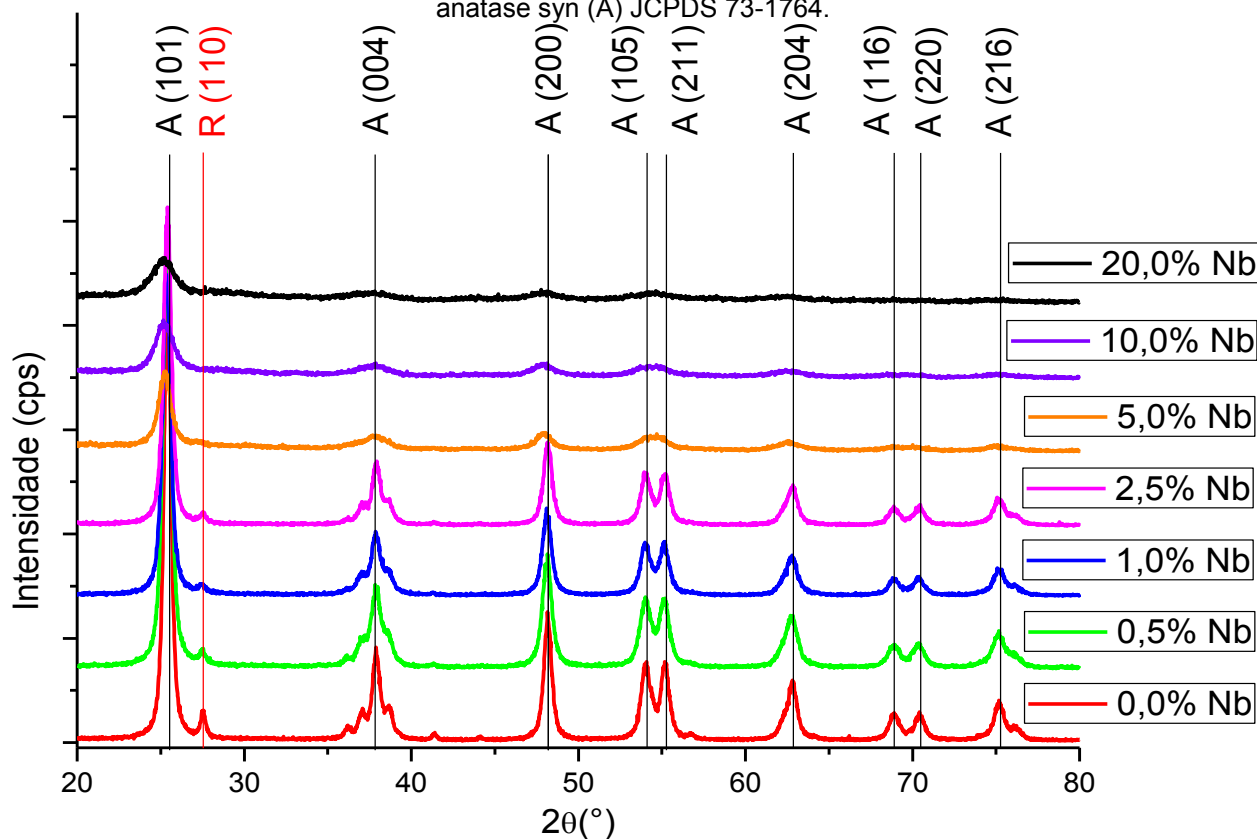
Observou-se que nas curvas TG/DTA obtidas ocorre um aumento de massa da ordem de 1% até 3% nos quatro catalisadores avaliados que são justificados pela capacidade do TiO₂ de adsorver O₂⁽⁶²⁾ (utilizado como gás de fluxo) entretanto como nenhuma perda de massa significativa fora observada conclui-se que os catalisadores estejam isentos de matéria orgânica residual, portanto, a rampa adotada de 380°C por uma hora e sequencial 500°C por duas horas a uma razão de aquecimento de 5°C/min pode ser adotada. Entretanto, os catalisadores podem ainda conter carbono na forma elementar oriundo da queima incompleta dos compostos orgânicos e este carbono pode se encontrar na rede cristalina do catalisador ou ainda adsorvidos na forma de CO₂ ou CO⁽⁶²⁾. Para confirmação da presença ou não destes compostos,

estes catalisadores foram submetidos à técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e seus resultados serão apresentados e discutidos na seção 4.1.4.

4.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de Raios X foi utilizada como ferramenta para verificar as fases cristalinas presentes e constatar a adição de nióbio à rede cristalina do TiO_2 . A Figura 15 ilustra os difratogramas sobrepostos obtidos dos catalisadores de concentrações de 0% a 20% Nb (m/m) sem deposição de nióbio metálico por sputtering.

Figura 15 - Difratomogramas de Raios X sobrepostos dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering comparados com os padrões: TiO_2 rutilo (R) JCPDS 78-1510 e TiO_2 anatase syn (A) JCPDS 73-1764.

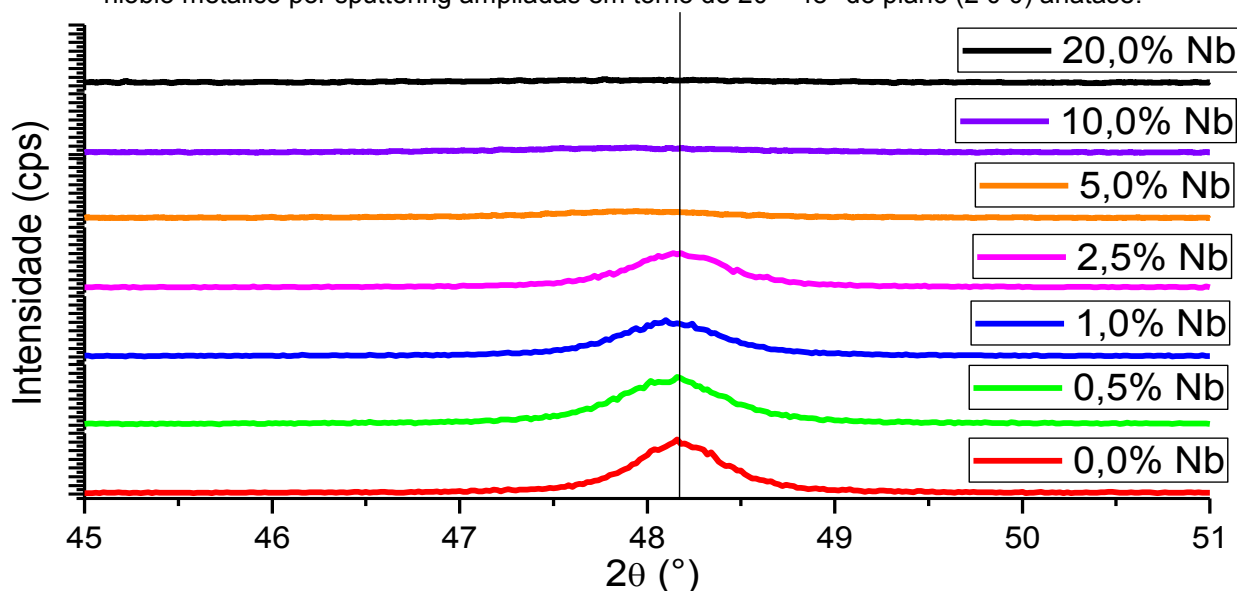


Fonte: Elaborado pelo autor.

A interpretação dos difratogramas de Raios X indica que os catalisadores são majoritariamente compostos pela fase cristalina anatase em comparação aos picos característicos reportados no padrão (R) JCPDS – 73-1764, entretanto, em torno de $2\theta = 27,5^\circ$ observa-se o aparecimento de um pico de baixa intensidade relativo ao plano cristalino (1 1 0) característico da fase cristalina rutilo, confirmando sua presença que é explicada pela temperatura de calcinação aplicada de 500°C a qual é suficiente para promover a transição parcial de fase de anatase para rutilo. Apesar da fase rutilo não

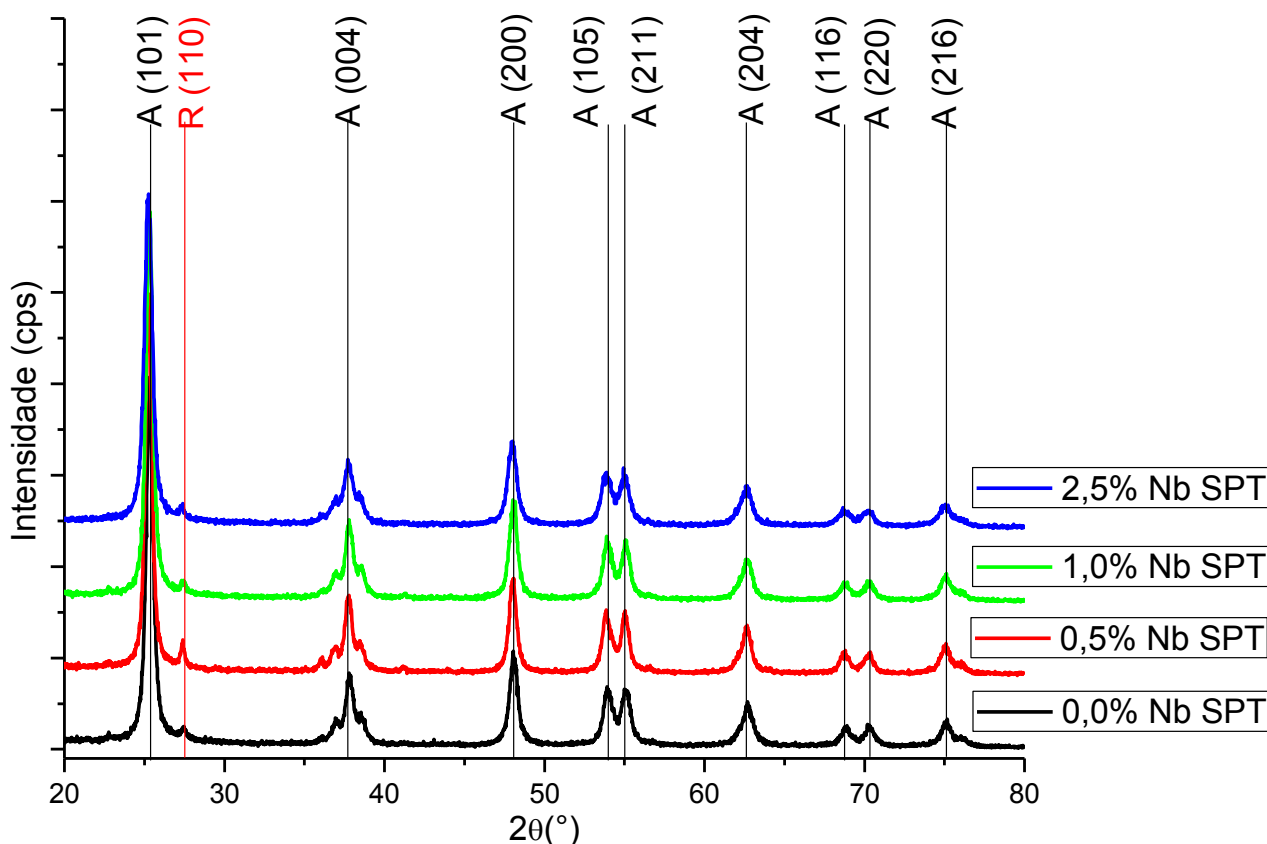
ser preterida durante a síntese dos catalisadores já que a fase rutilo possui menor atividade catalítica em comparação à anatase⁽³⁸⁾, sua presença pode ser útil se comparado o pó comercial P25 (que apresenta uma mistura das fases anatase e rutilo na proporção 4 : 1 respectivamente) e possui uma excelente atividade fotocatalítica⁽³⁴⁾ entretanto, para sabermos as proporções em % de anatase e rutilo presentes nos catalisadores, nos valeremos do método Rietveld que será discutido adiante. Outro fato observado nos difratogramas foi a diminuição gradual da intensidade de todos os picos conforme aumenta-se a concentração de nióbio nos catalisadores, comportamento este, atribuído a entrada do nióbio na rede cristalina do TiO_2 que também pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 - Difratogramas de Raios X sobrepostos dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering ampliadas em torno de $2\theta = 48^\circ$ do plano (2 0 0) anatase.



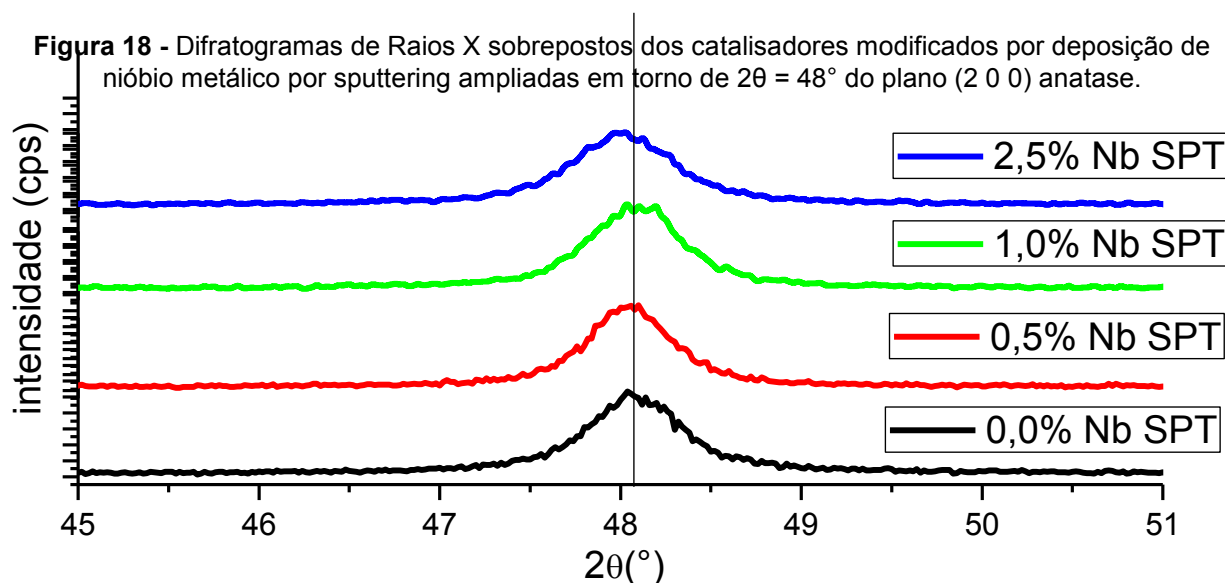
Outro efeito observado pelo aumento da concentração de nióbio nos catalisadores além da diminuição das intensidades dos picos em 2θ em torno de 48° relativo ao plano cristalino (2 0 0) anatase, é o gradual deslocamento para a esquerda destes picos que são justificados pela distorção na rede cristalina do TiO_2 gerada pela diferença dos raios catiônicos em substituição do Ti^{4+} (0,74 Å) por Nb^{4+} (0,82 Å) reforçando as considerações observadas na análise de TG/DTA descritas anteriormente. Os catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering também foram submetidos à técnica de difratometria de Raios X como ilustra a Figura 17.

Figura 17 - Difratogramas de Raios X sobrepostos dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering comparados com os padrões: TiO₂ rutilo (R) JCPDS 78-1510 e TiO₂ anatase syn (A) JCPDS 73-1764.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise dos difratogramas de Raios X obtidos para os catalisadores modificados pela deposição de nióbio metálico por sputtering observou-se o mesmo padrão de resultados obtidos para os catalisadores que não foram modificados por essa técnica. Tal semelhança é justificada pelo fato destes catalisadores se tratarem dos mesmos catalisadores analisados anteriormente, mas com a adição de nióbio metálico depositado por sputtering. Logo se constatou a formação da fase rutilo pela presença do pico (1 1 0) rutilo em $2\theta = 27,5^\circ$ e a diminuição gradual da intensidade de todos os picos com o aumento da concentração de nióbio devido a sua incorporação a rede cristalina do TiO₂. Comportamentos estes ilustrados na ampliação dos difratogramas em torno de $2\theta = 48^\circ$ do plano (2 0 0) anatase conforme ilustra a Figura 18.



Percebe-se de forma análoga aos catalisadores não modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering um pequeno deslocamento para a esquerda das posições dos picos em 2θ em torno de 48° relativo ao plano cristalino (2 0 0) anatase, justificados pela distorção na rede cristalina do TiO_2 e da diminuição gradual das intensidades dos mesmos promovidos pelo aumento da concentração de nióbio nos catalisadores.

Através da técnica de difratometria de Raios X observou-se que em todos os catalisadores analisados há presença das fases anatase e rutilo, mas que a fase predominante é a anatase e que o aumento da concentração de nióbio nos catalisadores promove a diminuição da intensidade e deslocamento $2\theta^\circ$ dos picos evidenciando que o nióbio está substituindo o titânio na rede cristalina do TiO_2 .

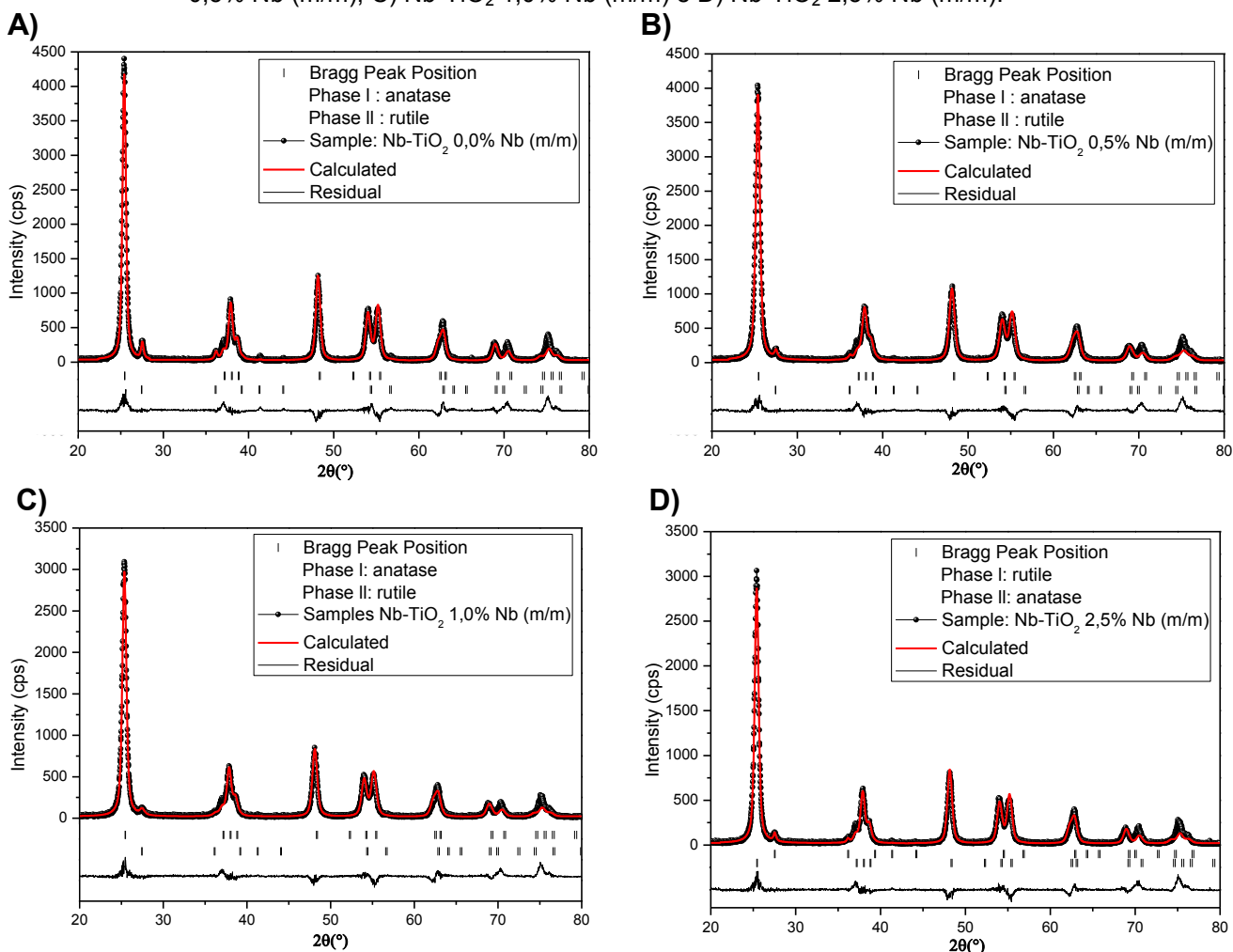
Agora se faz necessário buscar respostas das questões que foram levantadas pela análise dos difratogramas de Raios X que este método não foi capaz de responder como as quantidades em porcentagem presentes de cada fase cristalina do TiO_2 presentes nos catalisadores e também o cálculo da distorção causada pela substituição do titânio por nióbio. Para tanto nos valeremos do método de Rietveld que possui as ferramentas necessárias para responder tais questões como será detalhado na seção 4.1.3.

