

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Iza Fonte Boa e Silva

**DO POLUENTE TÓXICO À ENERGIA LIMPA: óxidos de nióbio(V)
modificados ativados por luz visível na rota fotocatalítica**

Belo Horizonte

2023

UFMG / ICEX / DQ. 1.576

T. 720

Iza Fonte Boa e Silva

**DO POLUENTE TÓXICO À ENERGIA LIMPA: óxidos de nióbio(V)
modificados ativados por luz visível na rota fotocatalítica**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de doutora em Ciências - Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Flávia Cristina Camilo Moura

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Rosmaninho

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

S586d
2023
T Silva, Iza Fonte Boa e.
Do poluente tóxico à energia limpa [manuscrito] : óxidos de nióbio(V) modificados
ativados por luz visível na rota fotocatalítica / Iza Fonte Boa e Silva. 2023.
196 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.
Coorientador: Marcelo Gonçalves Rosmaninho.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de
Química.

Bibliografia: f. 153-183.
Anexos: f. 184-196.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Compostos de nióbio – Teses. 3. Fotocatálise –
Teses. 4. Semicondutores – Teses. 5. Recursos naturais renováveis – Teses. 6.
Descontaminação (de gases, produtos químicos, etc.) – Teses. 7. Combustíveis – Teses.
8. Sulfetos – Teses. 9. Água – Purificação – Teses. 10. Poluentes – Teses. I. Moura,
Flávia Cristina Camilo, Orientadora. II. Rosmaninho, Marcelo Gonçalves,
Coorientador. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Do Poluente Tóxico à Energia Limpa: Óxidos de Nióbio(v) Modificados Ativados por Luz Visível na Rota Fotocatalítica"

Iza Fonte Boa e Silva

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG

Prof. Marcelo Gonçalves Rosmaninho - Coorientador
UFOP

Eng^a. Liana Alvares Rodrigues
EEL/USP

Prof. Humberto Vieira Fajardo
UFOP

Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 16 de novembro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Flavia Cristina Camilo Moura, Professor(a)**, em 16/11/2023, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 16/11/2023, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 16/11/2023, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Gonçalves Rosmaninho, Usuário Externo**, em 16/11/2023, às 12:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Liana Alvares Rodrigues, Usuária Externa**, em 16/11/2023, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Humberto Vieira Fajardo, Usuário Externo**, em 22/11/2023, às 14:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2804186** e o código CRC **25A76DE7**.

Às vezes em minha cabeça, que me acompanham em todos os momentos. E aos meus quatro gatinhos, que moram conosco.

AGRADECIMENTOS

Novamente utilizarei a frase de Antoine de Saint-Exupéry para iniciar esses agradecimentos (como feito na dissertação de mestrado):

“aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós, deixam um pouco de si, levam um pouco de nós”.

Vamos lá.

É simplesmente impossível encontrar uma maneira de agradecer aos meus pais, **Kátia** e **Vicente**, por todo amor e confiança que sempre tiveram em mim. Mesmo nas horas de pouca razão e muita emoção, nas incertezas e nas crises. Meus primeiros incentivadores, que compartilham todos os meus sonhos e conquistas. Conto sempre com a certeza de ter alguém para se deitar comigo, quando as dores da vida não me deixam levantar, e sabendo que sempre estarão prontos para caminhar ao meu lado, quando eu conseguir caminhar. Meus irmãos, **Lucas** e **Júlia** (Jilozinho), primeiros amigos da vida, amigos eternos, amigos inseparáveis. Dispondo de todo o aparato necessário (cerveja de procedência duvidosa) para me ajudar nos momentos ruins e comemorar, nos bons. Sempre tentando desafiar meu fígado - não façam mais isso!

Agradeço a minha avó **Dalva**, que tem vivido momentos tão sofridos, mas que sempre foi o pilar da família (e uma máquina de xerox impressionante). Minhas tias **Karla** e **Ângela**, essenciais no meu crescimento, com todo apoio e dedicação. Obrigada por sentirem tanto orgulho de mim! Minhas primas-irmãs **Luiza**, **Letícia**, **Aline**, **Daniela** e **Helena**, obrigada pelo companheirismo ao longo dos anos e por saber que tenho com quem contar a vida toda.

Aos amigos de Araxá, em especial **Samuel**, **Vinicius**, **Edmilson** e **Rafa**, por todos os momentos partilhados e companheirismo sem igual (principalmente nas ampolas verdes diuréticas, vulgo Heineken). Minhas mais estimadas amigas **Carol**, **Letícia**, **Hellen** e **Giovanna**, irmãs que eu escolhi, que sabem cantar a canção do meu coração quando eu esqueço a melodia.

Aos amigos que o CEFET me deu, em especial meus queridos **Dalson**, **Wesley**, **Erildo**, **Rafael**, **Fábio** e **Natália**. Vocês são seres humanos incríveis! Eu não sei o que seria de mim sem nosso companheirismo, mesmo no desânimo. Um agradecimento especial ao **Jornal CEFET** (**Amandinha**, **Lara**, **Maria Eduarda**, **Verônica**, **Yasmin C.** e **Yasmin P.**), meu maior ponto de acolhimento nesses últimos tempos. Não sei o que seria de mim nessa escola sem vocês, minhas meninas. *“Because when you’re single and in the city, your friends are your*

family.” Agradeço também ao **Kaiki**, que fica pacientemente escutando meus lamentos. Muito obrigada pela amizade (e conselhos)!

Ao pessoal do GruTAM, em especial **Ana Luisa, Moacyr, Rayane e Rubens**, que sempre foram gentis e atenciosos comigo. Graças a vocês eu comecei a sentir prazer em frequentar o laboratório e fazer os experimentos. Com vocês lá, eu me senti segura, sabendo que sempre estariam ali para me ajudar. E vocês sempre estavam. Muito obrigada pelo conhecimento compartilhado, pelos cafés, surtos e humilhações divididas. Vocês fizeram, em grande parte, esse doutorado sair. Às professoras **Mari e Ana Paula**, que sempre foram extremamente cordiais e solícitas comigo. Muito obrigada! Vou incluir o **Rochel** nos agradecimentos só por educação mesmo.

Às meninas da Flávia, minhas amigas queridas, **Regiane, Amandinha, Nathália e Jade**, pela amizade, carinho, disponibilidade e companheirismo. Vocês tornaram meus anos em BH mais bonitos! Obrigada por estarem sempre por perto!

Ao meu coorientador **Marcelo Rosmaninho**, patrimônio da união, que nunca mediu esforços para me ajudar. Pelo carinho que tem comigo e compreensão da minha cabeça maluca, muito obrigada! Também pelas cervejas que já tomamos, sempre muito divertido! Você me ensinou praticamente tudo que eu sei na pesquisa e serve de inspiração para mim todos os dias. Uma das pessoas mais incríveis que já conheci! Muito obrigada por tudo!

Quero agradecer também o **Vitor**, levado pelos colonizadores espanhóis para ajudar os meros mortais do laboratório. Muito obrigada por tudo que já fez por mim (e não foi pouco). Este trabalho não sairia sem a sua ajuda. E, talvez, eu também não estivesse mais aqui para concluí-lo. Muito obrigada!

Pedro, a pessoa mais incrível que já conheci! Ter você na minha vida me torna um ser humano melhor. Você traz a calma e o sol que eu preciso, quando minha cabeça é só tempestade. Muito obrigada por estar sempre ao meu lado!

A minha orientadora e amiga, **Flávia Moura**, que sempre me deu completa liberdade, respeitando minhas escolhas e me guiando de maneira fantástica para que este trabalho pudesse ser concluído. Além de tudo, sempre esteve presente quando eu perdia o rumo, me ajudando a voltar para o caminho certo. Nada disso teria sido possível sem você, muito obrigada, de coração! (E desculpe os surtos!!!)

Ao CNPq pelo suporte financeiro, ao centro de microscopia da UFMG pelas análises e aos demais que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse possível. Ninguém é só. E assim, é.