4.1.3 Método de RIETVELD

Através do método de Rietveld poderemos extrair informações sobre a composição cristalina (anatase/rutilo) além dos parâmetros de cela em verificação as distorções geradas pela substituição do titânio por nióbio, nos catalisadores a partir dos

difratogramas de Raios X obtidos na seção 4.1.2. A Figura 19 ilustra os difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos catalisadores de 0,0 a 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Figura 19 - Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld podemos observar além dos difratogramas de Raios X (em preto), as curvas calculadas de ajuste sobrepostas (em vermelho). Logo abaixo estão indicadas as posições dos picos de Bragg relativos às fases cristalinas anatase e rutilo presentes nas amostras e mais abaixo os resíduos dos ajustes calculados. Observa-se que as curvas calculadas possuem um ótimo ajuste sobre os difratogramas e que os sobrepõem ao longo dos mesmos. Nota-se que com o aumento da concentração de nióbio há uma gradual diminuição na intensidade dos picos denotando uma perda de cristalinidade do material, entretanto, observou-se somente a formação das fases anatase e rutilo nos catalisadores de concentração 0,0 a 2,5% Nb (m/m). Os valores calculados da

porcentagem de fases anatase e rutilo presentes em cada um dos catalisadores e os parâmetros de cela estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Porcentagens anatase/rutilo e parâmetros de cela calculadas nos catalisadores Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Catalisador (%Nb(m/m))	Porcentagens (%)		Parâmetros de cela							
			Anatase			Rutilo			Volume de Cela	
	Anatase	Rutilo	a	b	c	a	b	c	Anatase	Rutilo
Nb-TiO ₂ 0,0	91,76	8,24	3,7706	3,7706	9,4771	4,5809	4,5810	2,9519	134,7400	61,9459
Nb-TiO ₂ 0,5	94,90	5,10	3,7593	3,7593	9,4456	4,5874	4,5874	2,9524	133,4884	62,1310
Nb-TiO ₂ 1,0	97,74	2,26	3,7604	3,7604	9,4468	4,5899	4,5899	2,9432	133,5835	62,0049
Nb-TiO ₂ 2,5	98,27	1,73	3,7652	3,7652	9,4633	4,5810	4,5810	2,9541	134,1587	61,9934

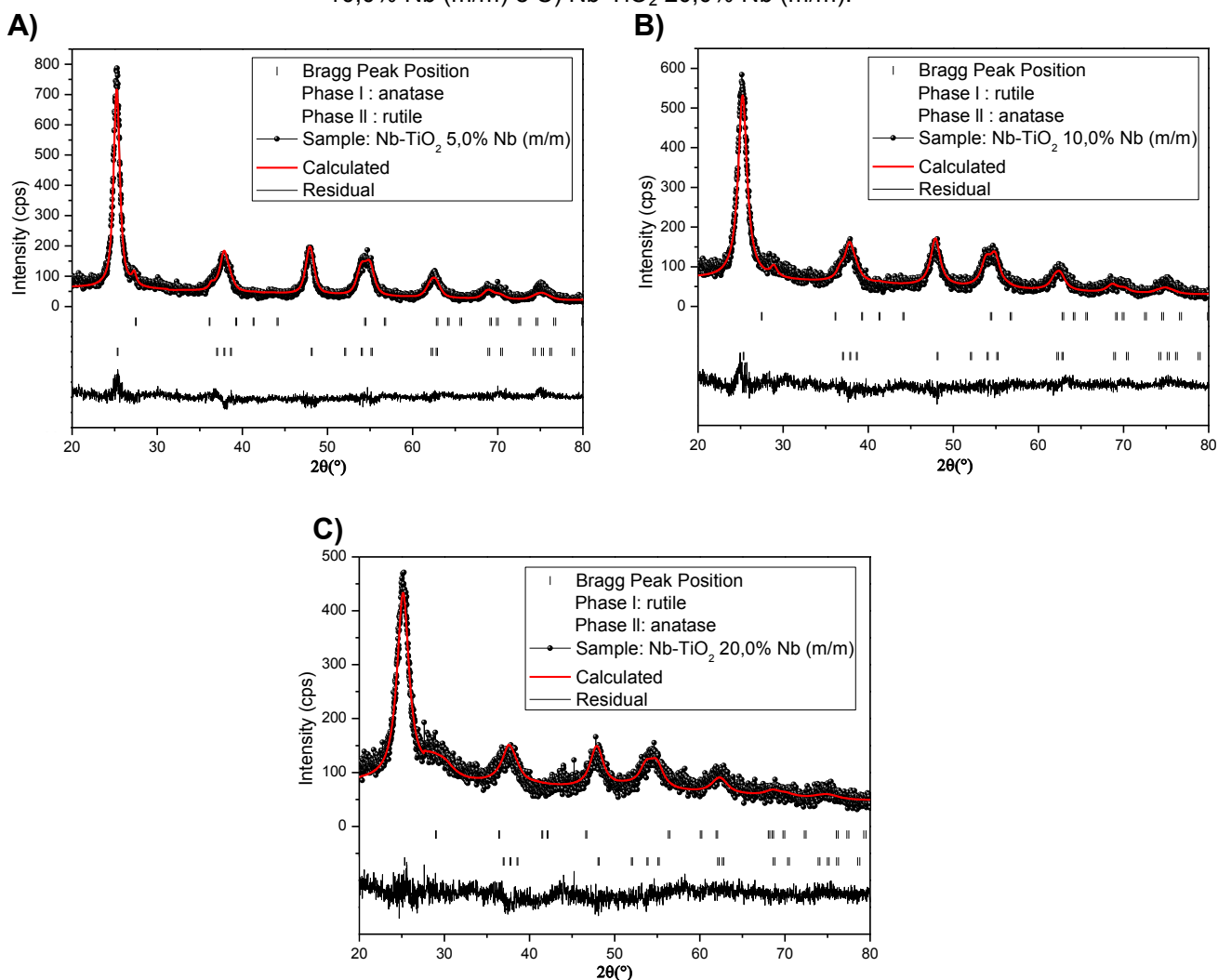
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que para os catalisadores de concentrações entre 0,0 e 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering as porcentagens de anatase presentes aumentaram de 91,76% para o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% (m/m) para 98,27% para o catalisador Nb-TiO₂ 2,5% (m/m) e para o rutilo diminuíram de 8,24% para o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% (m/m) para 1,73% para o catalisador Nb-TiO₂ 2,5% (m/m). Também foi observada uma relação entre o aumento da concentração de nióbio com a formação da fase rutilo que diminui conforme se aumenta a concentração de nióbio nos catalisadores analisados. Quanto à mudança dos valores dos parâmetros de cela (a b c) dos cristais de anatase e rutilo ocasionados pela substituição do titânio por nióbio comparados com o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% (m/m) que não possui nióbio em sua composição observou-se que há uma diminuição nos valores a, b e c relativos à fase anatase o que infere que o nióbio substituído em concentrações de 0,5 a 2,5% Nb (m/m) aos sítios octaédricos desta fase esteja promovendo a compactação da cela unitária. Com relação à fase rutilo observa-se efeito contrário comparados com o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% (m/m) observou-se que há um pequeno aumento nos parâmetros de cela a, b e c, o que infere que o nióbio substituído em pequenas concentrações aos sítios octaédricos desta fase estejam expandindo a cela unitária. Estes efeitos antagônicos de expandir e contrair as celas unitárias pode ser explicado pelo volume e forma destas celas nas fases anatase e rutilo. Como ilustra a Figura 2 na seção 2.2⁽³⁷⁾, observa-se que ambas se tratam de estruturas tetragonais, entretanto comparando-se os volumes obtidos pela multiplicação dos parâmetros (a b c) constata-se que a fase anatase possui um volume que é maior que o dobro da fase rutilo (134,7 e 61,5 Å³ respectivamente), além de possuir menor densidade (3,83 e 4,24 g.cm⁻³ respectivamente), ou seja, a fase anatase por ser menos densa possui mais espaços vazios dentro da cela e pode se reorganizar mais

facilmente o que não ocorre com o rutilo mais denso e com menos espaços vazios que necessita se expandir para se reorganizar com a substituição do titânio pelo nióbio.

A Figura 20 ilustra os difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos catalisadores de 5,0 a 20,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Figura 20 - Difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 5,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 10,0% Nb (m/m) e C) Nb-TiO₂ 20,0% Nb (m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos difratogramas de Raios X refinados pelo método de Rietveld podemos observar o mesmo comportamento nos catalisadores de concentração 5,0 e 10,0% Nb (m/m) relatados para os catalisadores de concentração 0,0 a 2,5% Nb (m/m) analisados anteriormente. Observa-se que as curvas calculadas estão bem ajustadas sobre os difratogramas de Raios X, pois se sobrepõem ao longo dos mesmos. Nota-se também que com o aumento da concentração de nióbio nos catalisadores há uma gradual diminuição na intensidade dos picos denotando uma perda de cristalinidade do

material, entretanto, a formação de outras fases que não sejam anatase e rutilo não foram observados nestes catalisadores. Os valores calculados da porcentagem de fases anatase e rutilo presentes em cada um dos catalisadores e os parâmetros de cela estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Porcentagens anatase/rutilo e parâmetros de cela calculadas nos catalisadores Nb-TiO₂ 5,0% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 10,0% Nb (m/m) e Nb-TiO₂ 20,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Catalisador (%Nb(m/m))	Porcentagens (%)		Parâmetros de cela							
			Anatase			Rutilo			Volume de Cela	
	Anatase	Rutilo	a	b	c	a	b	c	Anatase	Rutilo
Nb-TiO ₂ 5,0	91,38	8,62	3,7780	3,7784	9,4637	4,6222	4,6222	2,9227	135,0924	62,4427
Nb-TiO ₂ 10,0	91,72	8,28	3,7990	3,7990	9,5237	4,6371	4,6371	2,9610	137,4499	63,6695
Nb-TiO ₂ 20,0	74,26	25,74	3,7831	3,7831	9,5495	3,7880	3,788	3,2136	136,6710	46,1118

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que para os catalisadores de concentrações 5,0 e 10,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering que as porcentagens de anatase presentes 91,38% para o catalisador Nb-TiO₂ 5,0% (m/m) e 91,72% para o catalisador Nb-TiO₂ 10,0% (m/m) e para o rutilo 8,62% para o catalisador Nb-TiO₂ 5,0% (m/m) e 8,28% para o catalisador Nb-TiO₂ 10,0% (m/m) são semelhantes. Observou-se também que a relação entre o aumento da concentração de nióbio com a formação da fase rutilo permanece praticamente constante. Quanto à substituição de titânio por nióbio e a mudança dos valores dos parâmetros (a b c) de cela dos cristais de anatase e rutilo comparados com o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% (m/m) que não possui nióbio em sua composição observou-se que há agora um aumento nos valores dos parâmetros de cela a, b e c relativos à fase anatase o que infere que o nióbio substituído aos sítios octaédricos desta fase ainda esteja promovendo a contração destes sítios, entretanto, pelo aumento da concentração de nióbio (concentrações maiores que 5,0% (m/m)) nos catalisadores há uma maior quantidade de átomos de nióbio nas celas e que pelo fato de serem maiores preenchem estes espaços vazios obrigando então que a cela se expanda. Com relação à fase rutilo presente nos catalisadores observa-se o mesmo efeito comparados com os catalisadores de concentrações variando de 0,5 a 2,5% Nb (m/m), ou seja, um pequeno aumento nos parâmetros de cela a, b e c relativos à fase rutilo o que infere também que o nióbio substituído aos sítios octaédricos desta fase estejam expandindo estes sítios ampliando assim a cela unitária além do efeito de maior concentração de nióbio nestes catalisadores que também contribui para o aumento das dimensões da cela unitária de TiO₂.

Os catalisadores que foram modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering não foram discutidos, pois possuem a mesma composição dos catalisadores

não modificados por esta técnica logo obteríamos resultados equivalentes para estes catalisadores comparados aos catalisadores de igual concentração, ou seja, de 0,0 a 2,5% Nb (m/m).

Com respeito ao difratograma de Raios X refinado pelo método de Rietveld do catalisador Nb-TiO₂ 20,0% (m/m) observa-se a possibilidade de que esteja se formando uma nova fase que não pôde ser identificada devido ao ajuste obtido na curva residual não ter sido semelhante aos demais. De acordo com o trabalho (DE KONINCK; MANSEAU; MARSAN, 2007, p. 71)⁽⁷⁶⁾, catalisadores de TiO₂ modificados com nióbio em concentrações maiores que 10% Nb (m/m) após a etapa de calcinação podem formar o óxido TiNb₂O₇.

Através do método de Rietveld pôde-se avaliar a quantidade de cada fase presente nos catalisadores através de refinamentos matemáticos aplicados aos difratogramas obtidos, Constatou-se que as porcentagens calculadas de rutilo variam entre 1,73 a 8,62% e entre 91,38 a 98,27% para a fase anatase. Observou-se também que a substituição do titânio por nióbio nos catalisadores gerou diferentes padrões de distorção dos parâmetros de cela (a b c) no qual houve contração da cela observada para a fase anatase e a dilatação da cela na fase rutilo.

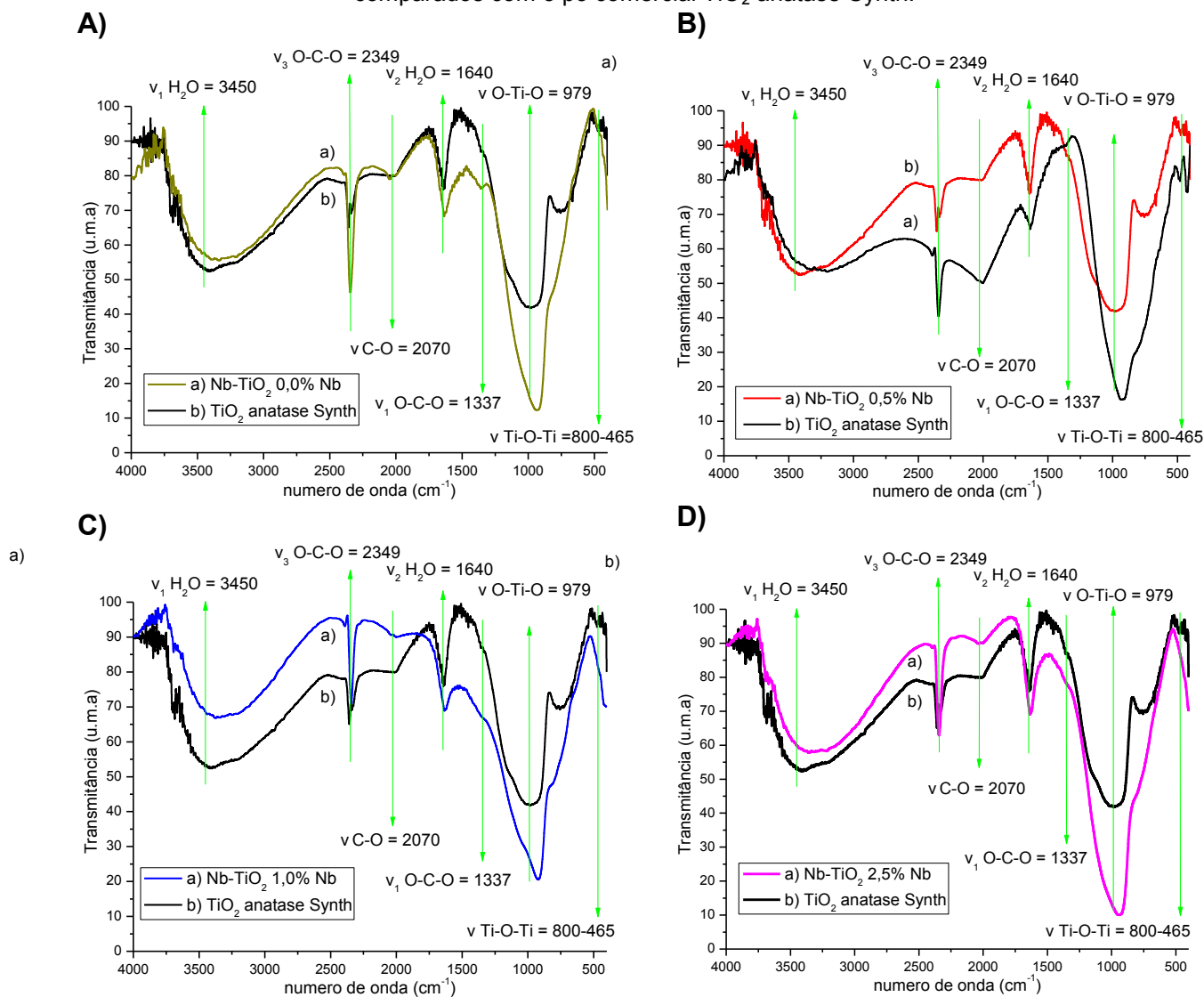
4.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A preocupação em se obter catalisadores isentos de quaisquer compostos orgânicos residuais é grande uma vez que estes compostos podem levar a detecção de “falsos positivos”. Através da técnica TG/DTA descrita na seção 4.1.1 conseguiu-se estabelecer a rampa de aquecimento final a se estabelecer na calcinação dos catalisadores, entretanto, esta técnica é incapaz de detectar a presença de compostos que podem estar adsorvidos⁽⁶²⁾ aos catalisadores de TiO₂ como CO₂ e CO ou ainda alguma substância não decomposta na fase de calcinação.

Para a solução dos pontos não esclarecidos pela técnica TG/DTA foi utilizada a técnica de espectrofotometria na região do infravermelho (IV) que foi capaz de avaliar a presença dos diferentes tipos de ligações presentes nos catalisadores sintetizados tais como as ligações (Ti-O-Ti), (C-Ti-C), H₂O. Para a verificação das espécies e ligações presentes os espectros IV dos catalisadores Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering foram comparados com o pó comercial TiO₂ anatase Synth que, por se tratar de um pó comercial de alta pureza (99,99%), pode

indicar por comparação a presença de algum composto indesejado como ilustra a Figura 21.

Figura 21 - Espectros IV dos catalisadores sem deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m), comparados com o pó comercial TiO₂ anatase Synth.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A interpretação dos espectros IV indica que os catalisadores de todas as composições estudadas possuem bandas características em (3450 e 1640) cm⁻¹ atribuídos à presença de água nos catalisadores proveniente da umidade atmosférica. Em 979 cm⁻¹ (banda forte) e na faixa de (800 a 465) cm⁻¹ (bandas fracas) atribuídas respectivamente às ligações O-Ti-O e Ti-O-Ti e por fim as presenças de CO₂ em (2349 e 1337 cm⁻¹) e CO (2070 cm⁻¹) de origem atmosférica ou ainda remanescente do processo de calcinação que foram adsorvidos.

A presença dos compostos CO₂ e CO se deve a capacidade do catalisador de adsorver os mesmos além de outros compostos⁽⁶²⁾ que surgiram da decomposição dos

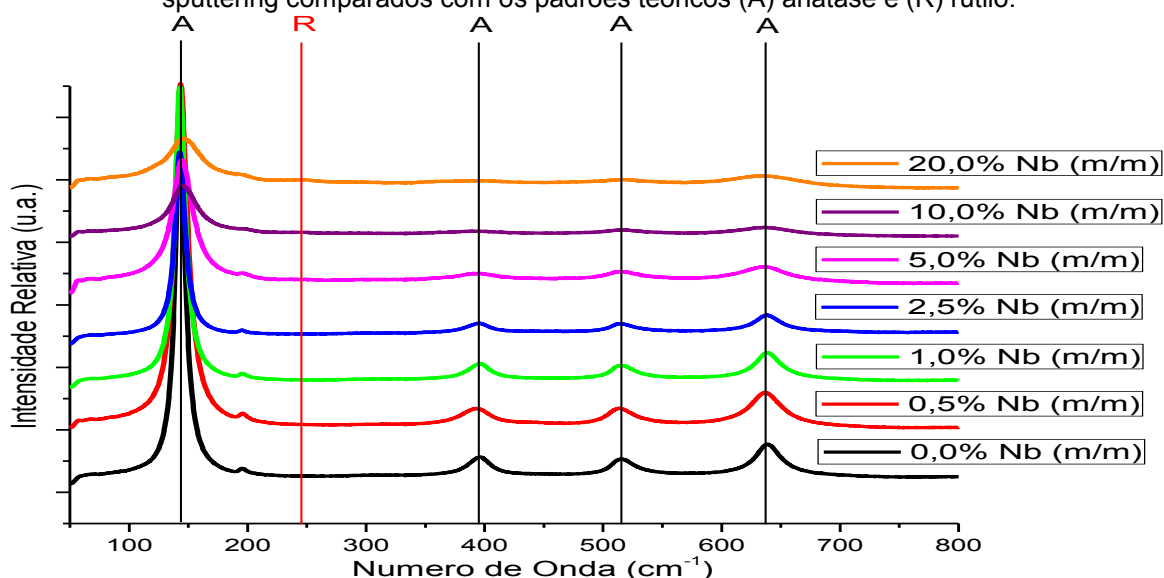
precursores orgânicos presentes nos catalisadores pré-calcinados uma vez que esta calcinação não fora promovida com adição de O_2 ao forno logo, a atmosfera gerada continha CO_2 e CO em quantidades consideráveis e após o resfriamento parte destes gases podem ter se adsorvido aos catalisadores.

Através da técnica de espectrofotometria na região do infravermelho (IV) observou-se a presença das ligações (Ti-O-Ti), (O-Ti-O), nos catalisadores sintetizados, além dos compostos CO_2 e CO adsorvidos e H_2O absorvido. As ligações (C-Ti-C) e carbonato que poderiam estar presentes oriundos da fase de calcinação não foram observados o que implica na ausência de matéria orgânica nos catalisadores.

4.1.5 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma técnica complementar à espectroscopia na região do IV, capaz de distinguir as fases anatase e rutilo utilizada para a caracterização de materiais que podem apresentar diferentes fases, como por exemplo, o TiO_2 , que apresenta as formas anatase, rutilo e brookita, as quais apresentam espectros RAMAN característicos. A Figura 22 ilustra os espectros RAMAN dos catalisadores de concentrações de 0% a 2,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Figura 22 - Espectros RAMAN sobrepostos dos catalisadores sem deposição de Nb metálico por sputtering comparados com os padrões teóricos (A) anatase e (R) rutilo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se para as composições analisadas que os picos característicos estão em concordância com as frequências características teóricas do TiO_2 anatase e que estes resultados estão em conformidade com os difratogramas de Raios X analisados

anteriormente. No espectro relativo ao catalisador de concentração 20,0% Nb (m/m) há indícios da formação da fase rutilo, mas que pela baixa concentração desta fase neste catalisador não formou um pico bem definido. Em contrapartida percebe-se uma pequena redução da intensidade dos picos característicos em 395, 515 e 638 cm^{-1} respectivamente (Tabela 8) conforme se aumenta a concentração de nióbio nos catalisadores o que é um indicativo da incorporação do nióbio à rede cristalina do TiO_2 confirmando os resultados obtidos anteriormente por DRX e Rietveld.

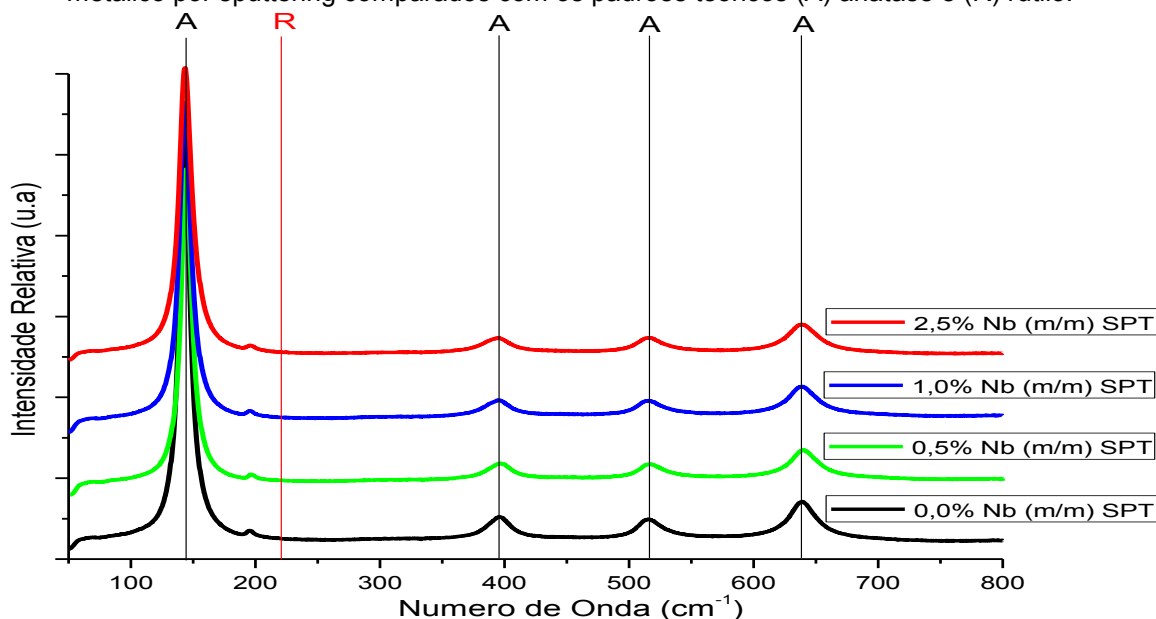
Tabela 8 - Frequências dos picos característicos obtidos pelo método RAMAN das espécies cristalográficas TiO_2 anatase e rutilo.

Simetria	Anatase	Rutilo	Neste Trabalho
$E_g (U_6)$	143 cm^{-1} muito forte		143 cm^{-1}
? + B_{1g}		245 cm^{-1}	245 cm^{-1}
B_{1g}	395 cm^{-1} forte		395 cm^{-1}
E_{1g}		425 cm^{-1}	
$B_{1g} + A_{1g}$	515 cm^{-1} forte		515 cm^{-1}
A_{1g}		605 cm^{-1}	
$E_g (U_1)$	635 cm^{-1} forte		638 cm^{-1}

Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma análoga os catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering foram analisados. A Figura 23 ilustra os espectros RAMAN obtidos dos catalisadores de concentrações de 0% a 2,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Figura 23 - Espectros RAMAN sobrepostos dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering comparados com os padrões teóricos (A) anatase e (R) rutilo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering observa-se que seguem o mesmo padrão dos catalisadores analisados

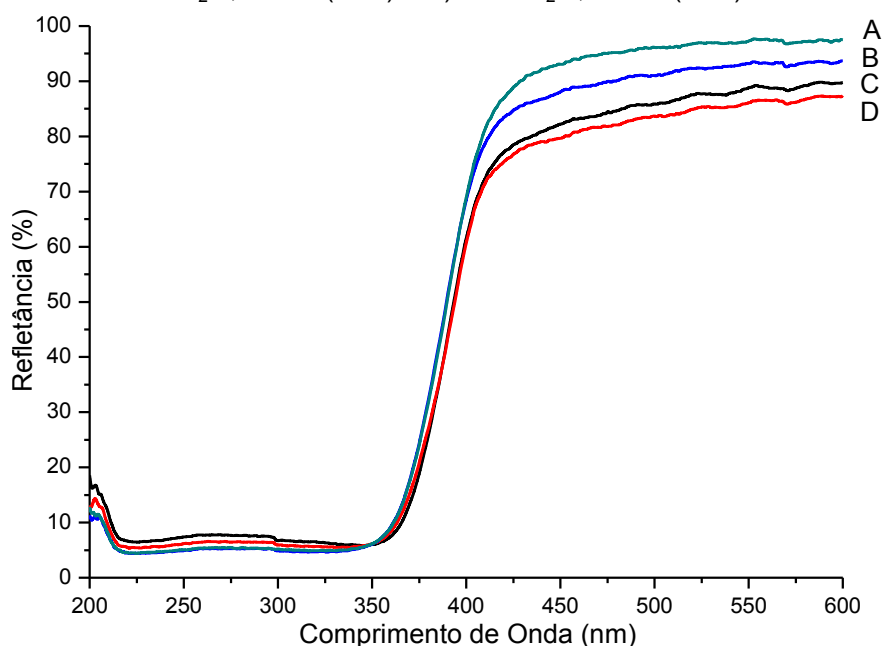
anteriormente com a diferença que não se observou a formação da fase rutilo justificada pela sua baixa concentração nos catalisadores. Percebe-se também uma pequena redução da intensidade dos picos característicos em 395, 515 e 638 cm^{-1} conforme se aumenta a concentração de nióbio nos catalisadores indicando a incorporação do nióbio à rede cristalina do TiO_2 confirmando os resultados obtidos anteriormente por DRX e Rietveld.

Através da espectroscopia RAMAN observou-se que os catalisadores são compostos majoritariamente pela fase anatase, também foi possível observar que o aumento da concentração de nióbio nos catalisadores diminui a intensidade dos picos observados evidenciando que o nióbio está substituindo o titânio na rede cristalina do TiO_2 .

4.1.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis) para determinação de band-gap

Através da espectroscopia de refletância difusa utilizando os espectros de Kubelka-Munk⁽⁸³⁾ e pela extrapolação dos gráficos de Tauc⁽⁸⁴⁾ podemos quantificar o valor dos band-gaps dos catalisadores. Os espectros Kubelka-Munk obtidos dos catalisadores não modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustrados na Figura 24.

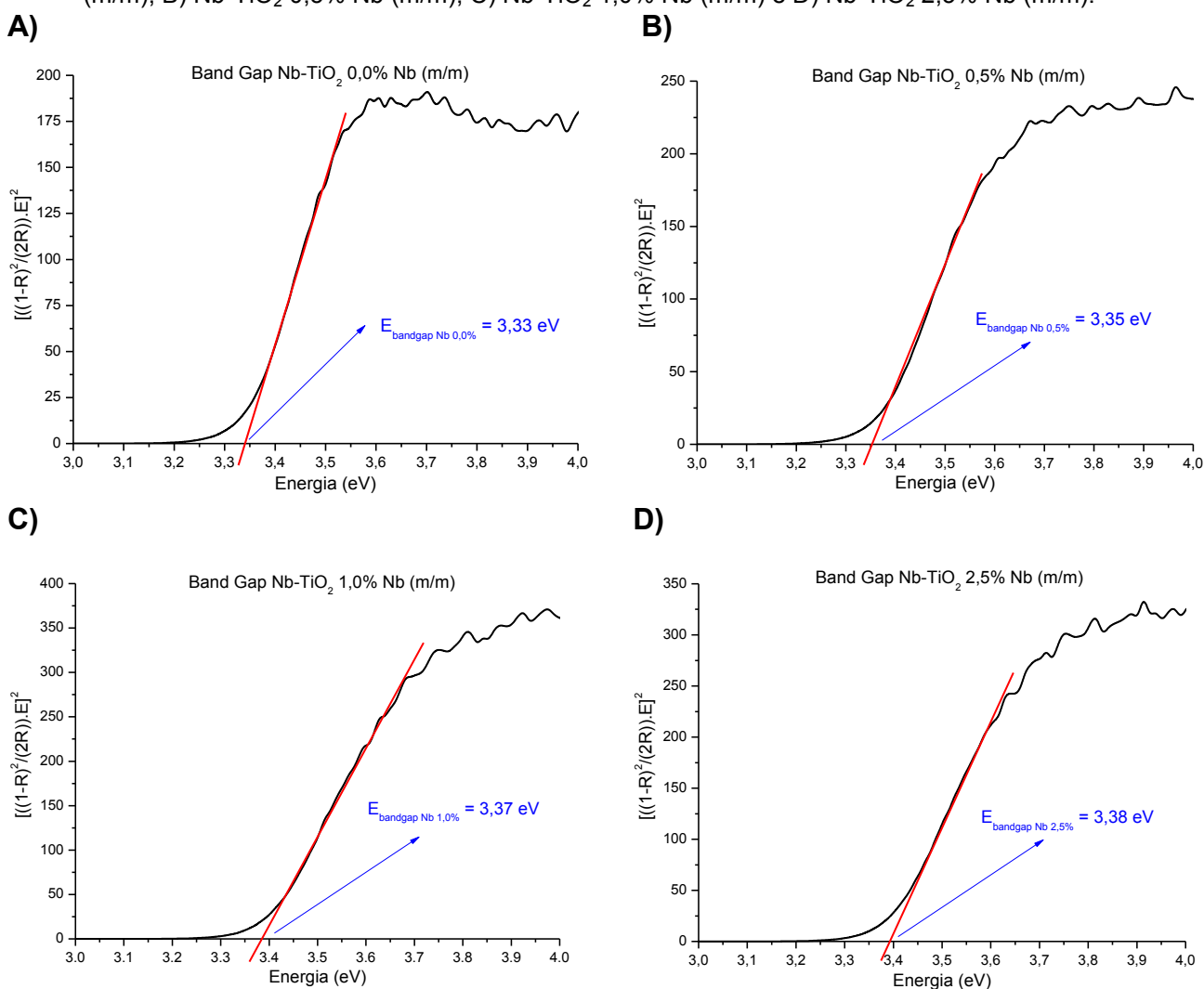
Figura 24 - Espectros Kubelka-Munk de refletância difusa dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que todas as curvas de refletância difusa possuem um perfil parecido e que a maior absorção ocorre na região do UV entre 225 e 350 nm o que está dentro do comportamento esperado uma vez que todos os catalisadores sintetizados analisados são brancos e tendem a absorver a radiação na região do ultravioleta do espectro. Através da extrapolação dos gráficos de Tauc podemos obter o valor numérico dos band-gaps dos catalisadores de Nb-TiO₂ de concentrações 0,0; 0,5; 1,0 e 2,5% Nb (m/m) como ilustra a Figura 25.

Figura 25 – Extrapolação dos gráficos de Tauc para obtenção dos valores numéricos de band-gap dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As extrapolações dos gráficos indicaram valores próximos a 3,35 eV o que nos faz concluir que a adição de nióbio à rede de TiO₂ não influi na modificação do valor do band-gap. Como a variação da concentração de nióbio não modificou significativamente os valores de “band-gap” dos catalisadores considerou-se desnecessário a

quantificação dos “band-gaps” dos catalisadores de concentrações %Nb (m/m) maiores que 2,5% por assumir que seus “band-gaps” se modificariam desprezivelmente também. Quanto aos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering, os resultados foram equivalentes aos dos catalisadores sem a modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Através da técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível para determinação de “band-gap” observou-se que os catalisadores possuem máximo de absorção na região do ultravioleta entre 220 e 350 nm e que pela extrapolação dos gráficos de Tauc obteve-se os valores de “band-gap” em torno de 3,35 eV no qual a variação da concentração de nióbio nos catalisadores não teve influência na modificação deste valor.

4.1.7 Área de superfície (S_{BET})

Através do método S_{BET} é possível mensurar as áreas superficiais dos catalisadores. Este método de análise realiza medidas de área de superfície específica através da determinação do volume de gás N_2 à superfície dos catalisadores. Os resultados obtidos das áreas superficiais para os catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Áreas superficiais obtidas pelo método S_{BET} dos catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Catalisador	Área de superfície S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m)	22,6
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m)	23,4
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m)	32,6
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m)	31,6
Nb-TiO ₂ 5,0% Nb (m/m)	64,2
Nb-TiO ₂ 10,0% Nb (m/m)	96,7
Nb-TiO ₂ 20,0% Nb (m/m)	109,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos resultados indica que o aumento da concentração de nióbio têm influência direta no aumento na área de superfície. Este aumento observado é gradual nos catalisadores de menores concentrações de nióbio sendo que esta área de superfície dos catalisadores aumenta de 22,6 $m^2.g^{-1}$ para 31,6 $m^2.g^{-1}$ para os catalisadores 0,0 e 2,5% Nb (m/m) respectivamente. Quando se compara os catalisadores 2,5 e 5,0% Nb (m/m) este aumento de área de superfície mais do que duplica passando de 31,6 $m^2.g^{-1}$ para 64,2 $m^2.g^{-1}$ respectivamente e chegando até 109,5 $m^2.g^{-1}$ para o catalisador Nb-TiO₂ 20,0% Nb (m/m). Os resultados obtidos das

áreas superficiais para os catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Áreas superficiais obtidas pelo método S_{BET} dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering em comparação com catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Catalisador	Área Superficial S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Catalisador	Área Superficial S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) SPT	25,8	Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m)	22,6
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) SPT	28,2	Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m)	23,4
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT	37,3	Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m)	32,6
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) SPT	37,2	Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m)	31,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

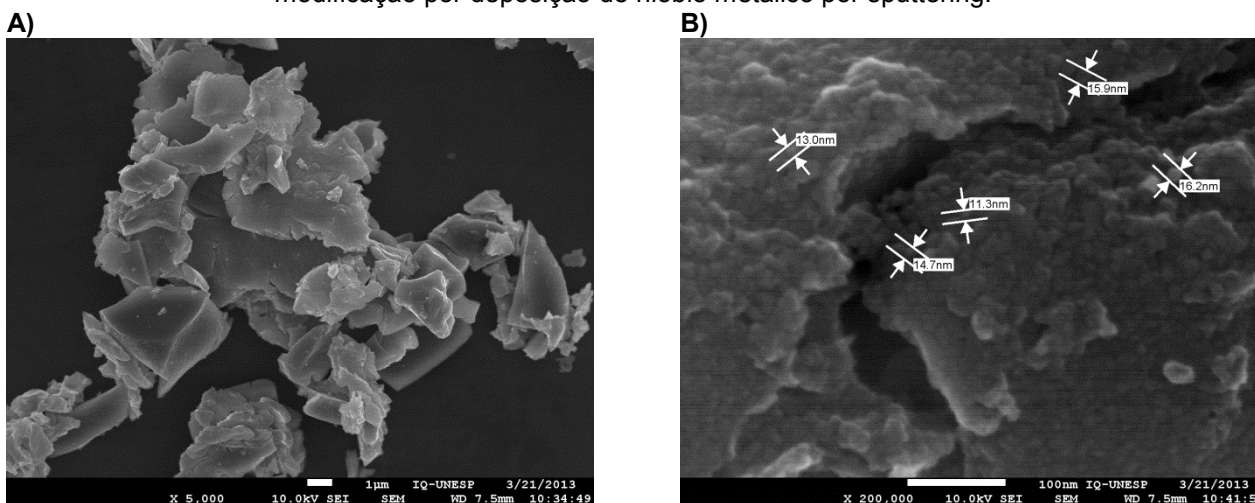
Um comportamento análogo foi observado para catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering, observa-se um pequeno aumento na área de superfície dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering que é justificado pela presença de nióbio metálico depositado que pode agir como desaglomerador das partículas aumentando assim sua área de superfície.

Através dos resultados obtidos pela área de superfície S_{BET} observou-se que o aumento da concentração de nióbio influencia no aumento da área de superfície que fica evidente na comparação entre os catalisadores de concentração 2,5% e 5,0% Nb (m/m) em que o valor da área de superfície observada salta de 31,6 para 64,2 $m^2 \cdot g^{-1}$ respectivamente e que o nióbio metálico depositado por sputtering atua como um desaglomerador de partículas aumentando a área de superfície dos catalisadores comparado aos catalisadores de mesma concentração de nióbio não modificados por esta técnica.

4.1.8 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. As imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. Através dela podemos avaliar o tamanho das partículas dos catalisadores além de sua morfologia (aglomerados) e através da espectroscopia por dispersão de energia (EDS) podemos avaliar a composição qualitativa dos elementos presentes. As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 26.

Figura 26 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

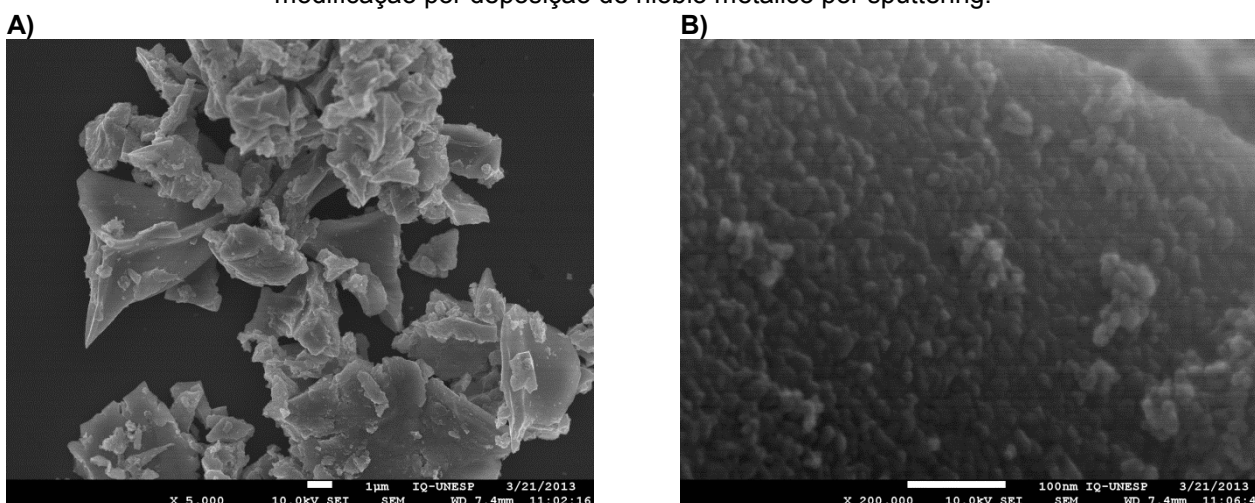


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 26 A) que o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering é formado por placas de formatos irregulares de tamanhos que variam de 1 a 7 μm e que por sua vez são constituídas por aglomerados de partículas arredondadas com diâmetros médios de 15 nm como detalhado na Figura 26 B).

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 27.

Figura 27 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.



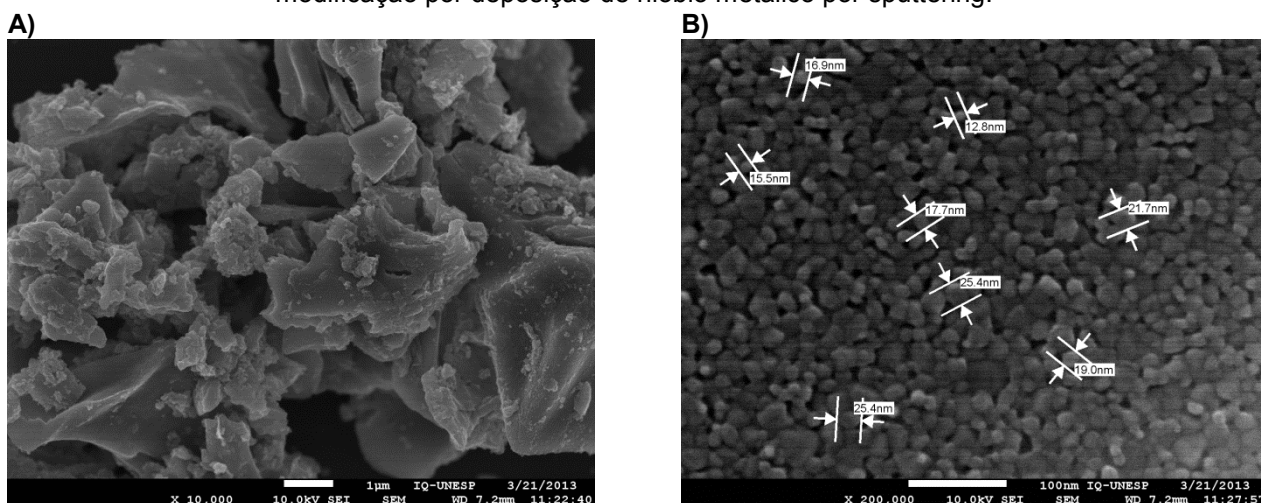
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 27 A) verificamos as mesmas formações observadas anteriormente com a formação de placas de diâmetro médio entre 1 e 7 μm. Na Figura 27 B) observa-se que o aumento de concentração de 0,5% de nióbio não alterou a estrutura e a

formação de aglomerados com partículas arredondadas com diâmetro médio em torno de 15 nm.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 28.

Figura 28 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

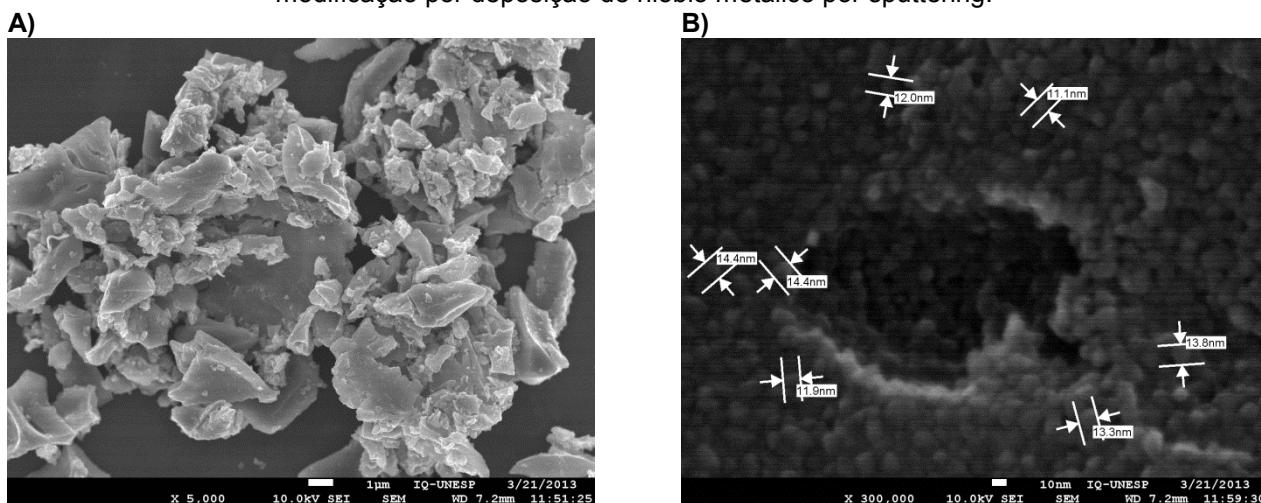


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 28 A) verificamos as mesmas formações em placas observadas anteriormente com a formação de aglomerados de partículas arredondadas. Na Figura 28 B) observa-se que o aumento de concentração de mais 0,5% de nióbio em relação ao catalisador anterior também não alterou a estrutura previamente analisada e observa-se ainda a mesma formação de aglomerados de partículas arredondadas com diâmetro médio em torno de 15 nm. Entretanto, verifica-se que com o aumento da concentração de nióbio ocorre um aumento na área de superfície de 23,4 m².g⁻¹ para 32,6 m².g⁻¹ que pode ser atribuído a diminuição da formação de aglomerados e a um maior espaçamento observado entre as partículas nanométricas confirmando assim os resultados S_{BET}.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 29.