*“[...] qualquer sofrimento passa,
mas o ter sofrido, não”*

Belchior

RESUMO

O Brasil, líder mundial na produção do semicondutor óxido de nióbio(V), desempenha um papel estratégico na aplicação desse material em fotocatalise heterogênea. Este estudo buscou superar desafios como o baixo rendimento quântico e o alto bandgap do Nb_2O_5 , através de sínteses controladas visando mudanças estruturais e químicas, incorporando espécies de cobalto e azul de metileno nesse óxido. Os materiais sem modificações químicas são caracterizados por *bandgap* em torno de 3,1 eV de transição indireta. Já os materiais com novas espécies químicas apresentaram uma larga faixa de absorção de luz visível. Os resultados dos estudos indicam um potencial promissor desses materiais quimicamente modificados para a remoção de sulfetos inorgânicos de efluentes aquosos através de fotocatalise heterogênea utilizando luz visível. Os materiais modificados com cobalto, em destaque o $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, demonstraram alto desempenho, com uma eficiência fotocatalítica relativa acima de 84% e significativa capacidade de reuso. Além disso, os produtos gerados por esses fotocatalisadores são, predominantemente, compostos de menor toxicidade, como espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , em comparação ao substrato inicial. A quantidade e distribuição das espécies Co^{+3} e Co^{+2} nesses materiais parece ter influência direta na atividade fotocatalítica; a alta estabilização do campo ligante, devido a maior quantidade de Co(III) no material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, vem como um fator chave na diminuição da recombinação dos portadores de carga. Nas reações de fotorredução do CO_2 e produção de H_2 usando moléculas de água, a fonte de irradiação com maior energia parece favorecer as duas reações competitivas, gerando tanto CH_4 quanto H_2 como produtos gasosos. Em contraste, a irradiação por luz visível mostrou-se mais específica na seletividade entre as duas reduções, produzindo mais H_2 na fase gasosa, especialmente nos materiais modificados com cobalto. No entanto, os materiais $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$ e $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ apresentaram alta predileção pela fotorredução de CO_2 , sob luz UV e visível, respectivamente. Embora o material fotossensibilizado não possa ser classificado como um material robusto devido à alta taxa de lixiviação da molécula corante, para a reação de fotorredução de CO_2 esse pode ser um diferencial para a predileção do material por essa reação, pois o azul de metileno lixiviado passa a agir como molécula doadora de elétrons.

Palavras-chave: modificação de semicondutores; energia renovável; fotocatalise solar; descontaminação de águas; combustíveis fotossintéticos.

ABSTRACT

Brazil, a world leader in producing niobium(V) oxide semiconductors, strategically applies this material in heterogeneous photocatalysis. This study aimed to overcome challenges such as the low quantum yield and high bandgap of Nb₂O₅ through controlled syntheses targeting structural and chemical changes, incorporating cobalt and methylene blue species into this oxide. Materials without chemical modifications are characterized by a bandgap of around 3.1 eV of indirect transition. Meanwhile, materials with new chemical species showed a wide range of visible light absorption. The results of the studies indicate promising potential for these chemically modified materials in removing inorganic sulfides from aqueous effluents through heterogeneous photocatalysis using visible light. Cobalt-modified materials, particularly npNb^(V)OCoO, demonstrated high performance, with a relative photocatalytic efficiency above 84% and significant reusability. Furthermore, the products generated by these photocatalysts are predominantly compounds of lower toxicity, such as SO₃²⁻ and SO₄²⁻, compared to the initial substrate. The quantity and distribution of Co⁺³ and Co⁺² species in these materials seem to have a direct influence on photocatalytic activity; the high ligand field stabilization, due to the higher amount of Co(III) in npNb^(V)OCoO material, emerges as a critical factor in reducing charge carrier recombination. In CO₂ photoreduction and H₂ production using water molecules, the irradiation source with higher energy seems to favour both competitive reactions, generating both CH₄ and H₂ as gaseous products. In contrast, visible light irradiation appears more specific in selectivity between the two reductions, producing more H₂ in the gas phase, especially in cobalt-modified materials. However, nsNb^(V)O and npNb^(V)OAM materials highly preferred CO₂ photoreduction under UV and visible light, respectively. Although the photosensitized material cannot be classified as robust due to the high leaching rate of the dye molecule, for CO₂ photoreduction, this may be a differential for the material's preference for this reaction, as the leached methylene blue starts to act as an electron donor.

Keywords: semiconductor modification; renewable energy; solar photocatalysis; water decontamination; photosynthetic fuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema simplificado de transições eletrônicas (a) direta e (b) indireta, evidenciando o bandgap do material.	21
Figura 2.2 – Princípio básico para que uma reação de oxidorredução ocorra após a ativação do semicondutor.	24
Figura 2.3 – Desenho esquemático da fotoexcitação de um semicondutor (fotocatalisador) por uma fonte de energia $h\nu$	27
Figura 2.4 – (a) Desenho esquemático do alinhamento de bandas de um semicondutor em relação aos potenciais da água e do material; mudança de estabilidade do material (b) com o aumento de seu potencial de oxidação ϕ^{ox} e (c) com o aumento de seu potencial de redução ϕ^{re}	29
Figura 2.5 – Possíveis mecanismos de reações fotocatalíticas.	31
Figura 2.6 – Desenho esquemático da separação dos portadores de carga através da junção p-n devido ao campo elétrico interno formado no acoplamento entre semicondutores.	32
Figura 2.7 – Estados deslocalizados entre as bandas de valência (BV) e condução (BC) devido a inserção de heteroátomos, ou vacâncias de oxigênio.	33
Figura 2.8 – Ilustração da formação de vacâncias de oxigênio na superfície de um óxido semicondutor, formando um sítio ativo.	35
Figura 2.9 – Desenho esquemático da ativação do material semicondutor por uma molécula fotossensibilizadora.	36
Figura 3.1 – Ilustração representando a não aplicabilidade dos elementos nióbio e tântalo, no século XIX.	42
Figura 3.2 – Diagrama de fases do sistema nióbio-oxigênio.	44
Figura 3.3 – Esquema das diferentes estequiometrias e fases do sistema nióbio-oxigênio.	45
Figura 3.4 – Estruturas cristalográficas da nióbia de acordo com a classificação de Brauer. ...	46
Figura 3.5 – Representação do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO (Pluronic P-123 [®]).	50
Figura 3.6 – Ilustração dos “nanorreatores” formados pelas micelas do surfactante Pluronic P-123 [®]	51
Figura 3.7 – Posição relativa das energias de borda das bandas de valência (BV) e condução (BC) de alguns semicondutores e de alguns pares redox em meio neutro.	52
Figura 3.8 – Esquema do aparato utilizado para adsorção de piridina nos sítios ácidos dos materiais sintetizados.	56
Figura 3.9 – Estrutura da molécula de piridina e os tipos de interações com cada sítio ácido.	58
Figura 3.10 – Difractogramas dos materiais Nb ₂ O ₅ puros, sintetizados por diferentes rotas: (a) rota EISA e (b) rota hidrotérmica.	65

Figura 3.11 – Comparação entre os padrões de difração dos materiais mesoporosos a base de nióbio com diferentes tipos de modificações químicas.	66
Figura 3.12 – Imagens de microscopia de transmissão dos materiais (a) e (b) npNb ^(V) O; (c) e (d) npNb ^(V) OCooO; (e) e (f) npCoNb ^(V) O e (g) e (h) nsNb ^(V) O.	67
Figura 3.13 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (25 pontos durante a adsorção e 20, na dessorção).	70
Figura 3.14 – (a) Espectros Raman dos materiais (laser de 514,5 nm, 2 mW de potência) e (b) suas deconvoluções a partir de distribuição Normal (Gaussiana).	75
Figura 3.15 – Espectros de EELS referente ao material npNb ^(V) O e materiais contendo espécies de cobalto (npNb ^(V) OCooO e npCoNb ^(V) O).	80
Figura 3.16 – (a) Espectros no infravermelho resultantes da adsorção de piridina nos materiais e (b) suas deconvoluções a partir de distribuição Normal (Gaussiana).	82
Figura 3.17 – Comparação dos perfis de redução em atmosfera de H ₂ com o aumento da temperatura.	86
Figura 3.18 – Espectros de refletância difusa para os materiais sintetizados.	88
Figura 3.19 – Método de Tauc acoplado ao método da baseline e aplicados à transição indireta permitida do material npCoNb ^(V) O, mostrando os três gaps do material.	92
Figura 3.20 – Método de Tauc acoplado ao método da baseline e aplicados à transição indireta permitida do material npNb ^(V) OAM, mostrando os três gaps do material.	94
Figura 3.21 – Curvas de TGA e DTA para cada um dos materiais.	95
Figura 4.1 – (a) Tendências cinéticas e (b) resultados da remoção de 5000 ppm de sulfetos através de fotocatalise utilizando luz visível, a 25°C.	106
Figura 4.2 – Análise comparativa da remoção de sulfeto inorgânico usando os mesmos materiais na presença de luz visível e no escuro, após reação de 4 h.	111
Figura 4.3 – Porcentagem de remoção de sulfeto inorgânico em 4 h de reação, a 25°C, usando como fotocatalisador o material npNb ^(V) OCooO e diferentes supressores de radicais/portadores de carga.	113
Figura 4.4 – Proposta de mecanismo para a foto-oxidação de sulfeto inorgânico.	114
Figura 4.5 – Espectros Raman para a solução estoque, utilizada nas fotorreações, e para a solução irradiada por luz visível durante 4 h, na ausência de fotocatalisador (branco).	116
Figura 4.6 – Espectros Raman de todas as soluções (estoque e reacionais), após filtração e secagem.	117
Figura 4.7 – Resultados da remoção de sulfeto inorgânico após 5 ciclos de reuso (a) sem tratamento dos materiais entre reações e (b) com lavagem dos materiais entre reações, usando água.	120
Figura 5.1 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz UVC, na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador nsNb ^(V) O.	132