Figura 29 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

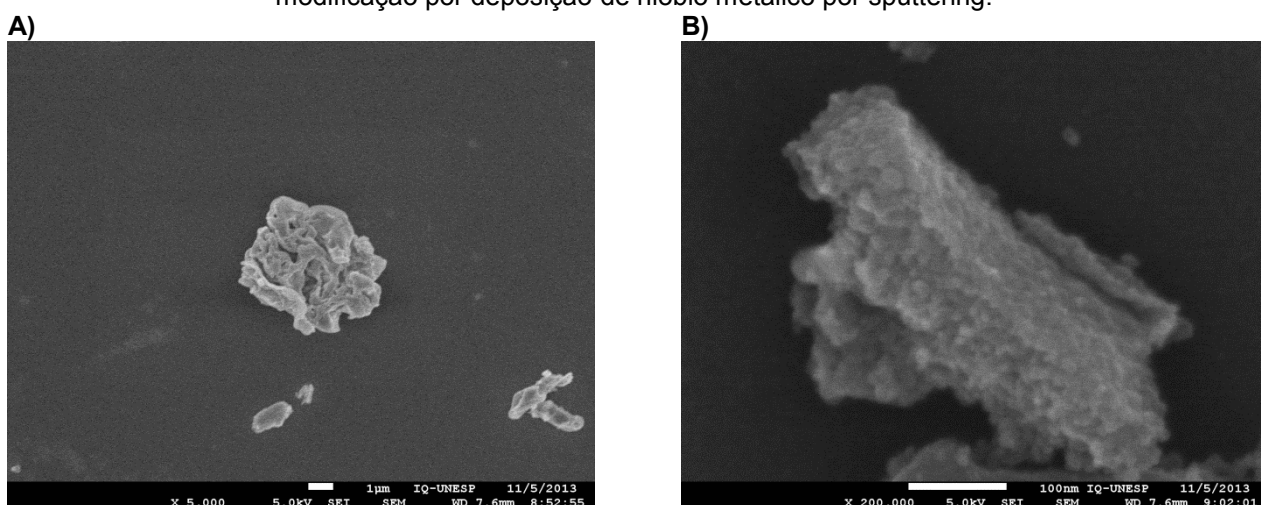


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 29 A) verificamos as mesmas formações de placas observadas anteriormente para o catalisador Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering. Na Figura 29 B) observa-se que o aumento de concentração de 1,5% de nióbio não alterou a estrutura formação de aglomerados de partículas arredondadas observada anteriormente mas que o diâmetro médio destas partículas diminuíram e agora possuem tamanho médio em torno de 13 nm.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 5,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 30.

Figura 30 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 5,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

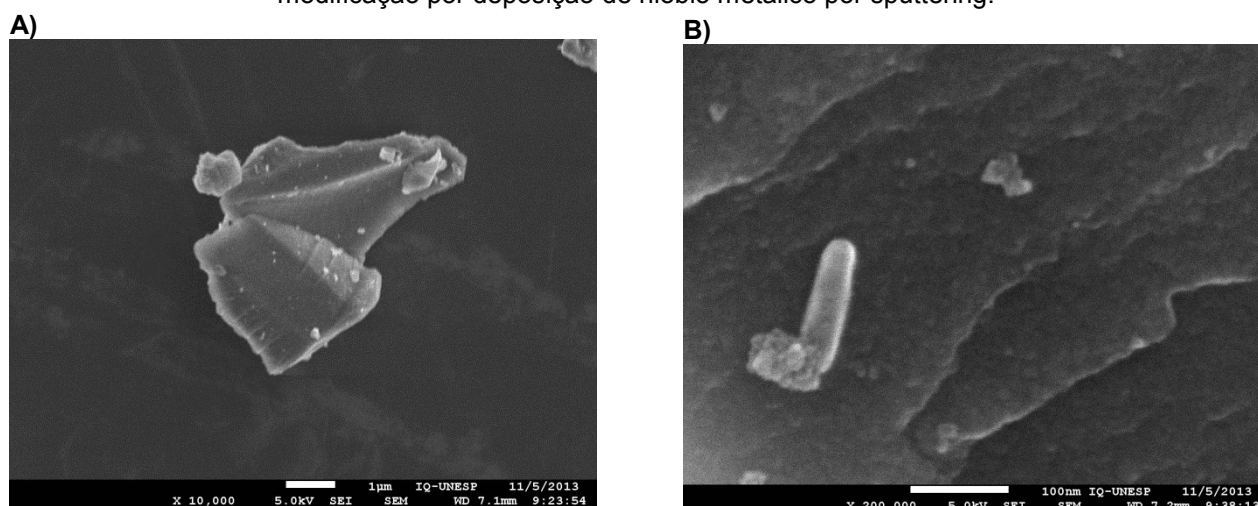


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 30 A) podemos observar formações em placas como observadas anteriormente entretanto estas formações possuem dimensões da ordem de 5 μm o que contribui para o aumento da área de superfície observada que passou de 31,6 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ no catalisador 2,5%Nb (m/m) para 64,2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ neste catalisador, comprovando que o aumento da concentração de nióbio provoca a diminuição da formação de aglomerados. Na Figura 30 B) observa-se que o aumento de concentração de mais 2,5% de nióbio em relação ao catalisador anterior não alterou a estrutura previamente analisada e observa-se ainda a mesma formação de aglomerados de partículas arredondadas porém com diâmetros médios de 10 nm.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 10,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 31.

Figura 31 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 10,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

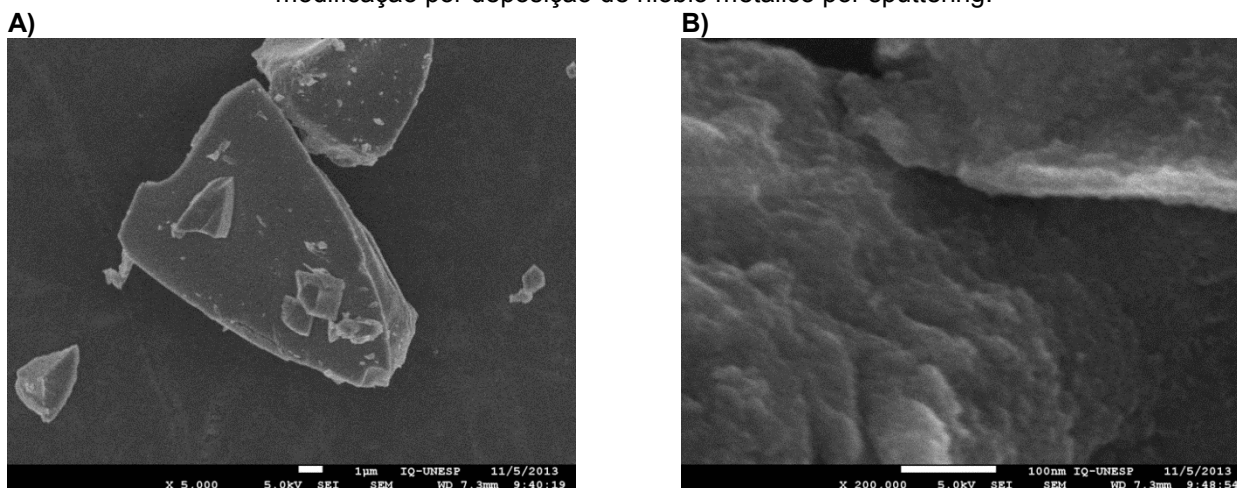


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 31 A) podemos observar também formações em placas como observadas anteriormente com formações que possuem dimensões da ordem de 5 μm o que contribui para o aumento da área de superfície observada que passou de 64,2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ no catalisador 5,0%Nb (m/m) para 96,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ neste catalisador comprovando mais uma vez a tendência de que com o aumento da concentração de nióbio ocorra a diminuição da formação de aglomerados Na Figura 31 B) observa-se que o aumento de concentração de mais 5,0% de nióbio em relação ao catalisador anterior não alterou as estruturas previamente analisadas e observa-se ainda a mesma formação de aglomerados de partículas arredondadas com diâmetro médio 9 nm.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 20,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 32.

Figura 32 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 20,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.



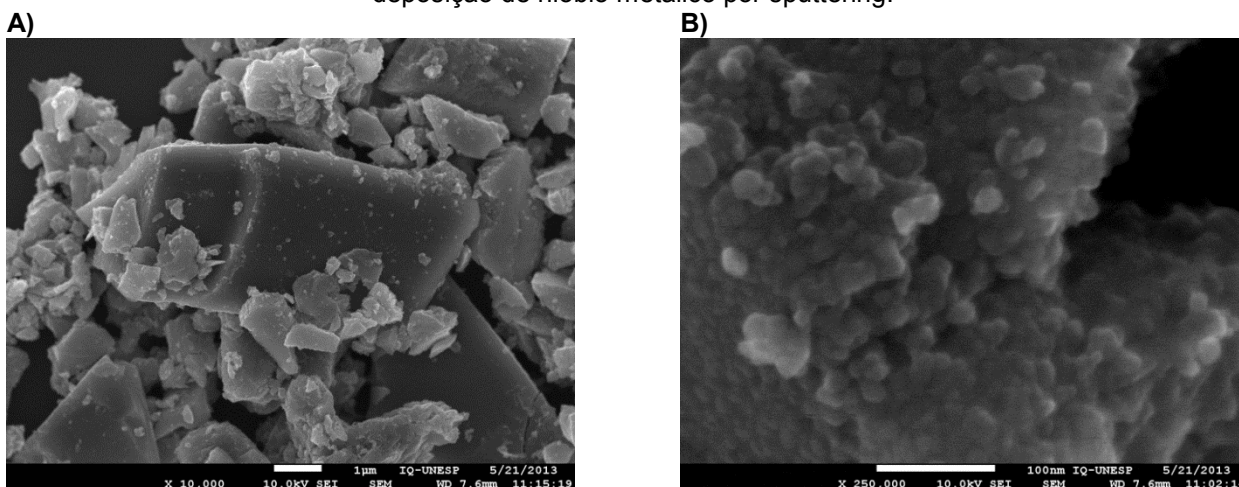
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 32 A) podemos observar para o catalisador de maior concentração de nióbio formações de placas semelhantes as constatadas anteriormente. A área de superfície deste catalisador foi de 109,5 m².g⁻¹ confirmando a tendência de que com o aumento da concentração de nióbio ocorra a diminuição da formação de aglomerados. Na Figura 32 B) observa-se que o aumento de concentração de mais 10,0% de nióbio em relação ao catalisador anterior não alterou as estruturas previamente analisadas e observa-se ainda a formação de aglomerados de partículas arredondadas com diâmetro médio 9 nm corroborando com os resultados obtidos através da técnica S_{BET}.

As Figuras 33 a 36 apresentadas a seguir se referem às micrografias para os catalisadores modificados por deposição de nióbio por sputtering.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 33.

Figura 33 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering.

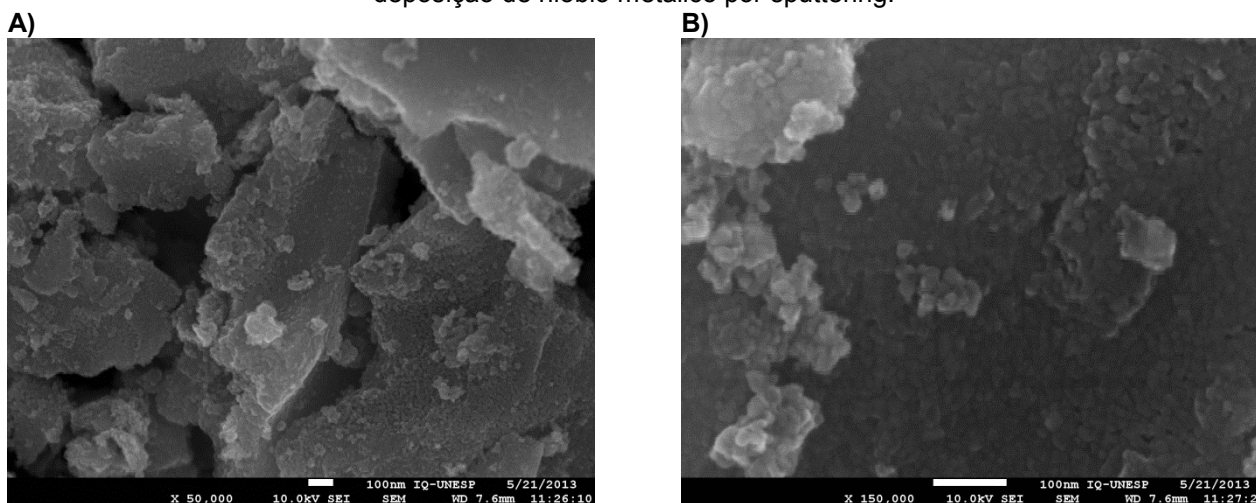


Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como o catalisador de mesma composição, mas sem a modificação por deposição de nióbio por sputtering, o catalisador Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering possui as mesmas características relatadas ao catalisador Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) discutido anteriormente. Observa-se na Figura 33 A) que o catalisador é formado por placas de formatos irregulares de tamanhos que variam de 1 a 7 µm e que por sua vez são constituídas por aglomerados de partículas arredondadas com diâmetros médios de 15 nm como detalhado na Figura 33 B). Entretanto a principal diferença observada entre estes catalisadores de mesma concentração de %Nb (m/m) foi o aumento da área de superfície relativo aos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering no qual acredita-se que a presença do nióbio metálico depositado por sputtering atue de forma a diminuir a união das partículas durante a etapa de recalcinação dos catalisadores aumentando assim a área de superfície.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 34.

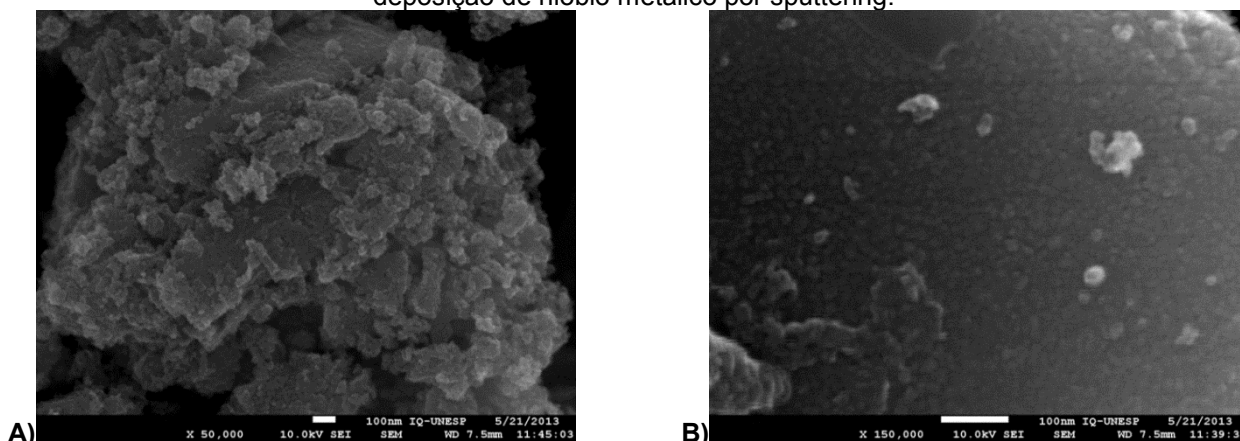
Figura 34 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 34 A) verificamos as mesmas formações em placas de formatos irregulares de tamanhos que variam de 1 a 7 μm como observadas anteriormente. Na Figura 34 B) observa-se que o aumento de concentração de mais 0,5% de nióbio em relação ao catalisador anterior também não alterou a estrutura previamente analisada e observa-se ainda a mesma formação de aglomerados de partículas arredondadas com diâmetro médio em torno de 14 nm. Entretanto, comparando-se com seu catalisador análogo sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering verifica-se o aumento na área de superfície de 23,4 para 28,2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente que pode ser atribuído a diminuição da formação de aglomerados e a presença do nióbio metálico depositado por sputtering que atua de forma a diminuir a união das partículas durante a etapa de recalcinação dos catalisadores aumentando assim a área de superfície. As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 35.

Figura 35 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.

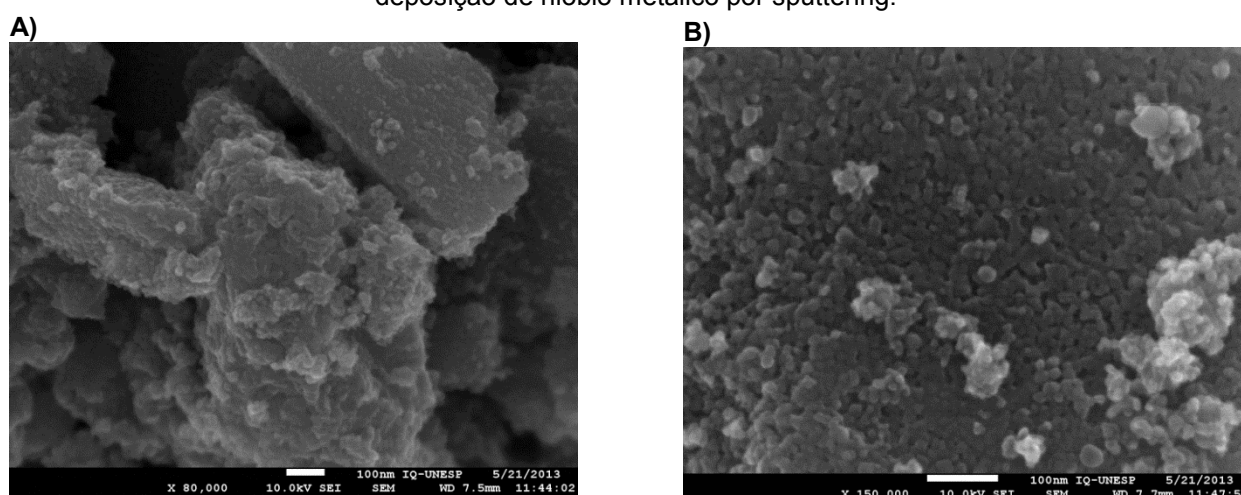


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 35 A) verificamos as mesmas formações observadas anteriormente para o catalisador Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering as quais foram observadas a formação de placas de diâmetro médio d e 5 µm. Na Figura 35 B) observa-se que o aumento de concentração de 0,5% de nióbio não alterou a estrutura anterior e observa-se ainda a mesma formação de aglomerados de partículas arredondadas com diâmetro médio em torno de 14 nm.

As micrografias obtidas para o catalisador Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 36.

Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura do catalisador Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 36 A) verificamos as mesmas formações de placas de tamanho médio de 5µm observadas anteriormente para o catalisador Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) modificado por deposição de nióbio metálico por sputtering com formação de placas . Na Figura 36 B) observa-se que o aumento de concentração de 1,5% de nióbio não alterou a estrutura formação de aglomerados de partículas arredondadas observada anteriormente mas que o diâmetro médio destas partículas diminuíram e agora possuem tamanho médio em torno de 13 nm.

Através dos dados obtidos das micrografias MEV podemos relacionar os catalisadores analisados com sua área de superfície e o diâmetro médio calculado (em um universo de 50 medições) das partículas com seus respectivos desvios padrões como ilustra a Tabela 11.

Tabela 11 – Relação entre as áreas superficiais S_{BET} e o diâmetro médio de partículas observadas por MEV nos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área de Superfície S_{BET} (m^2/g)	Tamanho Médio de Partícula (nm)	Desvio Padrão
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m)	22,6	15	0,3
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) SPT	25,8	15	0,3
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m)	23,4	15	0,3
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) SPT	28,2	14	0,2
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m)	32,6	15	0,2
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT	37,3	14	0,4
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m)	31,6	13	0,2
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) SPT	37,2	13	0,3
Nb-TiO ₂ 5,0% Nb (m/m)	64,2	10	0,2
Nb-TiO ₂ 10,0% Nb (m/m)	96,7	9	0,3
Nb-TiO ₂ 20,0% Nb (m/m)	109,5	9	0,4

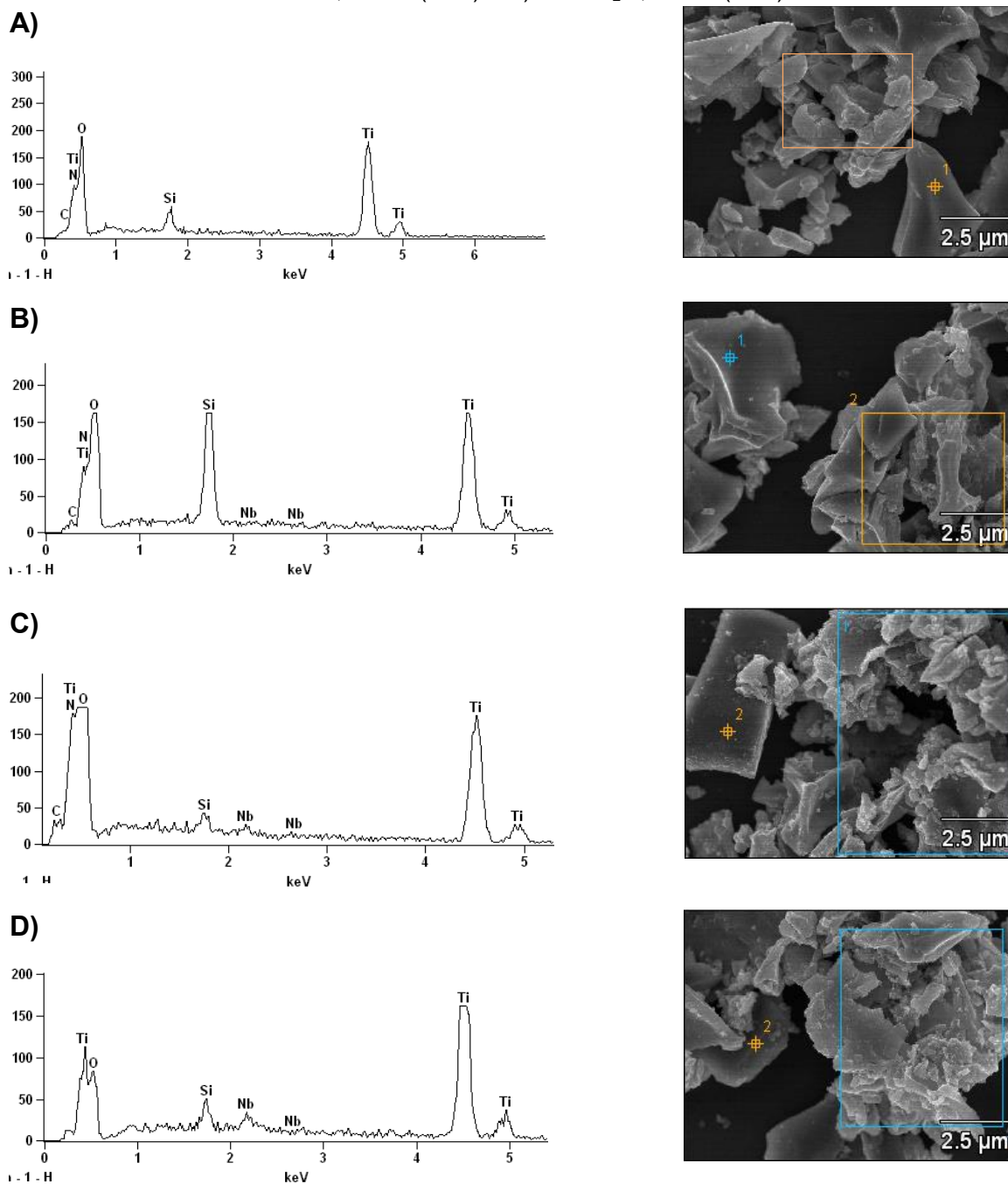
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como discutido nas micrografias anteriormente, observou-se uma relação entre os tamanhos médios dos catalisadores com sua respectiva área de superfície. Nota-se pela análise dos dados da Tabela 11 que o aumento da concentração de nióbio nos catalisadores promove um aumento da área de superfície e uma diminuição do tamanho médio das partículas. Comparando-se os catalisadores de mesma concentração de nióbio metálico observa-se também uma maior área de superfície relativa aos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering frente aos que não foram modificados por esta técnica apesar de possuírem tamanhos de partículas equivalentes, mas que pelo efeito de desaglomeração que estes catalisadores sofrem pelas partículas metálicas de nióbio depositadas observa-se um aumento nas suas áreas superficiais.

A espectroscopia por energia dispersiva de Raios X (EDS) é uma técnica analítica utilizada para a microanálise elementar ou a caracterização química de uma região específica da amostra, que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre a radiação eletromagnética e a matéria.

Os espectros EDS e suas respectivas micrografias obtidas para os catalisadores Nb-TiO₂ 0,0 a 2,5% Nb (m/m) não modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 37.

Figura 37 - Espectros EDS e respectivas micrografias dos catalisadores não modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m).

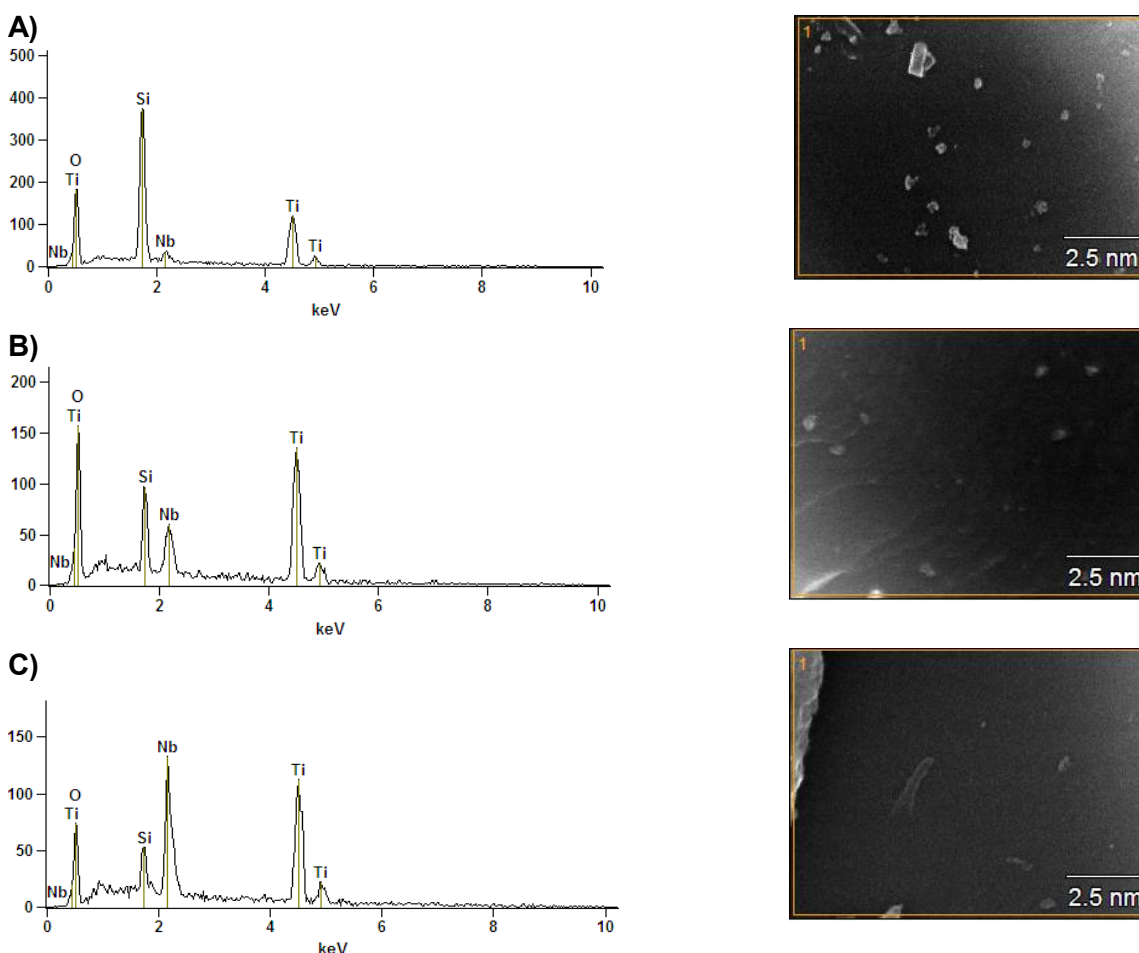


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos espectros EDS que o aumento gradual do pico relativo ao elemento nióbio em torno de 2,1 keV evidenciando sua presença nas amostras e estando condizente com a concentração deste elemento nas mesmas. Em análise as respectivas micrografias de onde os espectros EDS foram retirados nota-se que as aquisições foram realizadas por áreas (aglomerados) e pontuais (partículas) e que em ambas aquisições as concentrações obtidas foram equivalentes e uniformes o que está em conformidade com o método de síntese desses catalisadores (Pechini) que possui

esta característica. Os espectros EDS e suas respectivas micrografias obtidas para os catalisadores Nb-TiO₂ 5,0 a 20,0% Nb (m/m) não modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 38.

Figura 38 - Espectros EDS e respectivas micrografias dos catalisadores sem modificação por nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 5,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 10,0% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 20,0% Nb (m/m).

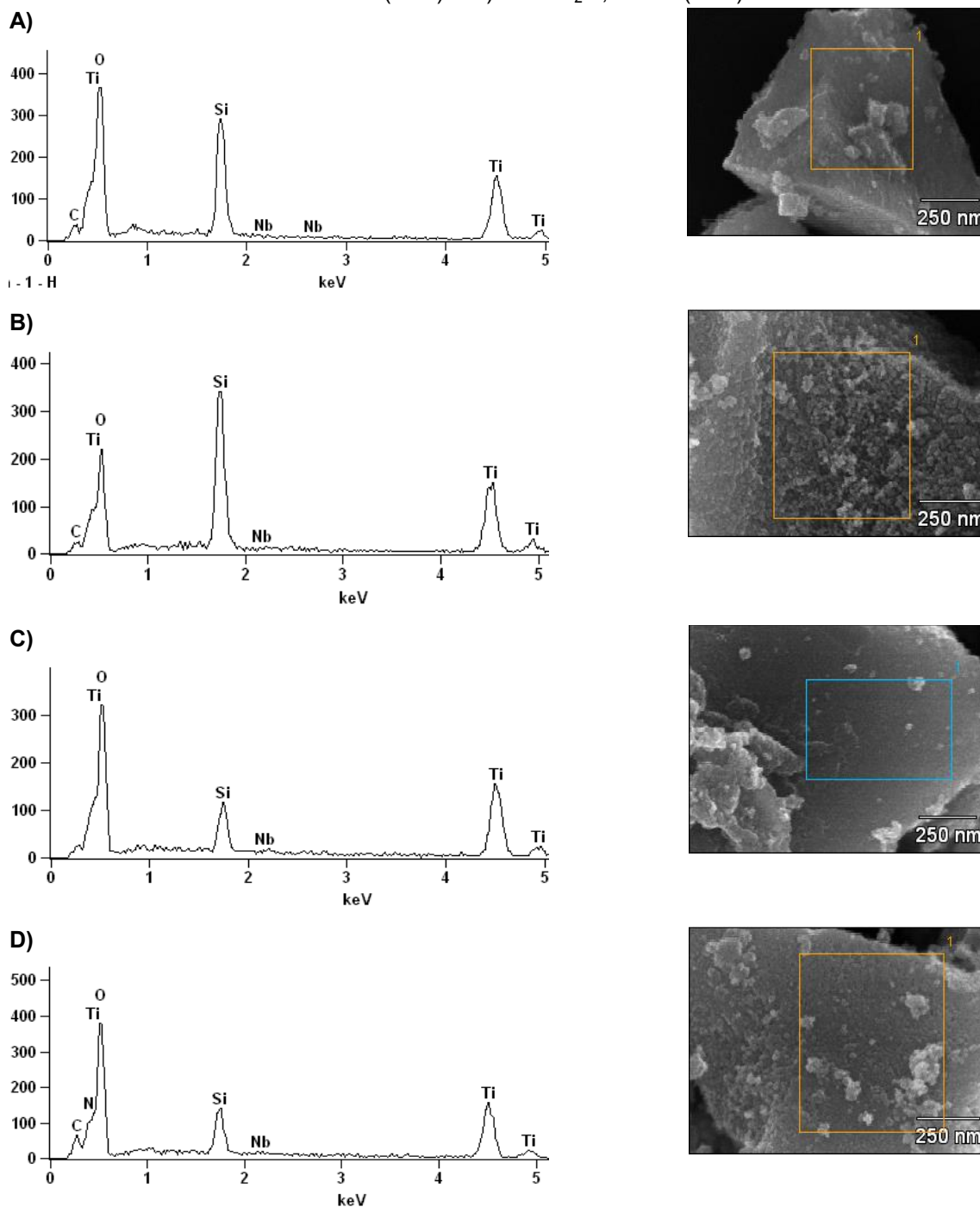


Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos espectros EDS dos catalisadores Nb-TiO₂ 5,0 a 20,0% Nb (m/m) não modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering, observa-se comportamento similar aos descritos anteriormente que foi o aumento gradual do pico relativo ao elemento nióbio em torno de 2,1 keV. Em análise as respectivas micrografias em que os espectros EDS foram retirados as aquisições foram realizadas somente por área (aglomerados) uma vez que há equivalência entre área e ponto fazem-se desnecessárias aquisições pontuais.

Os espectros EDS e suas respectivas micrografias obtidas para os catalisadores Nb-TiO₂ 0,0 a 2,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering estão ilustradas na Figura 39.

Figura 39 - Espectros EDS e respectivas micrografias dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e D) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

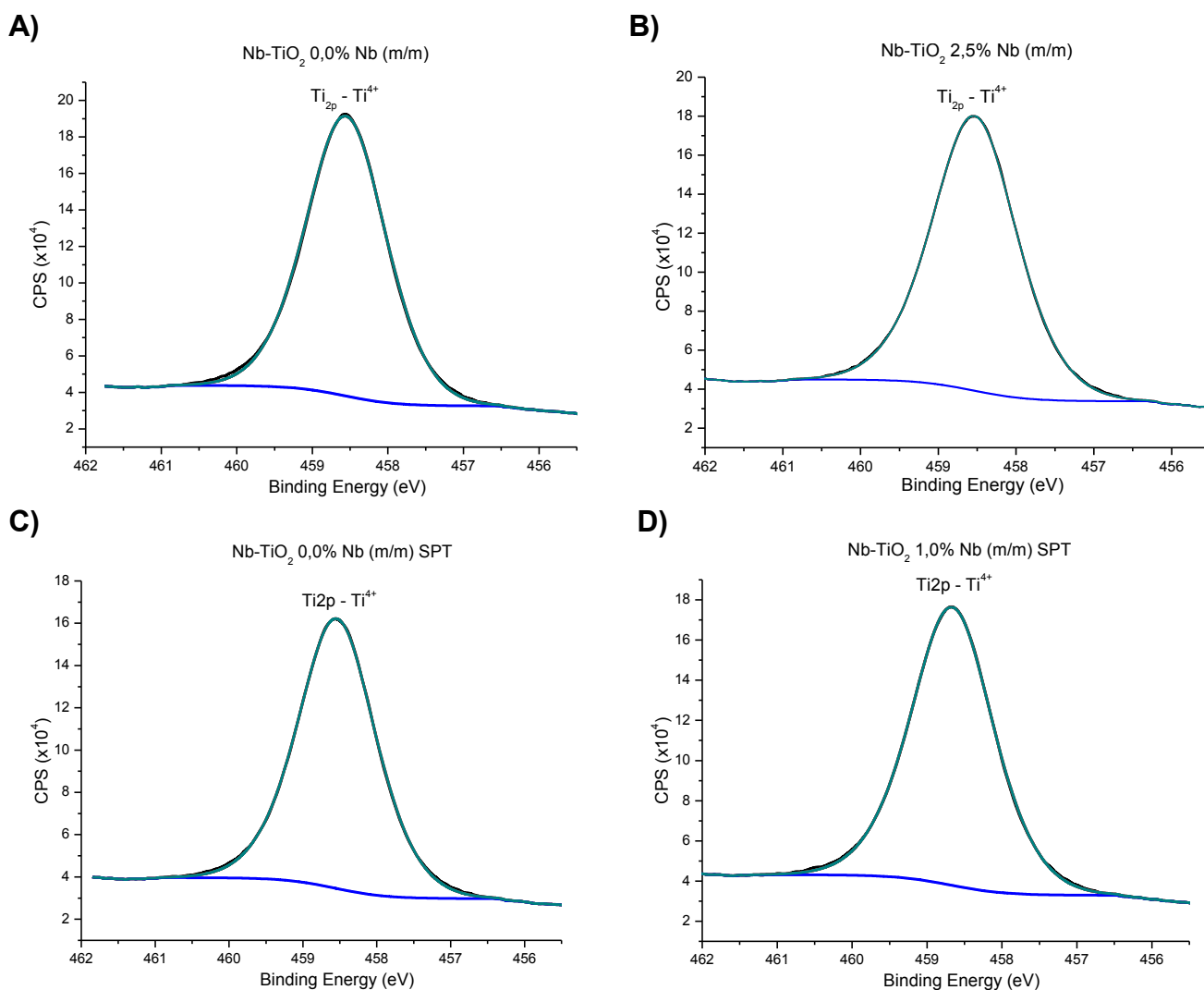
Observa-se nos espectros EDS dos catalisadores Nb-TiO₂ 0,0 a 2,5% Nb (m/m) modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering possuem o mesmo comportamento observado para os catalisadores não modificados por esta técnica. Constatou-se também o aumento gradual do pico relativo ao elemento nióbio em torno de 2,1 keV que confirma a presença de nióbio nas amostras e estando condizente com a concentração deste elemento nas mesmas. Em análise as respectivas micrografias em que os espectros EDS foram retirados as aquisições foram realizadas somente por área (aglomerados).

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) observamos a morfologia dos catalisadores e constatamos se tratarem de aglomerados de partículas, partículas estas que diminuiriam de tamanho conforme se aumentou a concentração de nióbio nos catalisadores estando de acordo com os resultados obtidos por S_{BET} . Observou-se também o efeito desaglomerador das partículas metálicas de nióbio depositadas por sputtering que aumentam a área de superfície dos catalisadores em comparação aos catalisadores de mesma concentração não modificados por esta técnica. Através da espectroscopia por dispersão de energia (EDS) pôde-se avaliar a composição qualitativa dos elementos presentes nos catalisadores no qual se observou que as aquisições feitas pontual e superficialmente eram equivalentes característico do método de síntese Pechini.

4.1.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

A análise de XPS foi utilizada para analisar a estrutura química superficial dos catalisadores e verificar as alterações na composição química em função da modificação dos catalisadores por nióbio. Foram submetidas a esta análise os catalisadores Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT, Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT e Nb-TiO₂ 2,5 %Nb (m/m). A Figura 40 ilustra os espectros XPS obtidos relativos à transição Ti2p.

Figura 40 - Espectros XPS relativos à transição Ti_{2p} dos catalisadores: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), B) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m), C) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT e D) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT.



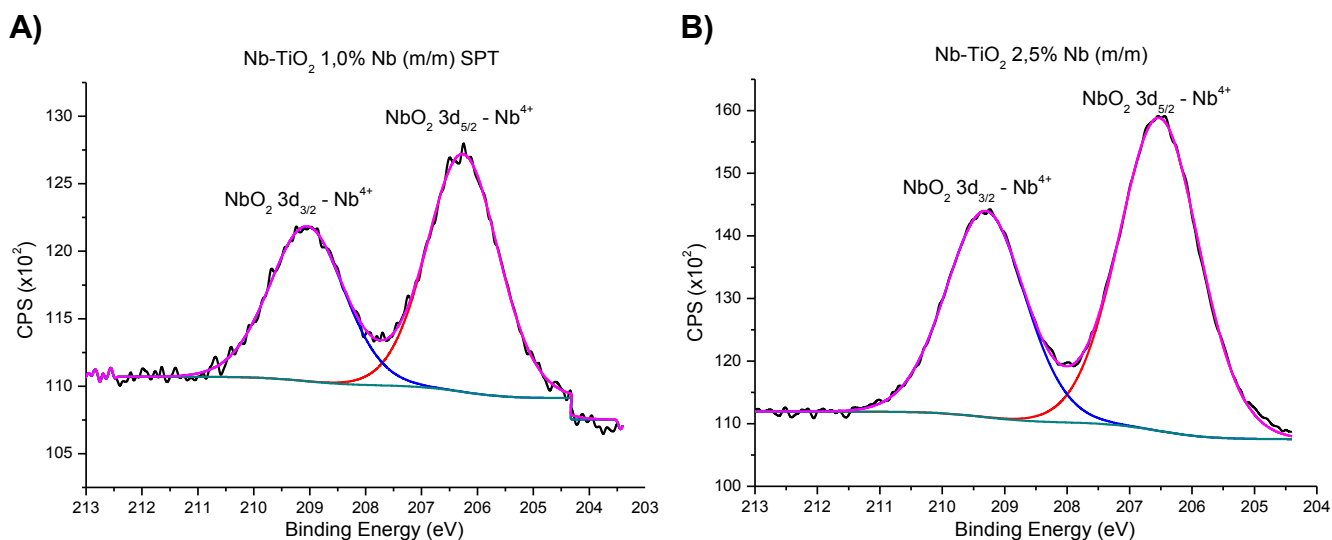
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos espectros XPS relativos à transição Ti_{2p}, observa-se que em todos os catalisadores analisados o estado de oxidação do titânio é o Ti⁴⁺ representado pelo

pico característico Ti_{2p} em (458,5 eV) e que a substituição por nióbio não acarretou na modificação do estado de oxidação original do TiO_2 .

A Figura 41 ilustra os espectros XPS obtidos dos catalisadores Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT e Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) relativos à transição NbO₂ 3d_{3/2} e NbO₂ 3d_{5/2}.

Figura 41 - Espectros XPS relativos às transições NbO₂ 3d_{3/2} e NbO₂ 3d_{5/2} dos catalisadores: A) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT e B) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação ao nióbio representado pelos picos característicos NbO₂ 3d_{3/2} - Nb⁴⁺ em 209,5 eV e NbO₂ 3d_{5/2} - Nb⁴⁺ em 206,7 eV e Nb(V)₂O₅ em 207.4 ± 0,4 eV. Observou-se que o estado de oxidação do nióbio nos catalisadores Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT e Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) é o Nb⁴⁺.

Por esta técnica foram analisados quatro catalisadores: Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT, Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT e Nb-TiO₂ 2,5 %Nb (m/m) que comparados entre si possuem concentrações diferentes e foram modificados ou não pela deposição de nióbio metálico com sputtering. Através dos resultados observados para estes catalisadores julgou-se desnecessário analisar os outros catalisadores sintetizados, pois como o método de preparo e calcinação foram os mesmos obviamente obteríamos os mesmos resultados.

Entretanto, este trabalho se apoiava no fato de que o nióbio substituído na rede cristalina do TiO₂ se encontrasse no estado de oxidação 5+, pois caso isso acontecesse poderia gerar um nível doador de elétrons no “band-gap” que seria facilmente removido, tornando-se um elétron livre promovido na reação de redução do CO₂. O trabalho de (DE KONINCK; MANSEAU; MARSAN, 2007, p. 71)⁽⁸⁶⁾ avaliou o

comportamento da substituição do nióbio no TiO_2 em diferentes concentrações e temperaturas de síntese e descobriu que os catalisadores à base de TiO_2 modificados por nióbio calcinados em temperaturas inferiores a 650°C os estados de oxidação preferenciais das espécies presentes são Ti^{4+} e Nb^{4+} ao passo que só em temperaturas superiores a 650°C os estados de oxidação Ti^{3+} e Nb^{5+} começam a aparecer e que a concentração máxima em $\%\text{Nb}^{5+}$ (m/m) substituído no TiO_2 é de 6,6%⁽⁸⁶⁻⁹⁰⁾. Um problema nesta busca pelo Nb^{5+} substituído é exatamente a temperatura de calcinação. A temperatura final de calcinação dos catalisadores adotada neste trabalho foi de 500°C e nesta temperatura a formação da fase rutilo já foi observada em concentrações de até 8,26% portanto em 650°C em que o Nb^{5+} começaria a se formar, a concentração da fase rutilo seria ainda maior o que poderia reduzir a capacidade fotocatalítica. Tais questões deixam em aberto a futuras linhas de pesquisa estudar o efeito da temperatura de calcinação na concentração da fase rutilo gerada e seu comportamento fotocatalítico de redução frente à substituição por Nb^{5+} .

4.2 Ensaios fotocatalíticos

Os ensaios de redução do CO_2 e de descoloração do corante Rodamina-B realizados seguiram o procedimento descrito na seção 3.3 para todos os catalisadores sintetizados.

4.2.1 Ensaios de redução do CO_2

Nos ensaios de redução do CO_2 realizados as amostras foram coletadas em tempos regulares como descrito na sessão 3.3.1 e reservadas em tubos de ensaio vedados com tampa para posteriores análises em TOC e CG.