Figura 5.2 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz UVC, na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador npNb ^(V) O.	133
Figura 5.3 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz visível, na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador npNb ^(V) OCoO.	134
Figura 5.4 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz (a) UVC e (b) visível (465 nm), na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador npCoNb ^(V) O.	135
Figura 5.5 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz (a) UVC e (b) visível (465 nm), na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador npNb ^(V) OAM.	137
Figura 5.6 – Resultados dos testes de reuso a que o material npCoNb ^(V) O foi submetido. O gás metano foi medido após 24 h de irradiação UVC e o gás hidrogênio após 6 h de irradiação sob luz visível.	138
Figura 5.7 – Quantidade relativa de produtos líquidos formados após 24 h de irradiação com UVC e luz visível, para cada fotocatalisador sintetizado	140
Figura 5.8 – Possíveis estruturas da espécie CO ₂ ^{δ-} • adsorvida em um fotocatalisador.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores das bandas características do espectro na região do infravermelho referentes aos quatro modos de vibração da piridina ligada aos centros ácidos.	58
Tabela 3.2 – Dados texturais dos materiais a base de Nb ₂ O ₅ , obtidos através da técnica de fisissorção de N ₂	69
Tabela 3.3 – Quantidades aproximadas de espécies de cobalto nos materiais npNb ^(V) OCoo e npCoNb ^(V) O.	73
Tabela 3.4 – Dados das deconvoluções das bandas correspondentes às vibrações da piridina coordenada (1445 cm ⁻¹) e protonada (1540 cm ⁻¹).	83
Tabela 3.5 – Valores de bandgap dos materiais sem modificação química, calculados a partir da extrapolação das curvas dos métodos de Tauc e Cody para as duas transições permitidas e do método de Sokolov para a transição indireta proibida.	90
Tabela 3.6 – Valores de <i>bandgap</i> dos materiais quimicamente modificados, calculados a partir da extrapolação das curvas de Tauc acopladas ao método da <i>baseline</i> , para todos os tipos de transições.	91
Tabela 4.1 – Valores calculados das constantes de velocidade aparente (k _{ap}) e tempos de meia vida (t _{1/2}) das fotorreações em pH 11, usando os fotocatalisadores sintetizados.	107
Tabela 4.2 – Valores estimados de energia de ativação (E _a) das reações de foto-oxidação de sulfeto inorgânico.	110
Tabela 4.3 – Eficiência relativa da fotocatalise frente à fotólise, após 4 h de fotorreação, a 25°C.	110
Tabela 5.1 – Comparativo entre quantidades e distribuição dos produtos de fotorredução de CO ₂ e HER encontrados na literatura.	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α_{DA}	Transição Direta Permitida (<i>Direct Allowed</i>)
α_{DF}	Transição Direta Proibida (<i>Direct Forbidden</i>)
α_{IA}	Transição Indireta Permitida (<i>Indirect Allowed</i>)
α_{IF}	Transição Indireta Proibida (<i>Indirect Forbidden</i>)
ϕ^{ox}	Potencial de oxidação do material semiconductor
ϕ^{re}	Potencial de redução do material semiconductor
AM	Azul de Metileno
BAS	Sítios Ácidos de Brønsted (<i>Brønsted Acid Sites</i>)
BC	Banda de Condução
BP	Pico de Bóson (<i>Boson Peak</i>)
BV	Banda de Valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DRS	Espectroscopia de Refletância Difusa (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
e^-	Elétron (carga negativa)
EELS	Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons (<i>Electron Energy-Loss Spectroscopy</i>)
E_g	<i>Bandgap</i>
EISA	Auto-Modelagem Induzida por Evaporação (<i>Evaporation-Induced Self-Assembly</i>)
FTCat	Fotocatalisador
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
h^+	Lacuna (carga positiva)
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
k_{ap}	Constante de velocidade aparente

LAS	Sítios Ácidos de Lewis (<i>Lewis Acid Sites</i>)
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
OV	Vacâncias de Oxigênio (<i>Oxygen Vacancy</i>)
ROS	Espécies reativas de oxigênio (<i>Reactive Oxygen Species</i>)
t_{1/2}	Tempo de meia vida
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TPR	Redução em Temperatura Programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i>)
XRD	Difração de raios X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
XRF	Fluorescência de raios X (<i>X-Ray Fluorescence</i>)

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	18
1.1. Motivação	18
1.2. Objetivos	20
2. FOTOCATALISADORES E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	21
2.1. Materiais semicondutores e seu gap de energia	21
2.2. Entendendo a fotocatalise heterogênea	24
2.3. Fotocatalisadores heterogêneos	27
2.4. Aplicações e mercado da fotocatalise.....	39
3. FOTOCATALISADORES A BASE DE ÓXIDO DE NIÓBIO(V).....	41
3.1. Contextualização histórica do nióbio	41
3.2. Materiais do sistema nióbio-oxigênio	43
3.3. Síntese dos materiais	49
3.3.1. Nb ₂ O ₅ nanoestruturado poroso (npNb ^(V) O)	52
3.3.2. Bastões de Nb ₂ O ₅ (nsNb ^(V) O)	53
3.3.3. Modificação do npNb ^(V) O com espécies de cobalto - ROTA 1: npNb ^(V) OCoO.....	53
3.3.4. Modificação do npNb ^(V) O com espécies de cobalto - ROTA 2: npCoNb ^(V) O	53
3.3.5. Fotossensibilização com molécula colorida azul de metileno: npNb ^(V) OAM.....	54
3.4. Caracterização dos materiais	54
3.4.1. Difração de Raios X (<i>X-Ray Diffraction</i> – XRD).....	54
3.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons (<i>Transmission Electron Microscopy / Electron Energy-Loss Spectroscopy</i> – TEM / EELS)	54
3.4.3. Fisissorção de gás nitrogênio (Adsorção/dessorção de N ₂).....	55
3.4.4. Fluorescência de raios X (<i>X-Ray Fluorescence</i> – XRF).....	55
3.4.5. Adsorção de Piridina seguida por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> – FTIR)	56
3.4.6. Espectroscopia Raman.....	58
3.4.7. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível por Refletância Difusa (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> – DRS)	59
3.4.8. Redução em Temperatura Programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i> – TPR)	63
3.4.9. Análise térmica (Termogravimetria - TG).....	64
3.5. Resultados e discussões.....	64
3.5.1. Análise estrutural, morfológica e textural	64
3.5.2. Composição e ambiente químico	72
3.5.3. Propriedades semicondutoras	87

3.5.4. Estabilidade térmica.....	94
3.6. Conclusões parciais	96
4. DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS: FOTO-OXIDAÇÃO DE SULFETOS INORGÂNICOS.....	98
4.1. Sulfeto inorgânico	98
4.2. Efluentes contendo sulfeto inorgânico	99
4.3. Metodologia.....	102
4.3.1. Estudo cinético da fotocatalise	102
4.3.2. Estudo do mecanismo de reação.....	104
4.3.3. Caracterização dos produtos da fotocatalise.....	105
4.3.4. Estudo do reuso dos materiais	105
4.4. Resultados e discussão	105
4.4.1. Cinética	105
4.4.2. Mecanismo	111
4.4.3. Composição final.....	115
4.4.4. Reuso	119
4.5. Conclusões parciais	121
5. GERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS FOTOSINTÉTICOS: FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ E REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE H ₂	123
5.1. A crise energética e ambiental.....	123
5.2. Fotorredução competitiva: CO ₂ <i>versus</i> H ₂ O	126
5.3. Uso de SEDs: doadores de elétrons de sacrifício	128
5.4. Metodologia.....	129
5.5.1. Estudo da fração gasosa.....	129
5.5.2. Estudo da fração líquida	131
5.5. Resultados e discussão	131
5.6.1. Fração gasosa.....	131
5.6.2. Fração líquida	140
5.6.3. Mecanismo	141
5.6. Conclusões parciais	147
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	149
6.1. Conclusões.....	149
6.2. Perspectivas	151
REFERÊNCIAS	153
ANEXOS	184

1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Motivação

A importância do nióbio na economia e segurança nacional dos Estados Unidos, destacada pela posição do metal no topo da "*Risk Pyramid*" de recursos estratégicos norte-americanos, reflete sua escassa oferta e alta relevância econômica [1]. Com o Brasil mantendo uma posição dominante, detendo cerca de 94% das reservas globais de nióbio e liderando a produção com 88% do mercado global de compostos à base desse elemento, torna-se imperativo investigar as implicações dessa relevância para o cenário industrial e estratégico nacional. Em 2021, as exportações brasileiras de produtos nióbio-base cresceram 31% em comparação ao ano anterior [2].

A constante expansão da capacidade de produção da principal empresa do setor, a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia Mineração), que ampliou em 50% sua produção, em 2021, indo para 150 mil toneladas por ano de produtos de nióbio, evidencia a crescente importância desse recurso; as previsões de investimentos, da ordem de R\$ 7 bilhões, mostram que a empresa almeja expandir ainda mais, elevando sua capacidade para 210 mil toneladas por ano até 2027. [1,2]. Além disso, outros produtores brasileiros também planejam melhorias, sugerindo um cenário dinâmico e em evolução no mercado.

Entre os produtos à base de nióbio, a CBMM também aparece de maneira globalmente relevante na produção do óxido de nióbio(V), sendo responsável por 50% da participação mundial no mercado. Esse composto é aplicado em materiais de alta tecnologia, como lentes, supercondutores (ressonância magnética), superligas para a indústria aeroespacial, catálise e, sobretudo, em baterias para carros elétricos. Com a produção de Nb_2O_5 de cerca de 100 toneladas por ano, as projeções otimistas apontam para a venda de 45 mil toneladas até 2030 [2,3].

Ao longo dos últimos 75 anos, diversos estudos têm explorado as propriedades fascinantes dos óxidos de nióbio, sugerindo um enorme gama de aplicações devido as suas características singulares. Diante do cenário brasileiro de produção desse óxido, surge a oportunidade para explorar as potenciais aplicações desses compostos e refiná-los estrategicamente para atender às necessidades da indústria global.

Dois desafios prementes têm capturado a atenção global: a escassez crescente de água potável e os desafios no setor de energia renovável [4–6].

Já é um consenso global que estamos enfrentando uma escassez alarmante de água potável, decorrente da rápida industrialização e esgotamento dos recursos de água doce em todo o mundo. As projeções mostram que a demanda por água doce dobra a cada 21 anos, enquanto a quantidade total reduziu impressionantes 62% nos últimos 50 anos [5]. A redução da disponibilidade de água potável não apenas alerta para uma crise hídrica iminente, mas também representa uma ameaça para o abastecimento humano. O relatório mundial das Nações Unidas sobre o gerenciamento de águas em 2021 apontou que “o uso global de água doce aumentou seis vezes nos últimos cem anos e, desde a década de 1980, continua a crescer a uma taxa de cerca de 1% ao ano” [4]. Os fatores atribuídos ao aumento da demanda são uma combinação de crescimento populacional, desenvolvimento industrial e mudanças nos padrões socioeconômicos.

Paralelamente, a recuperação econômica desigual pós-Covid-19, em 2021, exerceu pressões substanciais no sistema de energia global, resultando em aumentos significativos nos mercados de gás natural, carvão e eletricidade. Apesar dos esforços na transição para fontes renováveis, o aumento do uso de carvão e petróleo, em 2021, levou ao segundo maior aumento anual nas emissões de CO₂ da história [6]. As pressões sobre o setor de energia não apenas persistirão, mas também se intensificarão nas próximas décadas, colocando-o no epicentro das soluções para as mudanças climáticas, já que atribui-se a ele quase três quartos das emissões causadoras do aquecimento global, com impactos visíveis no clima e nos extremos de temperatura [6]. Entretanto, essa situação desafiadora também se apresenta como uma oportunidade ímpar na busca por soluções inovadoras que visem o mercado de tecnologias limpas - uma área crucial para investimentos e competição internacional.

A necessidade premente de abordagens sustentáveis para esses solucionar esses desafios abre espaço para a utilização de reações fotocatalisadas. Os fotocatalisadores, dotados de diversas propriedades físico-químicas que podem ser muito bem aproveitadas, não só prometem a remoção eficiente de poluentes para aprimorar o tratamento da água, mas também se integram às novas tecnologias para a captura e utilização de CO₂. A maioria desses materiais fotocatalíticos, além de ambientalmente amigável por não apresentar toxicidade considerável, opera em condições de temperatura e pressão ambiente, superando as limitações das tecnologias usuais de purificação de ar e água. Pela versatilidade, esses materiais podem ser modificados estrategicamente para resultar em benefícios significativos em termos de eficiência e balanço energético.

Neste estudo, aproveitamos a oportunidade para explorar o amplo potencial do óxido de nióbio(V) como fotocatalisador e analisar o desempenho e propriedades físico-químicas de novos materiais modificados estrutural e quimicamente, com o objetivo de apresentar possíveis soluções para os desafios urgentes previamente destacados. O foco é não apenas abordar essas questões críticas, mas também impulsionar avanços substanciais na interseção entre a indústria do nióbio e os desafios ambientais contemporâneos.

1.2. Objetivos

O objetivo geral que delinea a trajetória deste trabalho abrange o desenho, síntese, caracterização e aplicação de novos materiais a base de Nb_2O_5 , submetidos a modificações químicas e estruturais, com a capacidade de absorver luz na região visível do espectro eletromagnético, tendo em vista sua aplicação como fotocatalisadores heterogêneos.

No intuito de apresentar contribuições práticas e teóricas, que podem impactar positivamente áreas como tratamento de poluentes e geração de energia renovável, os objetivos específicos compreendem:

(i) Aplicação em reações fotocatalíticas:

Empregar os materiais produzidos em reações de foto-oxidação de poluentes inorgânicos e na produção de combustíveis renováveis mediante reações de fotorredução.

(ii) Estudo cinético:

Elucidar a cinética que governa essas fotorreações, buscando um entendimento dos pontos cruciais na parte mecanística, identificando reações intermediárias e processos-chave, subjacentes aos fenômenos fotoquímicos.

(iii) Análise de limitações intrínsecas:

Investigar a robustez dos materiais propostos diante das condições reacionais e analisar as limitações desses fotocatalisadores, principalmente no que tange à modificação química, proporcionando uma perspectiva crítica e abrangente sobre o escopo e as potenciais aplicações desses fotomateriais.

2. FOTOCATALISADORES E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

2.1. Materiais semicondutores e seu gap de energia

Os materiais semicondutores foram primeiramente identificados por Michael Faraday em 1833 [7]. Entretanto, apenas com o desenvolvimento do primeiro dispositivo de junção metal-semicondutor é que a comunidade científica chegou a um consenso sobre a aplicabilidade efetiva desses materiais [8,9]. Após quase dois séculos, a busca pela compreensão abrangente da estrutura das bandas eletrônicas, da dinâmica vibracional da rede (fônons) e das interações entre elétrons e fônons, variando com a energia e o momento, ainda persiste [10].