4.2.1.1 Análise de formação de compostos orgânicos por TOC

As análises por TOC (Carbono Orgânico Total) foram utilizadas para uma verificação qualitativa preliminar de possíveis compostos orgânicos gerados nos ensaios de redução do CO_2 . Este método de análise não permite identificar quais compostos orgânicos estão presentes nas amostras, porém, permite quantificar a presença de todo e qualquer carbono orgânico presente nas amostras, portanto nos dará indícios da ocorrência ou não da reação de redução nas amostras. A Tabela 12

ilustra as concentrações em partes por milhão (ppm) obtidas para cada amostra em cada ensaio utilizando os catalisadores sintetizados.

Tabela 12 – Concentrações de carbono orgânico total em ppm das amostras obtidas nos ensaios de redução do CO₂ utilizando todos os catalisadores sintetizados.

Tempo (h)	Concentração de carbono orgânico das amostras (ppm)										
	Catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering (% (m/m))							Catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering (% (m/m))			
	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	20,0	0,0	0,5	1,0	2,5
0,0	7,563	8,532	7,042	7,303	1,911	3,053	2,262	4,784	4,937	5,458	6,635
0,5	7,865	9,640	10,139	9,938	2,015	3,114	2,289	4,160	7,569	7,359	6,757
1,0	8,665	8,870	6,240	8,819	3,032	3,211	2,210	4,358	5,765	7,726	4,646
1,5	7,469	6,365	6,902	9,600	2,965	3,195	2,049	3,800	4,653	5,237	3,820
2,0	6,050	8,220	5,778	6,987	2,817	3,007	1,815	7,345	5,341	5,678	3,743
2,5	5,996	5,348	7,086	8,693	2,458	3,006	1,803	3,571	4,028	5,702	4,020
3,0	7,125	5,891	5,527	4,905	1,911	3,012	1,667	3,440	2,807	4,599	3,101
3,5	6,847	4,086	4,691	6,048	1,900	2,741	1,654	4,069	2,919	3,902	2,853
4,0	7,889	4,240	4,630	5,239	1,736	2,109	1,648	3,368	3,813	3,654	1,941
5,0	8,556	3,539	4,133	4,538	1,702	2,846	1,831	3,918	1,814	3,139	2,184
6,0	9,562	3,689	7,042	5,304	1,715	3,219	2,094	4,784	1,644	4,720	3,822

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que as amostras seguem um padrão de variação oscilatório na concentração em relação ao tempo. Tal comportamento é justificado pela capacidade dos catalisadores tanto em reduzir quanto oxidar possíveis produtos formados durante a reação de redução do CO₂. Quanto aos valores obtidos nos tempos 0,0h serem diferentes de zero, estes resultados são justificados pela presença de contaminantes que não interferem nos resultados, pois a contribuição destes contaminantes foram subtraídas dos resultados obtidos nas amostras dos tempos superiores ao tempo 0,0h. Observa-se também que estes valores obtidos no tempo 0,0h variam entre si outro comportamento atípico uma vez que foram respeitados os mesmos procedimentos nos ensaios, entretanto este comportamento é justificado pelos reagentes utilizados no aparelho de TOC que no caso utiliza como oxidante uma solução de persulfato de sódio, solução esta, que se reduz facilmente em contato com o ar modificando os resultados observados. Para tanto sempre antes das análises foram comparados com padrões e os resultados obtidos corrigidos para eliminação dos erros gerados pela redução deste reagente. Outra justificativa para os diferentes valores nos tempos 0,0h estão no fato de que o aparelho de TOC possui um reservatório limitado de reagentes e estes precisam ser trocados regularmente, portanto, faz-se necessário recalibrá-lo e obter uma nova curva padrão analítica a cada reposição de reagentes o que geram valores diferentes nos tempos 0,0h, mas que sempre são descontados deste tempo

eliminando estes erros. A Tabela 13 ilustra os valores relativos da concentração em comparação aos tempos 0,0h.

Tabela 13 – Concentrações de carbono orgânico total em ppm das amostras obtidas nos ensaios de redução do CO₂ utilizando todos os catalisadores sintetizados em comparação ao tempo 0,0h.

Tempo (h)	Concentração de carbono orgânico das amostras (ppm)										
	Catalisadores sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering (% (m/m))							Catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering (% (m/m))			
	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	20,0	0,0	0,5	1,0	2,5
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,302	<u>1,108</u>	<u>3,097</u>	<u>2,635</u>	0,104	0,061	<u>0,027</u>	-0,624	<u>2,632</u>	<u>1,901</u>	<u>0,122</u>
1,0	1,102	0,338	-0,802	1,516	<u>1,121</u>	0,158	-0,052	-0,426	0,828	2,268	-1,989
1,5	-0,094	-2,167	-0,14	2,297	1,054	0,142	-0,213	-0,984	-0,284	-0,221	-2,815
2,0	-1,513	-0,312	-1,264	-0,316	0,906	-0,046	-0,447	<u>2,561</u>	0,404	0,220	-2,892
2,5	<u>-1,567</u>	-3,184	0,044	1,390	0,547	-0,047	-0,459	-1,213	-0,909	0,244	-2,615
3,0	-0,438	-2,641	-1,515	-2,398	0	-0,041	-0,595	-1,344	-2,13	-0,859	-3,534
3,5	-0,716	-4,446	-2,351	-1,255	-0,011	-0,312	-0,608	-0,715	-2,018	-1,556	-3,782
4,0	0,326	-4,292	-2,412	-2,064	-0,175	<u>-0,944</u>	<u>-0,614</u>	<u>-1,416</u>	-1,124	-1,804	<u>-4,694</u>
5,0	0,993	<u>-4,993</u>	<u>-2,909</u>	<u>-2,765</u>	<u>-0,209</u>	-0,207	-0,431	-0,866	-3,123	-2,319	-4,451
6,0	<u>1,999</u>	-4,843	0	-1,999	-0,196	<u>0,166</u>	-0,168	0	<u>-3,293</u>	-0,738	-2,813

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores sublinhados observados se referem à maior e à menor diferença de concentração observada para cada ensaio de redução. Analisando esta tabela observa-se que os melhores resultados obtidos foram para os catalisadores de concentração de 0,0 a 2,5% Nb (m/m) modificados ou não por deposição de nióbio metálico por sputtering e que a maior variação positiva, ou seja, no sentido de formação de algum composto orgânico oriundo da redução do CO₂ foi alcançada pelo ensaio realizado com o catalisador Nb-TiO₂ 1,0%Nb (m/m) no tempo 0,5h que obteve o valor de 3,097 ppm em relação ao seu tempo 0,0h. Observa-se também que o aumento na concentração de nióbio nos catalisadores prejudica o desempenho fotocatalítico uma vez que as variações positivas em relação ao tempo 0,0h dos catalisadores de concentração 5,0; 10,0 e 20,0% Nb (m/m) sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering obtiveram como melhores resultados 1,121; 0,166 e 0,027 ppm respectivamente.

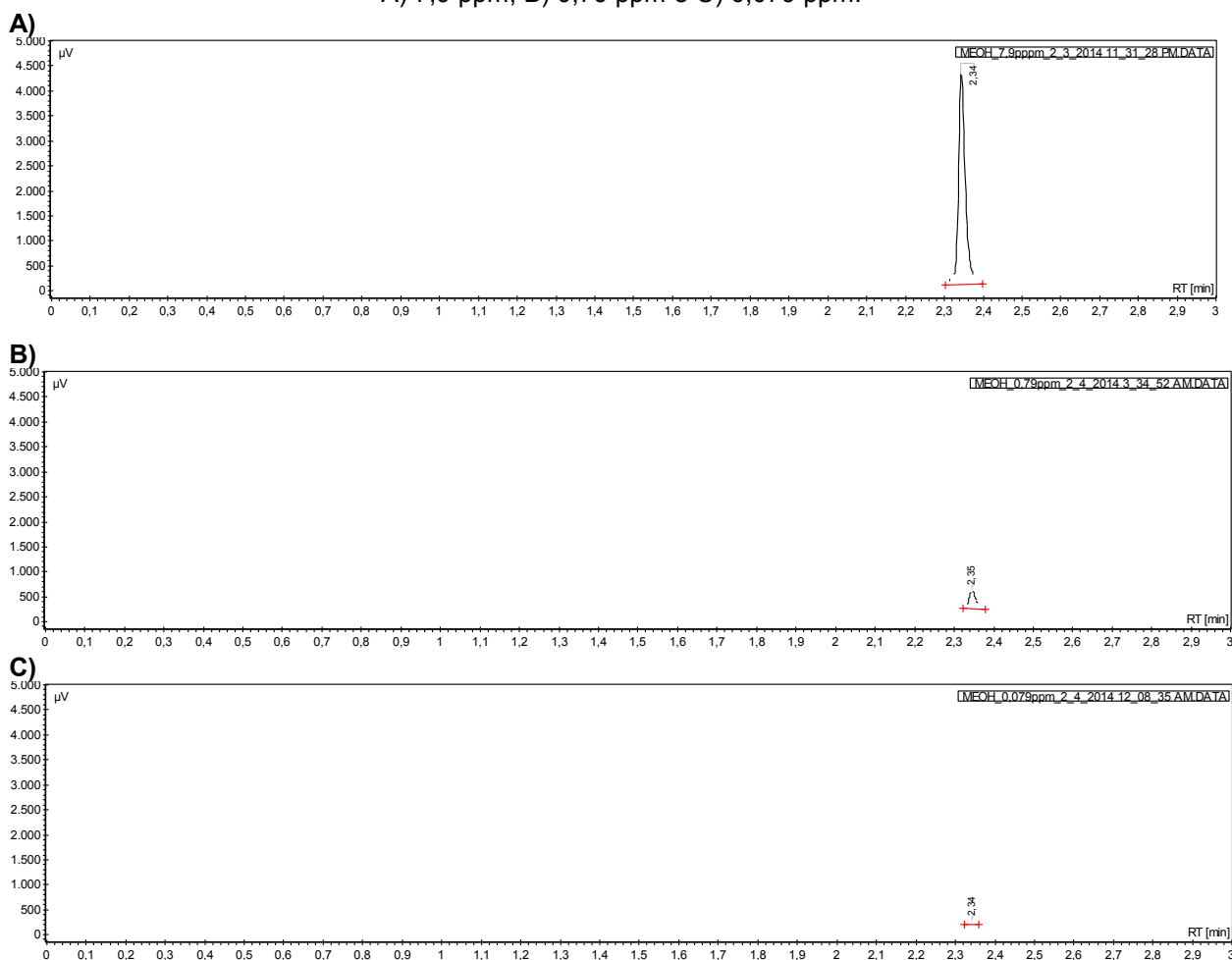
Constatamos então que a reação de redução esteja acontecendo justificada pela variação positiva da concentração de carbono orgânico presente nas amostras em relação aos seus tempos 0,0h. Entretanto, esta técnica não nos permite atribuir quais compostos estão presentes nas amostras tampouco quantificar a contribuição do mesmo nos resultados obtidos, porém, outros estudos⁽³⁻⁵⁾ indicam que durante os ensaios de redução utilizando fotocatalisadores a base de TiO₂ os compostos orgânicos formados além do metanol são o metanal e o metano. Para tal utilizaremos a

técnica de CG-FID que é capaz de nos dar essas informações e que serão discutidas na seção 4.2.1.2.

4.2.1.2 Análise de formação e quantificação de metanol nas amostras por cromatografia gasosa (CG-FID)

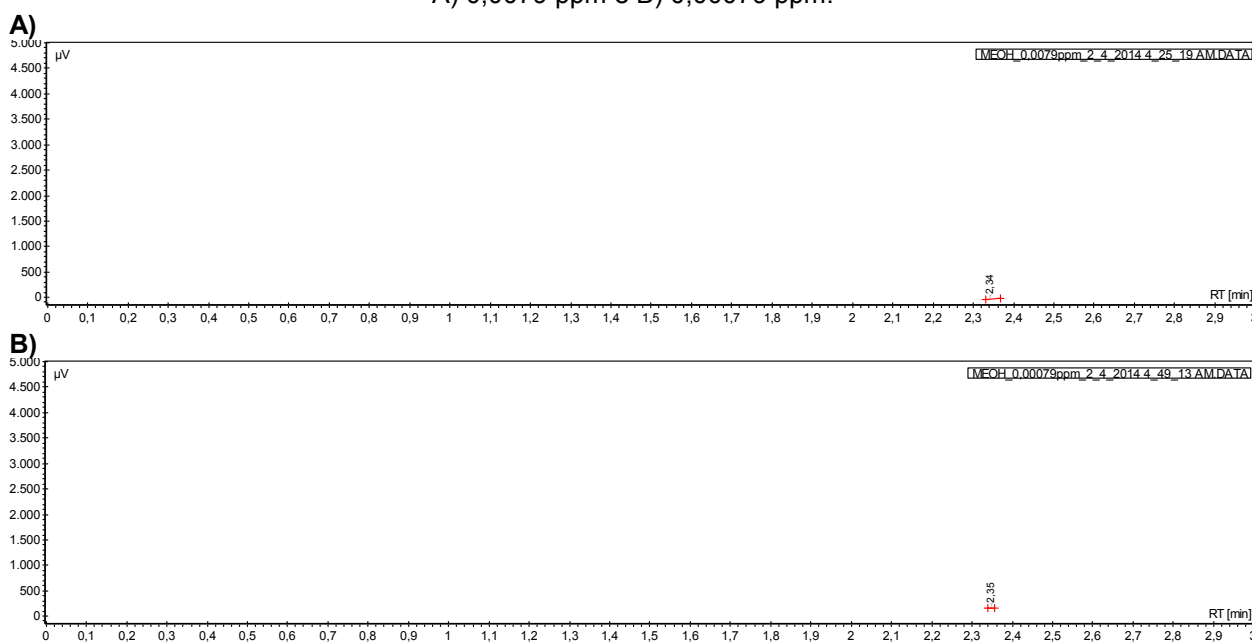
Através do método CG-FID buscou-se detectar e quantificar o metanol gerado durante as reações de redução do CO₂. Para tal primeiramente foram preparados cinco soluções padrão de metanol nas concentrações de 7,9; 0,79; 0,079; 0,0079 e 0,00079 ppm para confecção da curva analítica. As Figuras 42 e 43 ilustram os cromatogramas obtidos em uma das três injeções dos padrões para a confecção da curva analítica.

Figura 42 – Cromatogramas obtidos das injeções dos padrões de metanol de concentrações: A) 7,9 ppm; B) 0,79 ppm e C) 0,079 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 43 – Cromatogramas obtidos das injeções dos padrões de metanol de concentrações: A) 0,0079 ppm e B) 0,00079 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos cromatogramas observa-se que o metanol possui um tempo médio de retenção na coluna de 2,35 minutos e as áreas abaixo dos picos são diretamente proporcionais às concentrações de metanol presentes em cada amostra. Os padrões foram injetados em triplicata e os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 14.

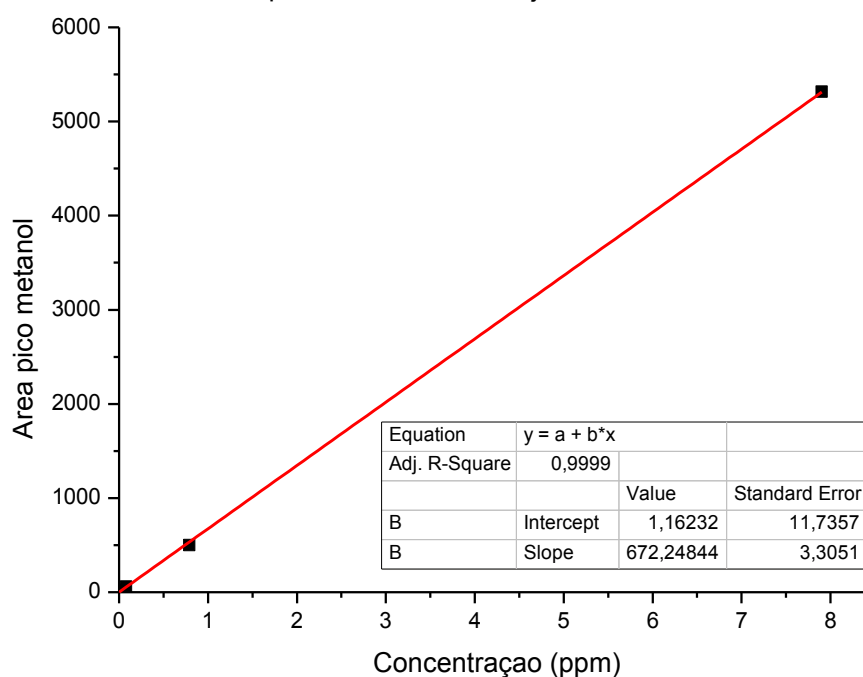
Tabela 14 – Áreas dos picos obtidos nos cromatogramas relativos aos padrões de metanol injetados em triplicata para a confecção da curva analítica.

Concentração padrão metanol (ppm)	Área do pico metanol			Área média	Desvio padrão	Coef. de variação
	1° Injeção	2° Injeção	3° Injeção			
7,9	5273,6	5317,3	5354,7	5315,2	40,6	0,8
0,79	564,7	445,7	485,6	498,7	60,6	12,1
0,079	71,7	53,8	55,1	60,2	10,0	16,6
0,0079	20,1	27,8	28,5	25,5	4,7	18,3
0,00079	6,8	7,0	7,3	7,0	0,3	3,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

A diferença observada nos desvios padrões calculados é justificada pela alta volatilidade do metanol, logo as quantidades de metanol que são adsorvidas nos vapores do head-space pela fibra PDMS podem sofrer variações. Como os valores dos coeficientes de variação obtidos foram baixos é possível confeccionar a curva analítica utilizando os valores das áreas médias em função da concentração dos padrões injetados conforme ilustra a Figura 44.

Figura 44 – Curva analítica extraída através das áreas dos picos obtidos pelos padrões de metanol injetados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A equação de reta obtida foi:

$$A = 672,25C + 1,16$$

No qual “A” corresponde à área do pico metanol no cromatogramas e “C” corresponde à concentração em ppm de metanol nas amostras. Observa-se que a curva analítica obtida possui um ajuste linear $R^2 = 0,9999$ o que demonstra confiabilidade nos pontos obtidos viabilizando a utilização desta curva para a quantificação de metanol nas amostras.

Para esta análise em CG-FID foram escolhidas oito amostras que obtiveram os maiores resultados positivos de concentração de matéria orgânica em relação ao tempo 0,0h avaliados por TOC. Os catalisadores e os valores obtidos da concentração de matéria orgânica relativos ao tempo 0,0h estão ilustrados na Tabela 15.

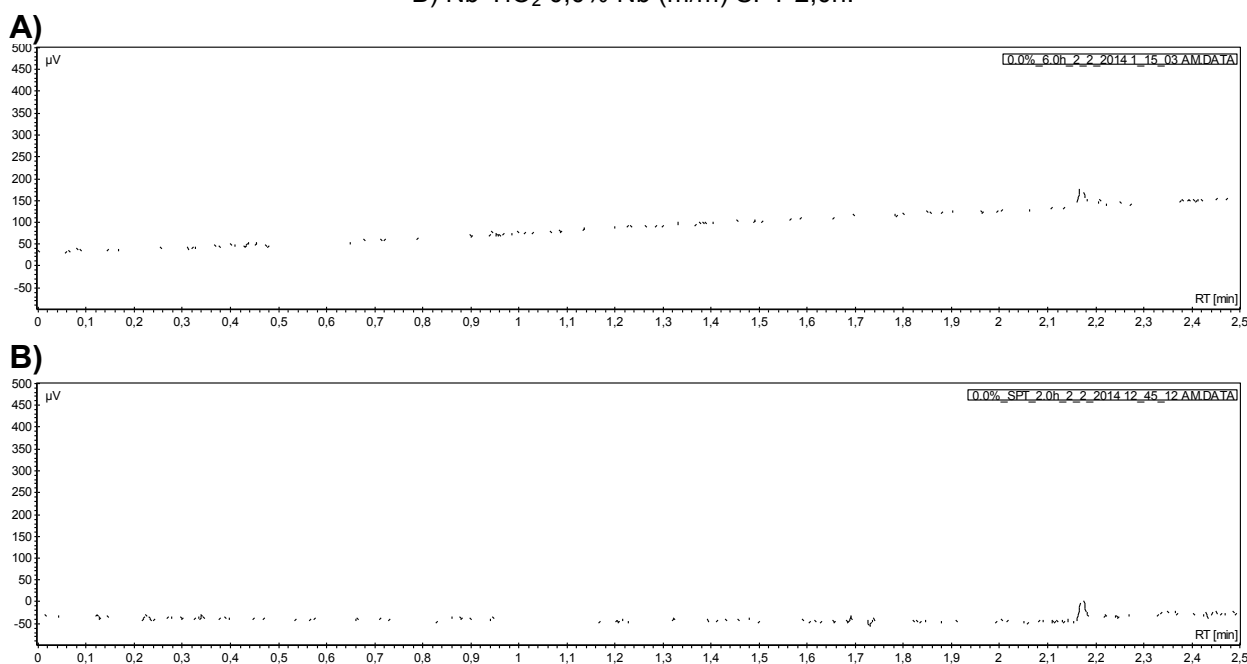
Tabela 15 – Amostras analisadas por CG-FID escolhidas pelos maiores resultados positivos de concentração de matéria orgânica em relação ao tempo 0,0h avaliados por TOC.

Catalisador	Tempo de retirada da amostra (h)	Concentração relativa ao tempo 0,0h (ppm)
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m)	6,0	1,999
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) SPT	2,0	2,561
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m)	0,5	1,108
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) SPT	0,5	2,632
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m)	0,5	3,079
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT	0,5	1,901
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m)	0,5	2,635
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) SPT	0,5	0,122

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os cromatogramas das oito amostras foram obtidos e eles serão discutidos e analisados aos pares. A figura 45 ilustra os cromatogramas obtidos das amostras Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) e Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT.

Figura 45 – Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) 6,0h e B) Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT 2,0h.