Dentre os parâmetros cruciais na física de semicondutores, destaca-se o intervalo de banda, ou *gap* de energia fundamental, conhecido como *bandgap* (E_g) [11,12]. O bandgap – energia mínima necessária para promover um elétron (e^-) que ocupa a banda de valência (BV) à banda de condução (BC), gerando uma lacuna (h^+) em seu lugar – exerce influência preponderante nas propriedades semicondutoras de um sólido. A magnitude desse parâmetro é calculada como o intervalo de energia entre a borda de mais energética da banda de valência e a borda menos energética da banda de condução, como mostrado na Figura 2.1 [13,14].

Figura 2.1 – Esquema simplificado de transições eletrônicas (a) direta e (b) indireta, evidenciando o bandgap do material.

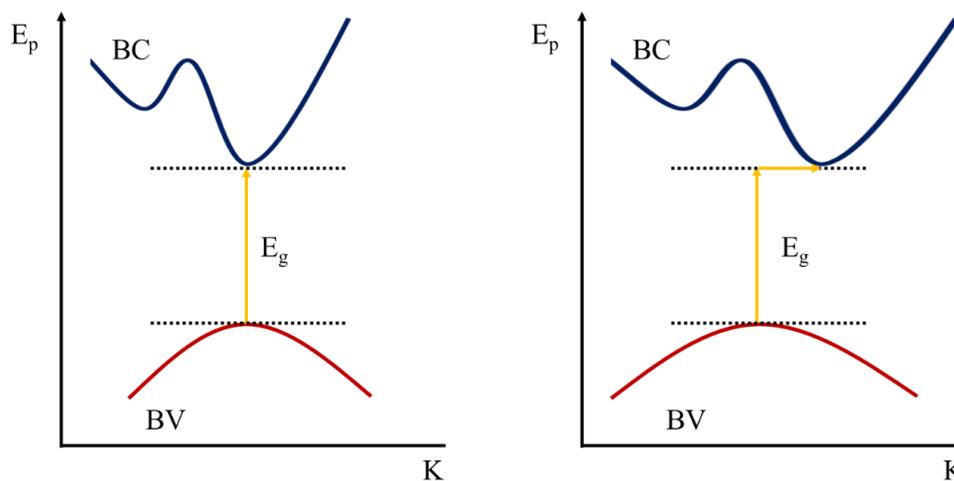


Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018

Ao considerar a absorção de energia por um material sólido, várias transições podem ocorrer, tais como eletrônicas, vibracionais e translacionais, respeitando a conservação de energia e momento. Em sólidos, diferente de átomos e moléculas, a presença de uma matriz ilimitada de potenciais atômicos em uma rede infinita requer uma abordagem específica para

localizar e definir os níveis de energia [15]; os elétrons ocupam bandas de energia permitidas separadas por lacunas de energias proibidas.

Diferentes mecanismos de absorção de radiação eletromagnética podem ser observados em semicondutores, gerando transições eletrônicas diversas, como as diretas permitidas (α_{DA}) e proibidas (α_{DF}), indiretas permitidas (α_{IA}) e proibidas (α_{IF}), transição de Tauc (α_T), transição na cauda de Urbach (α_U), transição de portadores livres (α_F) etc [16]. Contudo, duas transições são consideradas principais: (i) transição direta e (ii) transição indireta.

Se o fóton possuir energia suficiente para promover um elétron da banda de valência à banda de condução, sendo a mudança de momento do par elétron-lacuna muito próxima a zero, essa transição é chamada de direta e o semiconductor é um material de *bandgap* direto. Isso ocorre quando a borda mais energética da banda de valência e a borda menos energética da banda de condução estão alinhadas no mesmo valor de momento, da primeira zona de Brillouin, como mostrado em (a), na Figura 2.1 [12,15,17].

Por outro lado, como a banda de condução, em geral, possui mais de uma borda de mínimo de energia, se a borda menos energética dessa banda e a borda mais energética da banda de valência ocorrerem em diferentes valores de momento, a promoção de um elétron da banda de valência à banda de condução apenas pelo fóton de energia igual ao *bandgap* precisaria provocar, também, uma mudança no momento do elétron. Porém, o fóton não contribui significativamente para essa variação, uma vez que seu momento é muito pequeno. Portanto, a transição só ocorre com o auxílio de um fônon (ou seja, uma vibração de rede) de momento apropriado, que precisará transferir seu momento para que o elétron seja excitado à BC e haja conservação de energia e momento. Esse tipo de excitação é chamado de transição indireta e o semiconductor possuirá *bandgap* indireto. A transição indireta está esquematizada em (b), na Figura 2.1 [12,15,17].

Todas as transições mencionadas anteriormente são viáveis em sólidos semicondutores quando esses são excitados por uma fonte de energia de magnitude igual ou superior ao *bandgap* de energia. No entanto, devido à necessidade de transferência de momento do fônon para o elétron nas transições indiretas, apenas fônons com o valor de momento apropriados podem participar do processo, o que resulta em uma absorção óptica menos intensa em comparação a uma transição direta [12,15].

Materiais sólidos que exibem uma ordem de longo alcance caracterizam-se por um potencial periódico típico, resultando em faixas de energia com bordas bem definidas e

estreitas. Por outro lado, semicondutores amorfos ou policristalinos, carentes dessa ordem de longo alcance, apresentam desordem típica que resulta na ampliação das bordas de energia, formando estados de cauda com larguras e profundidades variadas [18]. Essa desordem estrutural e/ou variações na composição do material originam novos estados energéticos denominados estados localizados [19]. Esses estados podem também ser gerados pela presença de defeitos, incluindo ligações mais fracas, átomos sobre ou subcoordenados e ligações pendentes (*dangling bonds*) e influenciam diversas propriedades dos semicondutores amorfos e nanocristalinos [20].

Para determinar o *gap* de energia de materiais semicondutores, os métodos ópticos são comumente empregados, evitando, assim, a influência das variações de temperatura e incertezas decorrentes de estados superficiais, como a condutividade elétrica [21]. Diversas abordagens espectrofotométricas têm sido utilizadas para essa análise, incluindo técnicas como elipsometria [22], espectroscopia fotoacústica sob excitação de luz contínua [23] e medidas de eficiência quântica elétrica espectral [24]. No entanto, não há consenso sobre qual abordagem é a mais apropriada [21,25–30]. Estudos comparativos entre diferentes análises espectrofotométricas para diferentes materiais destacam a importância da escolha criteriosa de um método para garantir resultados confiáveis [21].

Uma das abordagens mais precisas envolve a combinação de dados experimentais de Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) com a teoria de Kubelka-Munk, juntamente com a abordagem matemática usando a equação de Tauc [21,31–35]. Quando um sólido é iluminado, parte da radiação incidente penetra na amostra, enquanto outra parte é refletida de sua superfície. A parte que penetra na amostra é espalhada ao longo do caminho, assim como a radiação transmitida, mas apenas a porção de radiação que é refletida e retorna à superfície da amostra é considerada na reflexão difusa. Nessa técnica, a excitação óptica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução manifesta-se por meio de uma diminuição na porcentagem de refletância difusa em um determinado comprimento de onda, sendo considerado o método mais adequado para determinar a posição da borda de absorção [36].

Um estudo pioneiro de 1958 mensurou E_g extrapolando a porção linear da curva de absorção em relação ao eixo do comprimento de onda [37]. No entanto, dependendo do tipo de análise do espectro UV – absorção ou refletância difusa – do tipo de transição considerada – direta ou indireta, permitida ou proibida –, ou do método de extrapolação, o valor de E_g pode variar drasticamente.