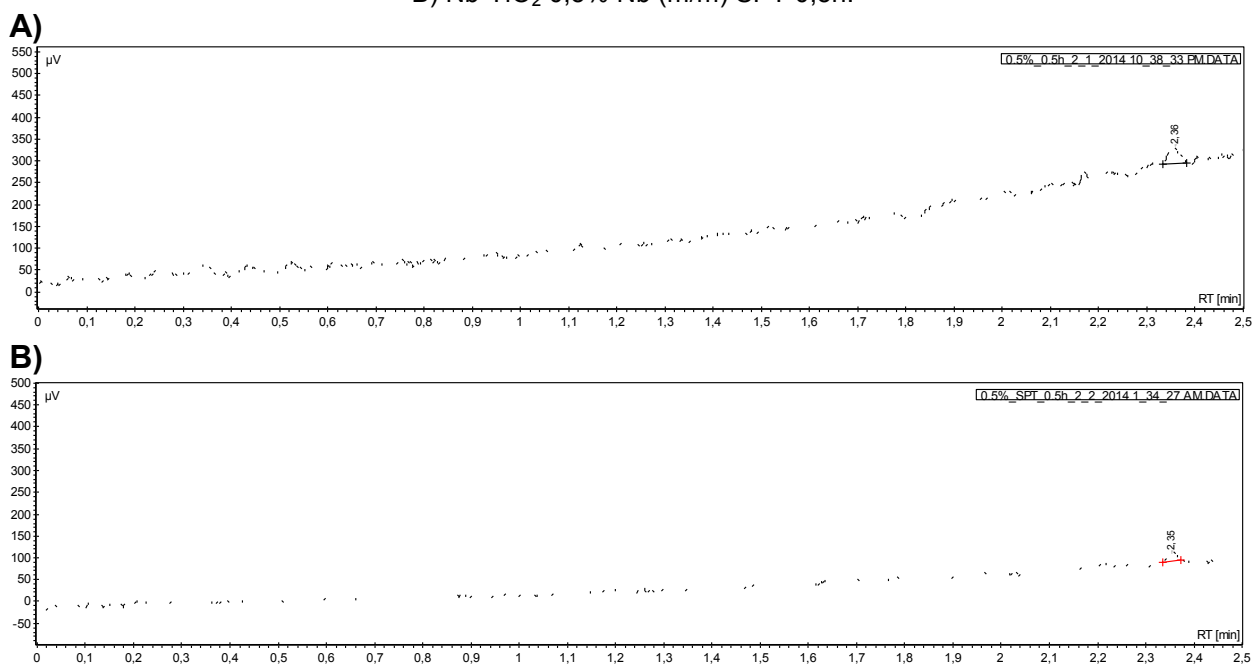


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos cromatogramas relativos às amostras Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) 6,0h e Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT 2,0h que ambas não apresentaram o pico de metanol no tempo de retenção 2,35 minutos logo podemos concluir que não há a presença de metanol nessas amostras e que os valores de 1,999 e 2,561 ppm respectivamente, obtidos por TOC correspondem a outros compostos orgânicos não identificados.

A figura 46 ilustra os cromatogramas obtidos das amostras Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) 0,5h e Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) SPT 0,5h.

Figura 46 – Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) 0,5h e B) Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) SPT 0,5h.

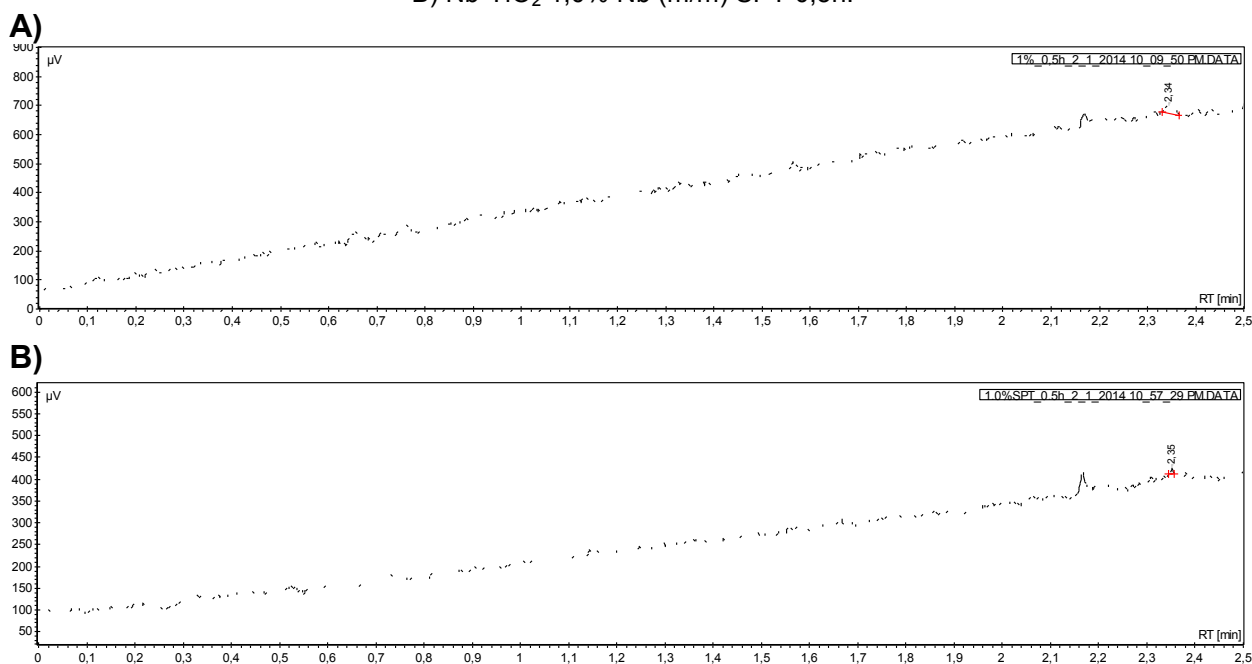


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos cromatogramas relativos às amostras Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) 0,5h e Nb-TiO₂ 0,5% Nb (m/m) SPT 0,5h que ambas as amostras apresentaram o pico de metanol no tempo de retenção 2,35 minutos e as áreas calculadas abaixo destes picos foram respectivamente 62,1 e 26,7 que correspondem a concentração de metanol de 0,091 e 0,038 ppm.

A figura 47 ilustra os cromatogramas obtidos das amostras Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) 0,5h e Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT 0,5h.

Figura 47 – Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) 0,5h e B) Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT 0,5h.

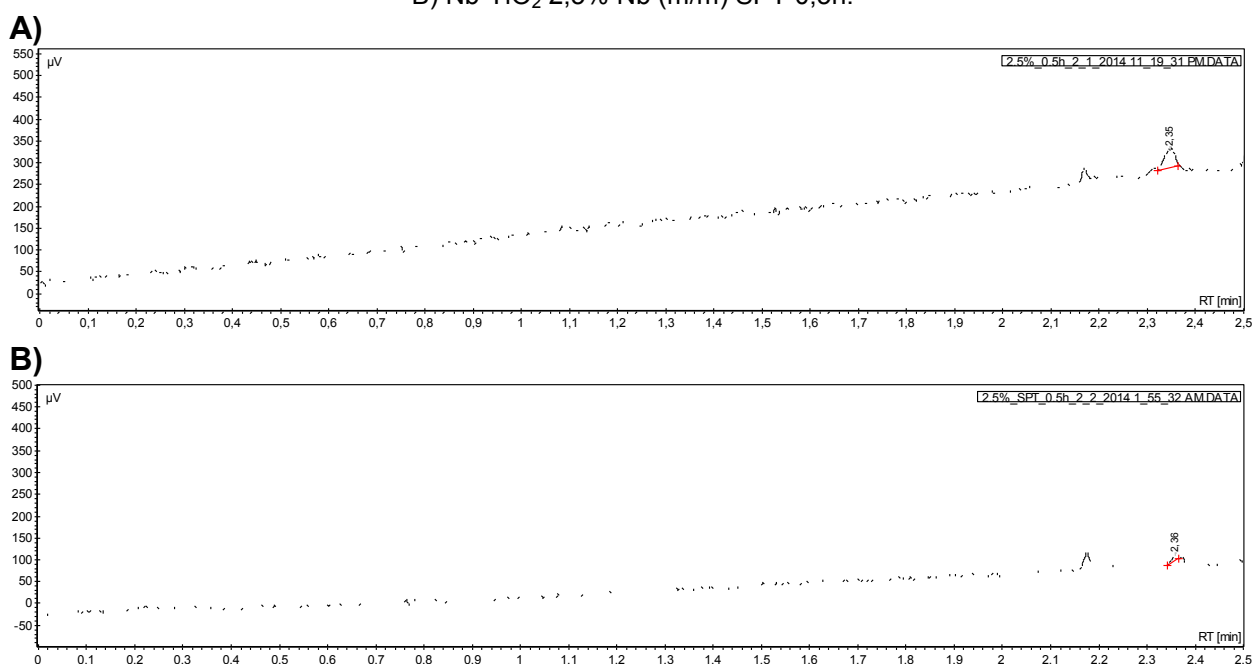


Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras dos catalisadores de concentração 0,5% Nb (m/m) os cromatogramas relativos às amostras Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) 0,5h e Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT 0,5h apresentaram o pico de metanol no tempo de retenção 2,35 minutos e as áreas calculadas abaixo destes picos foram respectivamente 35,8 e 0,8 que correspondem à concentração de metanol de 0,052 e -0,001 ppm. Observa-se que o valor da concentração obtido pela amostra Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT 0,5h é negativo e sem sentido, isso se deve ao fato da quantidade de metanol obtido ser menor do que 0,00079 ppm (menor concentração de metanol utilizada como padrão para confecção da curva analítica) portanto este resultado se encontra em um ponto fora da curva analítica e conseqüentemente não se pôde atribuir um valor preciso de concentração logo foi considerado um valor menor que < 0,00079 ppm de metanol para esta amostra.

A figura 48 ilustra os cromatogramas obtidos das amostras Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) 0,5h e Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) SPT 0,5h.

Figura 48 – Cromatogramas obtidos das amostras: A) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) 0,5h e B) Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) SPT 0,5h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se nos cromatogramas relativos às amostras Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) 0,5h e Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) SPT 0,5h que ambas as amostras apresentaram o pico de metanol no tempo de retenção 2,35 minutos e as áreas calculadas abaixo destes picos foram respectivamente 65,2 e 11,0 que correspondem a concentração de metanol de 0,095 e 0,015 ppm.

Através dos resultados obtidos pelos cromatogramas pôde-se montar a Tabela 16 que relaciona as amostras e suas respectivas áreas e concentrações de metanol observadas.

Tabela 16 – Áreas dos picos e concentração de metanol das amostras analisadas por CG-FID.

Catalisador	Tempo de retirada da amostra (h)	Área do pico	Concentração de metanol (ppm)
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m)	6,0	-	0
Nb-TiO ₂ 0,0% Nb (m/m) SPT	2,0	-	0
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m)	0,5	62,1	0,091
Nb-TiO ₂ 0,5% Nb (m/m) SPT	0,5	26,7	0,038
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m)	0,5	35,8	0,052
Nb-TiO ₂ 1,0% Nb (m/m) SPT	0,5	0,8	<0,00079
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m)	0,5	65,2	0,095
Nb-TiO ₂ 2,5% Nb (m/m) SPT	0,5	11,0	0,015

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em análise a Tabela 16 observa-se que as amostras Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) 6,0h e Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT 2,0 h não apresentaram formação de metanol na reação de redução do CO₂. Entretanto, as demais amostras dos catalisadores modificados estruturalmente por cátions nióbio apresentaram a formação de metanol em concentrações de até 0,095 ppm como observado para a amostra Nb-TiO₂ 2,5% Nb (m/m) 0,5h o que indica que esta modificação atue de forma a aumentar a atividade fotocatalítica de redução. Quanto à modificação superficial por sputtering metálico, observa-se que as amostras dos catalisadores de mesma concentração de nióbio modificados por esta técnica obtiveram menores quantidades de metanol frente às amostras dos catalisadores não modificados por esta técnica o que nos faz acreditar que o nióbio metálico depositado atue de forma a diminuir a atividade fotocatalítica.

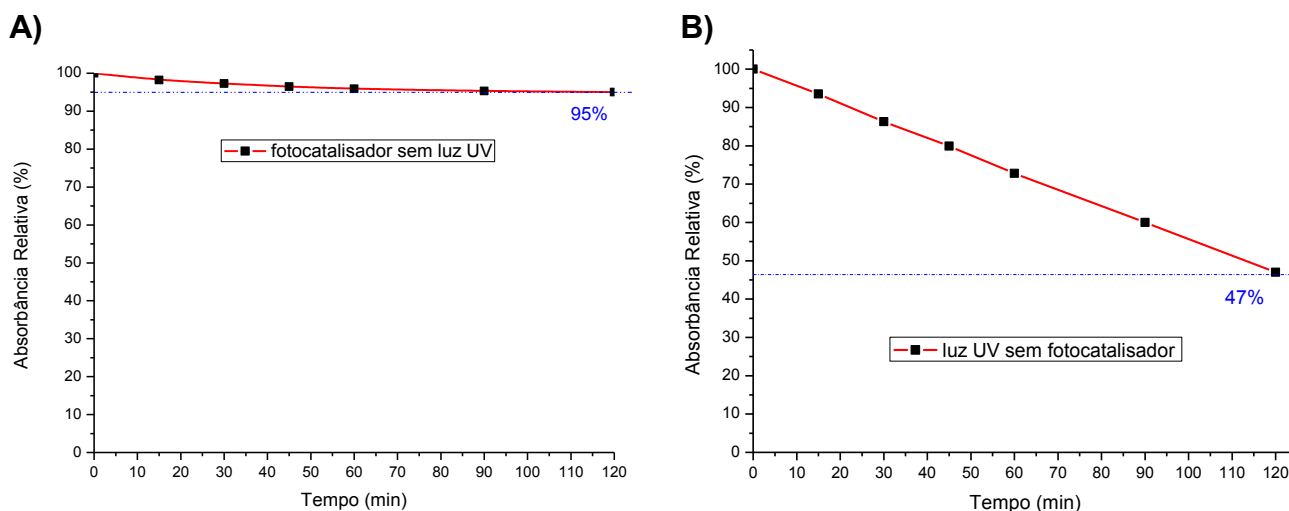
4.2.2 Ensaio de oxidação

O foco central do trabalho foi a redução do CO₂ a metanol, no entanto, como os catalisadores podem apresentar a capacidade tanto de oxidar quanto reduzir compostos sob radiação UV e os ensaios de descoloração do corante Rodamina-B são fáceis e rápidos de se realizar, fez-se interessante avaliar a capacidade foto-oxidativa dos catalisadores sintetizados. Neste ensaio em particular, foi avaliada a capacidade dos catalisadores de descolorir o corante Rodamina-B.

4.2.2.1 Ensaio de branco

Foram realizados dois ensaios de branco utilizando os catalisadores sintetizados. O primeiro, para avaliar a influência dos catalisadores sintetizados na descoloração do corante na ausência de luz e o segundo, para avaliar a influência da luz UV na descoloração do corante na ausência do catalisador como ilustra a Figura 49 A) e B).

Figura 49 – Curvas de decaimento de absorbância dos ensaios de branco: A) com fotocatalisador e sem iluminação UV e B) com fotocatalisador sem iluminação UV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

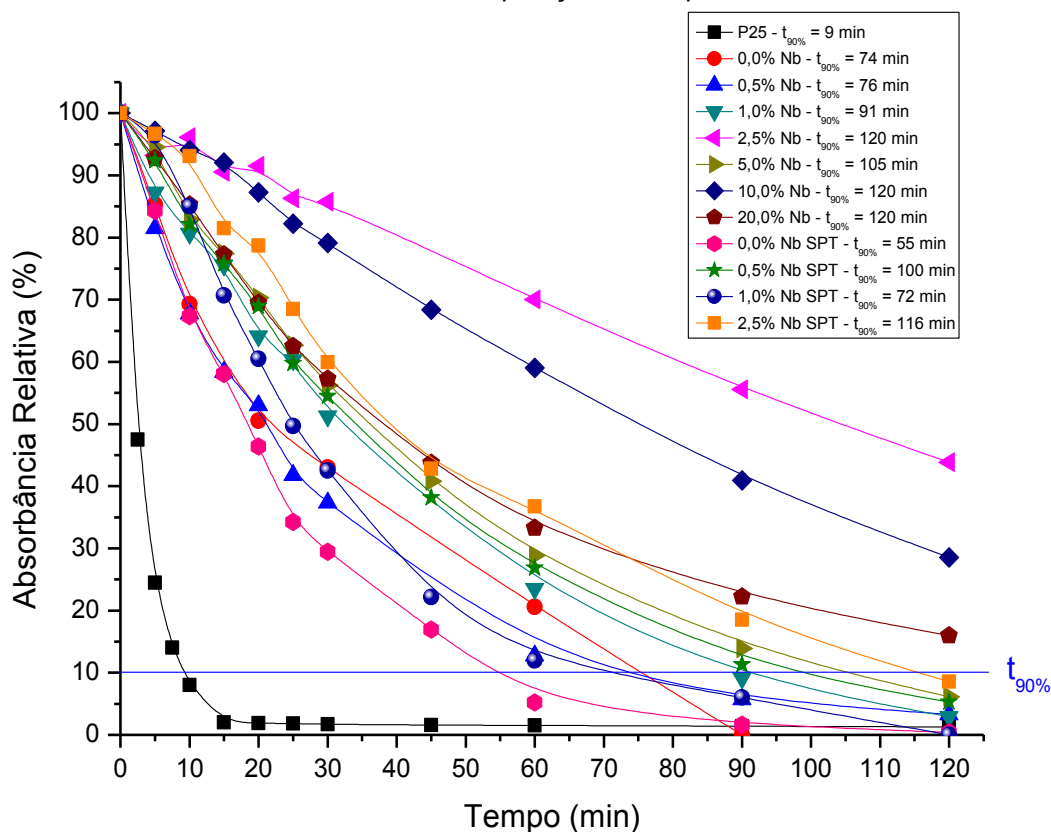
Na Figura 49 A), observa-se um decaimento exponencial da curva de absorbância até 5% em 120 minutos de ensaio, ou seja, sem iluminação UV a contribuição do catalisador na descoloração do corante é praticamente desprezível. Os 5% de decaimento no primeiro ensaio de branco são atribuídos à absorção do corante nos fotocatalisadores diminuindo a absorbância medida.

Com relação ao segundo ensaio de branco Figura 49 B), observa-se que a descoloração da Rodamina-B também ocorre na ausência do fotocatalisador apresentando decaimento linear de 47% em 120 minutos de ensaio. Entretanto, como em nenhum ensaio o decaimento utilizando os catalisadores sintetizados ocorreu de forma linear, mas sim de forma exponencial (Figura 49) e todos os ensaios realizados alcançaram porcentagens de decaimento maiores que 47%, podemos atribuir os decaimentos observados exclusivamente à ação dos catalisadores justificando assim a desconsideração dos efeitos apresentados pelas condições deste e do primeiro ensaio de branco⁽⁸⁵⁾.

4.2.2.2 Ensaios de fotodescoloração do corante Rodamina-B

Os resultados obtidos nos ensaios com cada catalisador sintetizado foram comparados entre si e em relação ao pó comercial P25 como ilustra a Figura 50.

Figura 50 – Curvas de decaimento de absorvância em função do tempo dos ensaios realizados para cada catalisador sintetizado em comparação com o pó comercial P25.

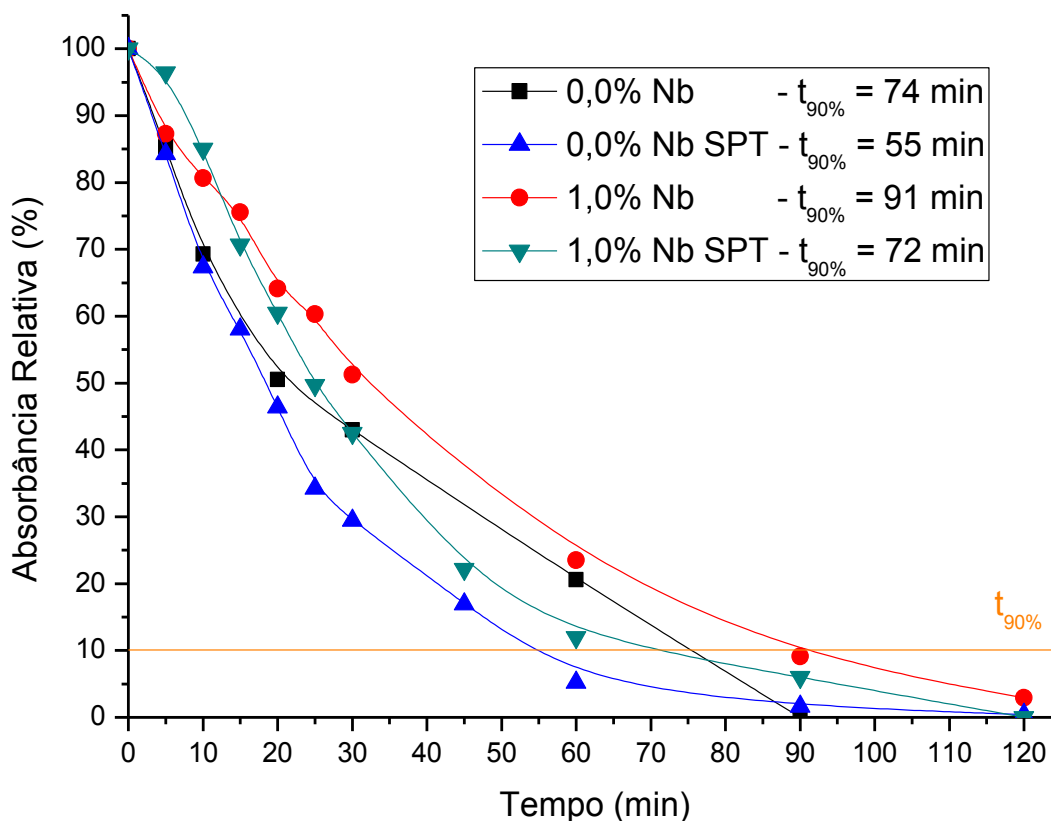


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o gradual aumento da concentração de nióbio nos fotocatalisadores prejudica o desempenho fotocatalítico oxidativo e que nenhum dos catalisadores obtiveram desempenho catalítico equivalente ao pó comercial P25 que conseguiu um decaimento de absorvância de 90% em 9 minutos sendo que o melhor catalisador observado foi o Nb-TiO₂ 0,0%Nb (m/m) SPT que obteve um decaimento de absorvância de 90% em 55 minutos.

A Figura 45 ilustra as curvas de decaimento de absorvância comparativas em relação aos catalisadores de concentração 0,0 e 1,0% Nb com e sem modificação por deposição de nióbio metálico por sputtering.