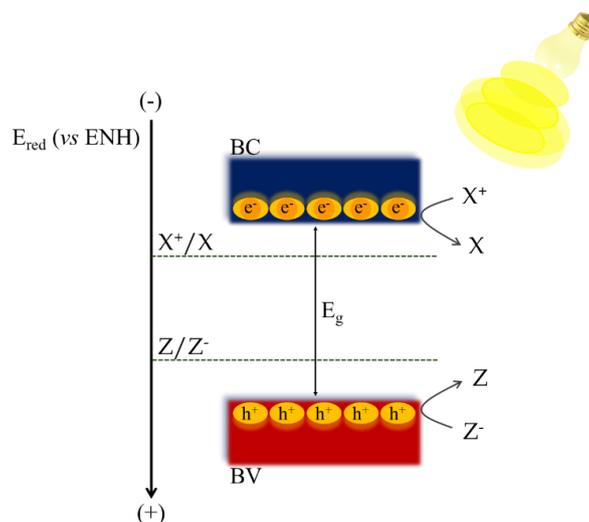
Uma ampla gama de trabalhos reportados na literatura emprega diferentes equações para o cálculo do *bandgap* sem, no entanto, justificar o tipo de transição utilizada [11,16,26–30]. A transição de maior intensidade irá determinar o comportamento do semicondutor [21], porém, nem sempre será equivalente ao *bandgap* do material. Identificar experimentalmente qual é o tipo de transição que resulta em E_g não é uma tarefa trivial, pois vários mecanismos de absorção de luz podem ser observados em semicondutores, alguns dos quais podem coexistir na mesma faixa espectral.

2.2. Entendendo a fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza a energia proveniente de uma radiação incidente e as propriedades catalíticas da superfície de um material semicondutor para acelerar determinadas reações químicas [38]. Esse método é conhecido por facilitar reações que possuem altas energias de ativação, as quais, em condições normais, exigiriam a inserção de uma quantidade significativa de energia no sistema, como altas temperaturas ou pressões. A compreensão detalhada dos mecanismos subjacentes às reações fotocatalíticas é crucial para o projeto e desenvolvimento de novos materiais com potencial para atuar como fotocatalisadores.

A condição termodinâmica para que uma reação fotocatalítica de oxidorredução ocorra é que o potencial de redução da espécie receptora de elétrons seja maior que o potencial da banda de condução do fotocatalisador e o potencial de oxidação do doador de elétrons seja maior que o da banda de valência do material fotocatalítico [39], como mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Princípio básico para que uma reação de oxidorredução ocorra após a ativação do semicondutor.



Adaptado de: Maeda; Domen, 2007.

Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018.

Turchi e Ollis (1990) desenvolveram uma adaptação desse modelo para abranger processos de foto-oxidação de forma mais ampla. A Equação 2 – 1 mostra como seria o cálculo da velocidade de reação através dessa abordagem [40].

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_{L-H} c K_{ads}}{(1 + c K_{ads})} \quad \text{Equação 2 – 1}$$

onde k_{L-H} é a constante de velocidade do mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e c é a concentração do reagente.

Entretanto, é importante considerar também a competição pela adsorção entre os intermediários da reação e o substrato, conforme discutido por Serpone e Al-Ekabi (1988) [41]. Assim, o modelo corrigido se torna:

$$v = \frac{k_{L-H} c K_{ads}}{(1 + c K_{ads} + \sum K_I c_I)} \quad \text{Equação 2 – 2}$$

onde K_I e c_I são a constante de equilíbrio de adsorção e a concentração relativas aos intermediários, respectivamente.

Com base na abordagem proposta por Beltran-Heredia *et al.* (2001), mostrada na Equação 2 – 3, é viável derivar uma equação simplificada para calcular a velocidade da fotorreação, conforme descrito na Equação 2 – 4 [42].

$$c K_{ads} + \sum K_I c_I = c_0 K_{ads} \quad \text{Equação 2 – 3}$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_{L-H} c K_{ads}}{(1 + c_0 K_{ads})} \quad \text{Equação 2 – 4}$$

onde c_0 é a concentração inicial do substrato.

Para soluções muito diluídas, em que a concentração do substrato é inferior a 50 ppm, o valor do produto $c_0 K_{ads} \ll 1$, permitindo a aproximação mostrada na Equação 2 – 5.

$$v = k_{L-H} c K_{ads} = k_{ap} c \quad \text{Equação 2 – 5}$$

onde k_{ap} é a constante aparente de velocidade de uma reação de primeira ordem.

Integrando esta equação, é possível obter uma relação linear entre o logaritmo neperiano da razão entre as concentrações final e inicial e o tempo de reação:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{ap} c \quad \text{Equação 2 – 6}$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k_{ap} \int_{t_0}^t dt \quad \text{Equação 2 - 7}$$

$$\ln c = \ln c_0 - k_{ap} t \quad \text{Equação 2 - 8}$$

Portanto, utilizando a Equação 2 – 8, é factível construir um gráfico de $\ln c$ em função de t e determinar o valor da constante aparente de velocidade de primeira ordem pela inclinação da reta resultante.

Além disso, por meio de um ajuste adicional nesta equação, é possível calcular o tempo de meia-vida da reação ($t_{1/2}$), que representa o tempo necessário para que a concentração do substrato seja reduzida pela metade, conforme indicado pela Equação 2 – 9.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad \text{Equação 2 - 9}$$

Para soluções altamente concentradas, ou seja, acima de 5000 ppm, é válida a aproximação de que $c_0 K_{ads} \gg 1$, e a Equação 2 – 4 se simplifica para a Equação 2 – 10:

$$v = k_{L-H} = k_{ap} \quad \text{Equação 2 - 10}$$

Essa equação representa a lei de velocidade de uma reação de pseudo-ordem zero. Portanto, ao integrar esta equação e adaptá-la ao tempo de meia-vida, chegamos às Equações 2 – 12 e 13.

$$-\int_{c_0}^c dc = k_{ap} \int_{t_0}^t dt \quad \text{Equação 2 - 11}$$

$$c = c_0 - k_{ap} t \quad \text{Equação 2 - 12}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2} \frac{c_0}{k_{ap}} \quad \text{Equação 2 - 13}$$

Por fim, em relação aos mecanismos fotocatalíticos de óxidos de metais abundantes, como óxidos de titânio, ferro, tungstênio e vanádio, é importante destacar que já foram amplamente estudados e são relativamente bem compreendidos. Além disso, um aspecto crucial sobre os fotomateriais, que é a dependência da eficiência fotocatalítica com a taxa de recombinação dos portadores de carga, também já foi extensivamente discutido [43–47]. A eficiência dos materiais fotocatalíticos requer uma taxa baixa de recombinação dos portadores de cargas gerados pela fotoexcitação, garantindo que os elétrons excitados para a banda de condução não retornem rapidamente para a banda de valência. Isso é vital para assegurar que esses portadores alcancem a superfície do sólido e promovam as reações de oxidorredução

desejadas. Uma vez que os processos catalíticos ocorrem na superfície dos fotocatalisadores, é lógico associar sua eficiência à área superficial ativa do material. Embora outros fatores também influenciem na eficiência fotocatalítica, como a composição química e a estrutura do material, o grau de cristalinidade e a área superficial são considerados fatores chave para aumentar a eficiência no desenvolvimento de novos materiais fotocatalisadores [48].

2.3. Fotocatalisadores heterogêneos

Fotocatalisadores heterogêneos (FTC_{at}) são semicondutores sólidos ativados por fótons de luz de comprimento de onda específico do espectro eletromagnético. Esse processo ocorre quando a energia das partículas de luz é suficiente para superar o *bandgap* do material em questão. Uma vez ativados, esses materiais facilitam a redução ou oxidação de espécies, através da geração de portadores de carga, elétrons (e^-) e lacunas (h^+), que migram para a superfície da estrutura sólida e agem como agentes redutor e oxidante, respectivamente. Esse fenômeno é ilustrado na Figura 2.3 e descrito pela Equação 2 – 14.

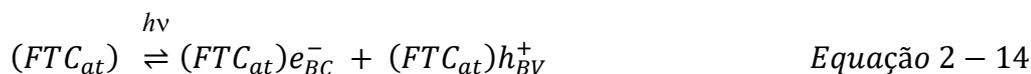


Figura 2.3 – Desenho esquemático da fotoexcitação de um semicondutor (fotocatalisador) por uma fonte de energia $h\nu$.

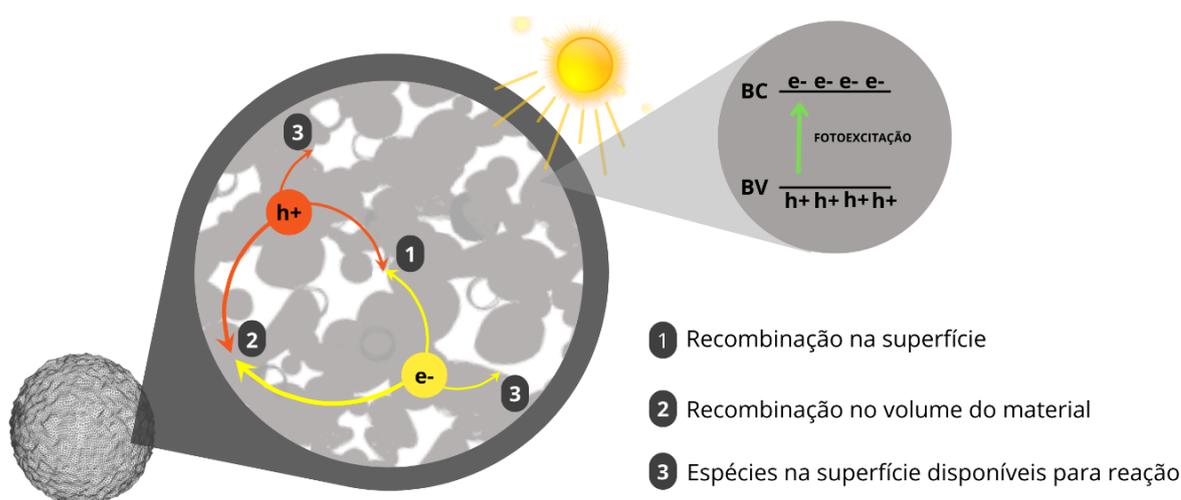


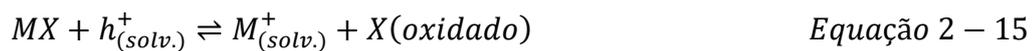
Ilustração feita pela autora, com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020

Para que os materiais semicondutores atuem como fotocatalisadores, é necessário que os portadores de carga gerados alcancem a superfície do material antes que ocorra sua

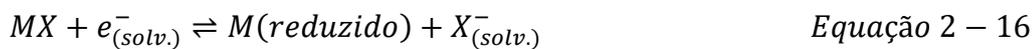
recombinação. A recombinação pode ocorrer tanto no interior quanto na superfície do sólido, sendo que uma taxa de recombinação menor aumenta a eficácia do fotocatalisador.

A preservação da estabilidade do fotocatalisador diante da decomposição fotoinduzida é um aspecto crucial e representa um desafio significativo em seu *design*. O desenvolvimento de semicondutores absorvedores de luz para células fotocatalíticas apresenta complexidades superiores às enfrentadas por células fotovoltaicas, por exemplo [49].

Na reação de divisão da água (*water splitting*), por exemplo, um semicondutor MX (onde M é um metal de transição e X é um ametal, não necessariamente nessa proporção) deve ter um potencial de oxidação para o máximo da borda da banda de valência mais baixo do que o potencial de oxidação do par H₂O/O₂. No entanto, é possível que as lacunas fotogeradas (h⁺) oxidem, inicialmente, o semicondutor, ao invés da água, levando à decomposição do fotocatalisador [50,51], como mostrado na Equação 2 – 15.



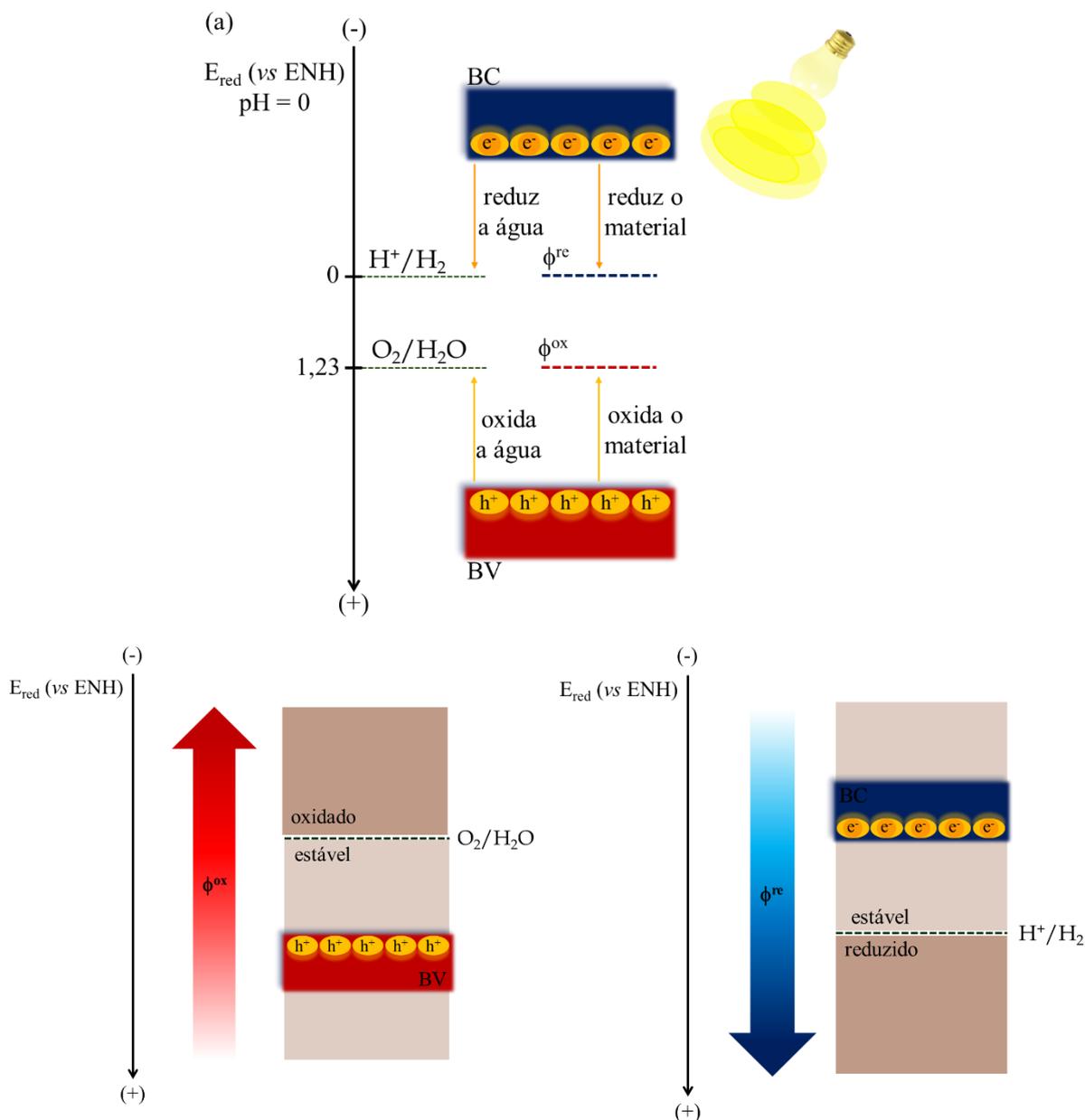
Da mesma forma, os elétrons fotogerados (e⁻) em um semicondutor MX também podem provocar a redução do próprio material, em vez de reduzir a água:



Essas reações estabelecem dois valores de potencial do semicondutor, um em relação ao elétron e outro, à lacuna, conhecidos como potencial de redução (φ^{re}) e potencial de oxidação (φ^{ox}) termodinâmica, respectivamente. Quando a energia de Fermi do elétron (ou da lacuna) é igual a esse potencial, alcança-se o equilíbrio, onde a variação da energia livre de Gibbs é zero. Por outro lado, caso os potenciais de redução dos elétrons e de oxidação das lacunas fotogerados sejam inferiores aos potenciais de redução e oxidação do semicondutor, respectivamente, esse material pode ser decomposto [49]. A Figura 2.4(a) exemplifica a viabilidade da oxidação e redução tanto da água quanto do material.

Para a oxidorredução da água, a resistência do semicondutor à fotodecomposição é determinada pelo alinhamento de φ^{ox} em relação ao potencial de oxidação da água e φ^{re} em relação ao potencial de redução dessa molécula. A Figura 2.4(b) retrata a alteração da estabilidade do material conforme seu φ^{ox} aumenta, ultrapassando o potencial de oxidação da água, definido como -(φ^{O₂/H₂O}), e a Figura 2.4(c) mostra a mudança de estabilidade à medida que seu φ^{re} aumenta, ultrapassando o potencial de redução do substrato (φ^{H⁺/H₂}).