Figura 51 – Curvas de decaimento de absorvância em função do tempo comparativas dos ensaios realizados para os catalisadores: Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m), Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT e Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando-se o desempenho fotocatalítico dos catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering com os catalisadores de mesma concentração sem a modificação por sputtering, observa-se que os catalisadores modificados por deposição de nióbio metálico por sputtering possuem desempenhos fotocatalíticos melhores. Comparando-se os catalisadores Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) e Nb-TiO₂ 0,0% Nb (m/m) SPT, se observou uma diminuição no tempo de decaimento de absorvância $t_{90\%}$ de 74 minutos para 55 minutos respectivamente fato também observado na comparação dos catalisadores Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) e Nb-TiO₂ 1,0% Nb (m/m) SPT em que se observou uma diminuição no tempo de decaimento de absorvância de $t_{90\%}$ de 91 minutos para 72 minutos respectivamente.

Evidentemente a adição de nióbio metálico por sputtering age de forma positiva no aumento da atividade fotocatalítica uma vez que essas partículas metálicas se aderem ao semicondutor promovendo uma melhor condução^(4,61,85) dos elétrons foto gerados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho realizou-se a síntese de catalisadores a base de TiO_2 modificados estruturalmente através do método Pechini e superficialmente através da deposição de nióbio metálico por sputtering, caracterização destes catalisadores e a avaliação da atividade fotocatalítica na redução do CO_2 a metanol e descoloração da Rodamina-B.

Quanto à síntese e caracterização dos catalisadores, através do estudo de decomposição térmica TG/DTA, garantiu-se que a temperatura final mínima de calcinação de 500°C foi suficiente para eliminar toda a matéria orgânica dos precursores poliméricos e obter a formação da fase anatase majoritariamente como comprovado pela difratometria de Raios X.

Para a avaliação da quantidade de cada fase presente nos catalisadores foi utilizado o método de Rietveld e através refinamentos matemáticos aplicados aos difratogramas obtidos, calculou-se as porcentagens de rutilo que variaram entre 1,73 a 8,62% e entre 91,38 a 98,27% para a fase anatase nos catalisadores sintetizados.

A presença do nióbio nos catalisadores foi comprovada pelos espectros EDS e a substituição do titânio pelo nióbio na rede cristalina do TiO_2 foram comprovadas pelas técnicas DRX, RAMAN e XPS. Por DRX constatado pela variação $\Delta 2\theta^\circ$ observado no pico relativo ao plano (2 0 0) e pelas graduais diminuições de intensidade dos picos também observado por espectroscopia RAMAN. Através da técnica XPS pôde-se constatar que o estado de oxidação tanto do titânio quanto do nióbio nos catalisadores foi o 4+.

Um dos pilares em que este trabalho se apoiou residia no fato de que o nióbio substituído na rede cristalina do TiO_2 se encontrasse no estado de oxidação 5+ gerando um nível doador de elétrons no “band-gap” do TiO_2 com comportamento de um semicondutor do tipo n fornecendo elétrons livres que poderiam ser aproveitados na reação de redução do CO_2 , entretanto, o estado observado através da técnica XPS para o nióbio foi o 4+, porém a adição de Nb^{4+} promoveu a formação de metanol.

Morfologicamente pudemos observar por microscopia MEV que os catalisadores na escala micrométrica se dispõem em placas e que estas placas se constituem de nanopartículas esféricas com tamanhos variando entre 9 e 15 nm. Pela técnica S_{BET} constatou-se que a área de superfície dos catalisadores tende a aumentar com a

concentração de nióbio de $22,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em 0% para $109,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para 20,0% de nióbio também diminuindo a formação de aglomerados.

Pela técnica de IV detectou-se a capacidade dos catalisadores de adsorver moléculas como CO_2 (2349 e 1337 cm^{-1}) e CO (2070 cm^{-1}) que podem ser úteis na fase de redução do CO_2 a metanol. Através da técnica de refletância difusa pôde-se quantificar o valor dos band-gaps dos catalisadores e constatar que a adição de nióbio não modificou o valor dos mesmos ($3,35 \text{ eV}$).

Nos ensaios fotocatalíticos foram avaliadas as capacidades oxidativas e redutivas dos catalisadores. O primeiro ensaio realizado foi o de redução fotocatalítica do CO_2 . As amostras coletadas foram analisadas através de duas técnicas TOC e CG. Através da técnica de análise TOC constatou-se a formação de compostos orgânicos oriundos da redução fotocatalítica do CO_2 pela variação positiva de concentração (de $0,028$ a $3,097 \text{ ppm}$) de carbono orgânico nas amostras e que esta variação foi mais expressiva nas amostras de ensaios realizados com catalisadores com concentrações menores de $2,5\% \text{ Nb (m/m)}$ em sua composição. Através da técnica CG-FID foi constatado a formação do metanol no qual foram obtidas concentrações de até $0,095 \text{ ppm}$, observou-se também que a modificação estrutural por nióbio atua de forma a aumentar a atividade fotocatalítica de redução mas que a modificação superficial por nióbio possui comportamento contrário.

O segundo ensaio foi o de descoloração do corante Rodamina-B. Os resultados deste ensaio indicaram que os catalisadores sintetizados possuem atividades fotocatalíticas menores que o padrão utilizado, o pó comercial P25, que consegue descolorir 90% da solução de Rodamina-B em um tempo de 9 minutos em detrimento do tempo de 55 minutos obtido pelo catalisador Nb-TiO_2 $0,0\% \text{ Nb (m/m)}$ SPT que foi o melhor tempo obtido entre os catalisadores sintetizados, entretanto, comparando-se entre si os resultados obtidos por estes catalisadores observou-se que o aumento da concentração de nióbio nos catalisadores atua de forma a diminuir a atividade fotocatalítica dos mesmos e que a modificação por nióbio metálico por sputtering aumenta a fotoatividade catalítica comparado aos catalisadores de mesma concentração de nióbio sem esta modificação justificado pelas partículas metálicas de nióbio que auxiliam na condução^(4,61,75) dos elétrons fotogerados indicando que a técnica sputtering pode ser utilizada para a modificação superficial de semicondutores cerâmicos utilizando outros metais.

6 CONCLUSÕES

Foram obtidos catalisadores nanoestruturados de TiO_2 modificados por nióbio estruturalmente através do método Pechini e superficialmente por sputtering.

Os catalisadores sintetizados são majoritariamente formados pela fase anatase do TiO_2 .

A mudança dos parâmetros de cela (a b c) observados através da técnica RIETVELD e pelos deslocamentos $\Delta 2\theta^\circ$ dos picos observados por DRX constatou-se a substituição do titânio por nióbio nos catalisadores.

Observou-se por MEV-EDS a morfologia dos catalisadores que se dispõem em placas formadas por partículas nanométricas e que a composição qualitativa dos elementos presentes analisados pontual e superficialmente são semelhantes.

A técnica S_{BET} constatou-se que a área de superfície dos catalisadores tende a aumentar com a concentração de nióbio através da diminuição da formação de aglomerados.

Constatou-se a capacidade dos catalisadores de adsorver moléculas como CO_2 e CO através da técnica de IV. E pela técnica de refletância difusa quantificou-se o valor médio dos “band-gaps” é de 3,35 eV.

A técnica XPS indicou que o estado de oxidação tanto do titânio quanto do nióbio nos catalisadores é o 4+.

A análise das amostras por TOC constatou a formação de compostos orgânicos através da redução fotocatalítica do CO_2 . Através da técnica CG-FID foi constatado a formação do metanol no qual foram obtidas concentrações de até 0,095 ppm.

No ensaio de descoloração do corante Rodamina-B. Os resultados indicaram que os catalisadores sintetizados possuem atividades fotocatalíticas menores que o padrão utilizado, o pó comercial P25, entretanto, observou-se que o aumento da concentração de nióbio nos catalisadores atua de forma a diminuir a atividade fotocatalítica dos mesmos e que a modificação por nióbio metálico por sputtering aumenta a fotoatividade catalítica comparado aos catalisadores de mesma concentração de nióbio sem esta modificação justificado pelas partículas metálicas de nióbio que auxiliam na condução dos elétrons foto gerados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 - Utilizar diferentes metais para substituir o TiO_2 como W ou Mo que possuem estados de oxidação maiores que 4+.
- 2 - Utilizar diferentes metais para modificação por sputtering.
- 3 - Modificar a rota de síntese dos catalisadores utilizando, por exemplo, o método sol-gel.
- 4 - Estudar a influência da temperatura de calcinação de catalisadores de Nb- TiO_2 na formação da fase rutilo e do cátion Nb^{5+} .
- 5 - Realizar estudos sobre a deposição de metais via sputtering na fotoatividade de catalisadores a base de TiO_2 e outros catalisadores.
- 6 - Realizar ensaios fotoeletroquímicos utilizando filmes espessos e finos obtidos por spin ou deep coating ou eletroforese.

REFERÊNCIAS

- 1 LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical process for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, Mar. 1993.
- 2 HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present hole and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5/7, p. 361-377, 1993.
- 3 WU, J. C. S. Photocatalytic reduction of greenhouse gas CO₂ to fuel. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 13, n. 1, p. 30-40, Mar. 2009.
- 4 TSENG, I.; CHANG, W.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 37-48, Apr. 2002.
- 5 BILL, A. **Carbon dioxide hydrogenation to methanol at low pressure and temperature**. 1998. 127 f. Thèse (Docteur ès Sciences) – Departament de Chimie, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 1998.
- 6 HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents: a review. **Mutation Research**, v. 277, n. 2, p. 91-138, Aug. 1992.
- 7 BROWN, M. A.; DEVITO, S. C. Predicting azo-dye toxicity. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 249-324, 1993.
- 8 TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno 3: Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos**. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/>>. Acesso em: 4 fev. 2014.
- 9 SPERLING, M. V. Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries. **Water Science Technology**, v. 33, n. 3, p. 59-72, 1996.
- 10 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, July 1972.
- 11 HAGLELDT, A.; GRATZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 49-68, Jan. 1995.
- 12 NOZIK, A. J.; MEMMING, R. Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13061-13078, Aug. 1996.
- 13 FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, Jan. 1993.
- 14 HOULIHAN, J. F.; MADACSI, D. P.; WALSH, E. J.; MULAY, L. N. Improved solar energy conversion efficiencies for the photocatalytic production of hydrogen via TiO₂ semiconductor electrodes. **Materials Research Bulletin**, v. 11, n. 9, p. 1191-1198, July 1976.

- 15 YONEYAMA, H.; SAKAMOTO, H.; TAMURA, H. A Photo-electrochemical cell with production of hydrogen and oxygen by a cell reaction. **Electrochimica Acta**, v. 20, n. 5, p. 341-345, May 1975.
- 16 LEE, S.; PARK, S. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 1761-1769, Nov. 2013.
- 17 SRINIVASAN, N. R.; BANDYOPADHYAYA, R. Highly accessible SnO₂ nanoparticle embedded SBA-15 mesoporous silica as a superior photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, n. 1, p. 166-171, Feb. 2012.
- 18 WEI, Z.; WEI, X.; WANG, S.; HE, D. Preparation and visible-light photocatalytic activity of α -Fe₂O₃/ γ -Fe₂O₃ magnetic heterophase photocatalyst. **Materials Letters**, v. 118, n. 1, p. 107-110, Mar. 2014.
- 19 NIISHIRO, R.; TANAKA, S.; KUDO, A. Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, n. 1, p. 187-196, May 2014.
- 20 SAYAMA, K.; HAYASHI, H.; ARAI, T.; YANAGIDA, M.; GUNJI, T.; SUGIHARA, H. Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxy-tungstic acid for the degradation of various organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 1/2, p. 150-157, Feb. 2010.
- 21 HUANG, J.; LIU, S.; KUANG, L.; ZHAO, Y.; JIANG, T.; LIU, S.; XU, X. Enhanced photocatalytic activity of quantum-dot-sensitized one-dimensionally-ordered ZnO nanorod photocatalyst. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 12, p. 2487-2491, Dec. 2013.
- 22 FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1-21, June 2000.
- 23 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, May 1995.
- 24 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, Jan. 1995.
- 25 HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, Oct. 1999.
- 26 SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1/4, p. 369-379, 1995.

- 27 GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, n. 1, p. 35-47, Jan. 2000.
- 28 SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINNS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 666-673, July 1993.
- 29 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, fev. 1998.
- 30 ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, jun. 1998.
- 31 FILIPPONE, F.; MATTIOLI, G.; BONAPASTA, A. A. Reaction intermediates and pathways in the photoreduction of oxygen molecules at the (1 0 1) TiO₂ (anatase) surface. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1/2, p. 169-176, Nov. 2007.
- 32 LAZZERI, M.; VITTADINI, A.; SELLONI, A. Structure and energetic of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. **Physical Review B**, v. 63, n. 15, p. 155409/1-155409/9, Mar. 2001.
- 33 SELLONI, A. A.; VITTADINI, A.; GRÄTZEL, M. The adsorption of small molecules on the TiO₂ anatase (1 0 1) surface by first-principles molecular dynamics. **Surface Science**, v. 402-404, p. 219-222, May 1998.
- 34 AUGUSTYNSKI, J. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behavior of anatase and rutile TiO₂. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 1, p. 43-46, Jan. 1993.
- 35 TANAKA, K.; CAPULE, M.; HISANAGA, T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. **Chemical Physics Letters**, v. 187, n. 1/2, p. 73-76, Nov. 1991.
- 36 LEVIN, E. M.; McMURDIE, H. F. **Phase diagram for ceramists, american chemical society**. 4th ed. Westerville: American Chemical Society, 1975.
- 37 CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1/2, p. 33-177, 2004.
- 38 EVONIK INDUSTRIES. Inorganic Materials for Catalyst Innovation. **Aerosil®**, **Aeroxide®** and **Sipernat®**: metal oxides and silica based materials. Parsippany, 2011. Industry Information 2242. Disponível em:
<<http://www.sipernat.com/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/SIPERNAT/11-01-344-vnd-ii-2242-katalysatoren-us.pdf>>. Acesso em: 10. fev. 2014.

- 39 VAMATHEVAN, V.; AMAL, R.; BEYDOUN, D.; LOW, G.; McEVOY, S. Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1/3, p. 233-245, May 2002.
- 40 LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. Jr. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (1 1 0): a mechanism not involving H₂O. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 19, p. 7626-7631, May 1995.
- 41 WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J.; YATES, J. T. Jr. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (1 1 0) single crystal and powdered TiO₂ surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 335-344, Jan. 1995.
- 42 BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178-190, May 1991.
- 43 WONG, W. K.; MALATI, M. A. Doped TiO₂ for solar energy applications. **Solar Energy**, v. 36, n. 2, p. 163-168, Jan. 1986.
- 44 KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and area using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 823-827, July 1991.
- 45 ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO₂ in a slurry reactor. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1845-1849, Aug. 1994.
- 46 SERPONE, N.; LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERRMANN, J. M. Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations. **Langmuir**, v. 10, n. 3, p. 643-652, Mar. 1994.
- 47 OHTANI, B.; ZHANG, S.; HANDA, J.; KAJIWARA, H.; NISHIMOTO, S.; KAGIYA, T. Photocatalytic activity of titanium(IV) oxide prepared from titanium(IV) tetra-2-propoxide: reaction in aqueous silver salt solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 64, n. 2, p. 223-230, Mar. 1992.
- 48 LEE, W.; SHEN, H-S.; DWIGHT, K.; WOLD, A. Effect of silver on the photocatalytic activity of TiO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 106, n. 2, p. 288-294, Oct. 1993.
- 49 SCLAFANI, A.; MOZZANEGA, M. N.; PICHAT, P. Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 181-189, July 1991.
- 50 CHOI, W. Y.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 51, p. 13669-13679, Dec. 1994.

- 51 BUTLER, E. C.; DAVIS, A. P. Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 70, n. 3, p. 273-283, Mar. 1993.
- 52 GRÄTZEL, M.; HOWE, R. F. Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 6, p. 2566-2572, Mar. 1990.
- 53 FUJII, H.; OHTAKI, M.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Preparation and photocatalytic activities of a semiconductor composite of CdS embedded in a TiO₂ gel as a stable oxide semiconducting matrix. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 129, n. 1, p. 61-68, Mar. 1998.
- 54 SHIYANOVSKAYA, I.; HEPEL, M. Bicomponent WO₃/TiO₂ films as photoelectrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 1, p. 243-249, Jan. 1999.
- 55 KOČI, K.; MATEJU, K.; OBALOVÁ, L.; KREJCIKOVA, S.; LACNY, Z.; PLACHÁ, L.; CAPEK, L.; HOSPODKOVÁ, A.; SOLCOVÁ, O. Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 3/4, p. 239-244, June 2010.
- 56 KOČÍ, K.; OBALOVÁ, L.; MATĚJOVÁ, L.; PLACHÁ, D.; LACNÝ, Z.; JIRKOVSKÝ, J.; ŠOLCOVÁ, O. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3/4, p. 494-502, July 2009.
- 57 KIM, S.; EHRMAN, S. H. Photocatalytic activity of a surface-modified anatase and rutile titania nanoparticle mixture. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, n. 1, p. 304-307, Oct. 2009.
- 58 CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; MING, Y.; RAJESHWAR, K. Underpotential photocatalytic deposition: a new preparative route to composite semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 12, p. 3538-3540, Dec. 2000.
- 59 DEVI, L. G.; KRISHNAIAH, G. M. Photocatalytic degradation of p-amino-azo-benzene and p-hydroxy-azo-benzene using various heat treated TiO₂ as the photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 121, n. 2, p. 141-145, Feb. 1999.
- 60 ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 26, n. 3, p. 193-206, May 2000.
- 61 PERAZOLLI, L.; PEGLER, G. F.; SILVA, M. R. A.; INGINO, R. A. F.; VARELA, J. A. High activity photocatalyst powder formed by three ceramic oxides. **Advances in Science and Technology**, v. 65, p. 184-193, Oct. 2010.

- 62 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, May 1995.
- 63 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 64 CLARKE, E. A.; STEINLE, D. Health and environmental safety aspects of organic colorants. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 25, n. 1, p. 1-5, 1995.
- 65 HUNGER, K. On the toxicology and metabolism of azo dyes. **Chimia**, v. 48, n. 11, p. 520-522, Nov. 1994.
- 66 HUNGER, K.; JUNG, R. On the toxicology and ecology of organic colorants. **Chimia**, v. 45, n. 10, p. 297-300, Oct. 1991.
- 67 LEVINE, W. G. Metabolism of azo dyes: implication for detoxication and activation. **Drug Metabolism Reviews**, v. 23, n. 3/4, p. 253-309, 1991.
- 68 WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. **Water Research**, v. 27, n. 1, p. 63-67, Jan. 1993.
- 69 HOLME, J.; GRIFFITHS, J. (Ed.). **Developments in the chemistry and technology of organic dyes**. Oxford: Blackwell Science, 1984.
- 70 MOTSCHI, H. Assessment and management of environmental exposure to colorants. In: RICHARDSON, M. **Chemical safety**: international reference manual. Weinheim: VCH, 1994.
- 71 COOPER, P. Removing color from dyehouse waste-waters – a critical review of technology available. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 109, n. 3, p. 97-100, Mar. 1993.
- 72 HITZ, H. R.; HUBER, W. E.; REED, R. H. The adsorption of dyes on activated sludge. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 94, n. 2, p. 71-76, Feb. 1978.
- 73 VINODGOPAL, K.; BEDJA, I.; KAMAT, P. V. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite systems and its role in photocatalytic degradation of textile azo dye. **Chemical Materials**, v. 8, n. 8, p. 2180-2187, Aug. 1996.
- 74 ZAMPIERI, M. **Análise teórico-experimental dos complexos citrato precursores para a síntese de compostos do tipo ABO₃ pela rota Pechini modificada**. 2002. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 75 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

- 76 CAMPOS, A. B. **Síntese de titanato de bário puro dopado com manganês e nióbio e caracterização fotoluminescente à temperatura ambiente**. 2003. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 77 NUÑEZ, L. **Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores**. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- 78 TAVARES, C. J.; CASTRO, M. V.; MARINS, E. S.; SAMANTILLEKE, A. P.; FERDOV, S.; REBOUTA, L.; BENELMEKKI, M.; CERQUEIRA, M. F.; ALPUIM, P.; XURIGUERA, E.; RIVIERE, J.; EYIDI, D.; BEAUFORT, M.; MENDES, A. Effect of hot-filament annealing in a hydrogen atmosphere on the electrical and structural properties of Nb-doped TiO₂ sputtered thin films. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 7, p. 2514-2519, Jan. 2012.
- 79 OHRING, M. **The materials science of thin films**. Boston: Academic Press, 1991.
- 80 SPAGNOL, P. D.; VARELA, J. A.; BERTOCHI, M. A. Z.; STOJANOVIC, B. D.; TEBCHERANI, S. M. Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ thin films. **Thin Solid Films**, v. 410, n. 1/2, p. 177-182, May 2002.
- 81 DeSARIO, P, A.; GRAHAM, M, E.; GELFAND, R, M.; GRAY, K. A. The effect of Nb substitution on synthesis and photo-response of TiO₂ thin films prepared by direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 11, p. 3562-3568, Mar. 2011.
- 82 WENDLANDT, W. W. N. **Thermal analysis**. 3rd ed. Houston: John Wiley & Sons, 1996.
- 83 LAGORIO, M. G. Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color and particle size. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 11, p. 1607-1611, Nov. 2004.
- 84 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, Apr. 1972.
- 85 INGINO, R. A. J. **Síntese de pós fotocatalíticos a base de TiO₂/SnO₂ dopados com Ag₂O**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 86 DE KONINCK, M.; MANSEAU, P.; MARSAN, B. Preparation and characterization of Nb-doped TiO₂ nanoparticles used as a conductive support for bifunctional CuCo₂O₄ electrocatalyst. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 611, n. 1/2, p. 67-69, Dec. 2007.
- 87 ATASHBAR, M. Z.; SUN, H. T.; GONG, B.; WLODARSKI, W.; LAMB, R. XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 326, n. 1/2, p. 238-244, Aug. 1998.

88 MATTSSON, A.; LEIDEBORG, M.; LARSSON, K.; WESTIN, G.; ÖSTERLUND, L. Adsorption and solar light decomposition of acetone on anatase TiO₂ and niobium doped TiO₂ thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 3, p. 1210-1220, Mar. 2006.

89 GAO, Y.; THEVUTHASAN, S.; McCREADY, D. E.; ENGELHARD, M. MOCVD growth and structure of Nb- and V-doped TiO₂ films on sapphire. **Journal of Crystal Growth**, v. 212, n. 1/2, p. 178-190, Jan. 2000.

90 VALIGI, M.; CORDISCHI, D.; MINELLI, G.; NATALE, P.; PORTA, P. A structural, thermogravimetric, magnetic, electron spin resonance, and optical reflectance study of the NbO_x-TiO₂ system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 255-263, Dec. 1988.