Figura 2.4 – (a) Desenho esquemático do alinhamento de bandas de um semicondutor em relação aos potenciais da água e do material; mudança de estabilidade do material (b) com o aumento de seu potencial de oxidação ϕ^{ox} e (c) com o aumento de seu potencial de redução ϕ^{re} .



Adaptado de: Chen; Wang, 2012 e Walter *et al.*, 2010.

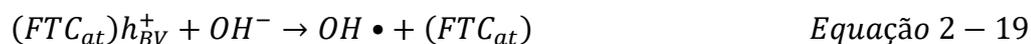
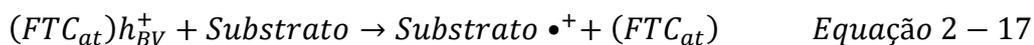
Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018.

ϕ_{ox} mostra o potencial de oxidação do material em solução aquosa, e ϕ_{re} mostra o potencial de redução.

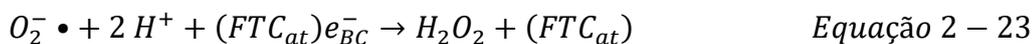
Caso o potencial de oxidação da banda de valência de um semicondutor seja superior (portanto, potencial de redução inferior) ao potencial de oxidação do substrato, o material não é apropriado para a foto-oxidação, e sua estabilidade dependerá somente do alinhamento de ϕ^{ox} em relação a sua banda de valência. De maneira análoga, caso o potencial de redução da banda de condução de um semicondutor seja superior ao potencial de redução do substrato, o material

não é adequado para a fotorredução, e sua estabilidade dependerá do alinhamento de ϕ^{re} em relação a sua banda de condução. Embora seja possível determinar experimentalmente os potenciais ϕ^{ox} e ϕ^{re} a partir do diagrama de Pourbaix do material, sua aplicabilidade ainda está restrita a semicondutores amplamente utilizados. Para novos materiais semicondutores, essas informações não estão prontamente disponíveis, o que torna a medição desses potenciais um desafio significativo [49].

As lacunas geradas no processo de fotoexcitação são, em geral, altamente oxidantes, o que significa que possuem um potencial de redução suficientemente elevado para oxidar vários substratos que entram em contato com a superfície do material (Equação 2 – 17). Esses portadores de carga também podem originar radicais, como o radical hidroxila $OH\bullet$, por exemplo, que é produto da oxidação de moléculas de água e/ou hidroxilas em contato com a superfície do fotocatalisador (Equações 2 – 18 e 19). O radical hidroxila, com um potencial de redução por um elétron de +2,33 V, é um oxidante extremamente poderoso que reage com uma ampla variedade de compostos, em velocidades controladas pela difusão [52–58].



Da mesma forma, os elétrons na banda de condução são altamente redutores e estão envolvidos na redução direta do substrato, ou na formação espécies reativas de oxigênio (*reactive oxygen species* – ROS), como esquematizado nas Equações 2 – 20 a 23 [46,47,55].



Ainda que a redução unieletrônica do oxigênio molecular para o ânion radical superóxido ($O_2^- \bullet$) seja termodinamicamente menos favorável do que sua redução direta a peróxido de hidrogênio (H_2O_2), pois possuem potenciais de -0,33 V e +0,30 V, respectivamente, a exigência simultânea de dois elétrons para essa última é desfavorável. Assim, a formação do ânion radical superóxido, em detrimento do peróxido de hidrogênio, caracteriza-se como típica nesses processos, como mostrado na Equação 2 – 21 [53]. Esse ânion radicalar possui reatividade limitada quando se trata de centros ricos em elétrons, devido a sua carga negativa.

Quando em solução, o $O_2^{\cdot-}$ pode sofrer uma protonação, dando origem ao radical peridroxila (HO_2^{\cdot}), representado na Equação 2 – 22. Essa nova espécie apresenta um potencial de redução relativamente alto (+1,06 V), sendo um melhor oxidante que seu precursor. Ainda assim, o ânion radical superóxido também possui capacidade oxidante relativamente alta (+0,94 V). A redução por um elétron dessa espécie leva à formação de peróxido de hidrogênio (Equação 2 – 23), que, embora tenha um potencial alto para redução por dois elétrons (+1,35 V) [52], é uma espécie relativamente estável em condições de pH neutro (reação lenta) [53].

Todos esses processos ocorrem simultaneamente na superfície do material, com a predominância de alguns, dependendo do mecanismo de fotocatalise realizado pelo fotocatalisador. Esses materiais podem possuir como mecanismo principal o chamado mecanismo clássico ou o mecanismo não-clássico, a depender das suas propriedades e, também, do tipo de substrato.

O mecanismo clássico de fotocatalise é também conhecido como mecanismo indireto. Por esse caminho, o substrato é oxidado indiretamente, através das ROS altamente oxidantes produzidas pelos portadores de carga. No mecanismo não-clássico, também chamado de direto, os substratos entram em contato direto com os portadores de carga na superfície do fotocatalisador por um tempo suficiente para que ocorram as reações de oxidorredução. Esses mecanismos estão ilustrados na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Possíveis mecanismos de reações fotocatalíticas.

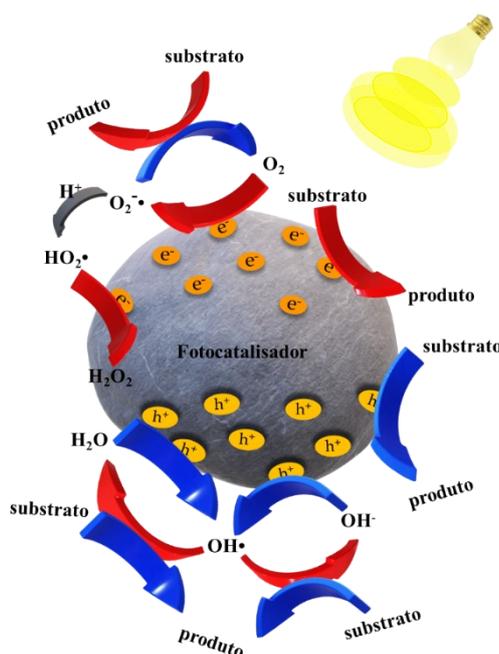


Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018.

Catalisadores heterogêneos destacam-se como substâncias altamente promissoras e desejáveis. Apesar de apresentarem uma grande seletividade comparável aos catalisadores homogêneos, subsiste a complexidade na reprodução de suas rotas sintéticas, resultando na obtenção de materiais não idênticos em cada síntese. Ainda assim, oferecem rotas de baixa energia para geração de diversos produtos, eliminando a necessidade de espécies auxiliares e sendo de fácil recuperação e reutilização, o que minimiza a geração de resíduos durante o isolamento do produto e permite reações sequenciais sem necessidade de maior quantidade de material [59].

A eficiência quântica de um material, ou seja, a razão entre a quantidade de elétrons gerados por fótons incidentes de determinado comprimento de onda [14,17], pode ser aumentada, também, com a modificação química do material. A finalidade desse tipo de modificação é alterar algumas de suas propriedades físico-químicas do semiconductor de modo a aumentar sua eficiência em algum processo específico.

O acoplamento entre semicondutores tipo n (“doadores”), como TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , CeO_2 , PuO_2 , SnO_2 , Bi_2O_3 , PbO_2 e ZnO , a semicondutores do tipo p (“aceptores”), como CoO , Co_3O_4 , NiO , FeO , MnO e Cu_2O , formando junções p-n (Figura 2.6) tem levado a um aumento na atividade fotocatalítica de semicondutores, simultaneamente a uma separação eficiente de cargas devido ao campo elétrico interno que é criado na junção [60–65]. Esse arranjo é tal que o fluxo de corrente eletrônica ocorre apenas em uma das duas direções perpendiculares à interface. Isso faz com que a taxa de recombinação dos portadores de cargas seja menor, uma vez que eles estarão fisicamente separados [66].

Figura 2.6 – Desenho esquemático da separação dos portadores de carga através da junção p-n devido ao campo elétrico interno formado no acoplamento entre semicondutores.

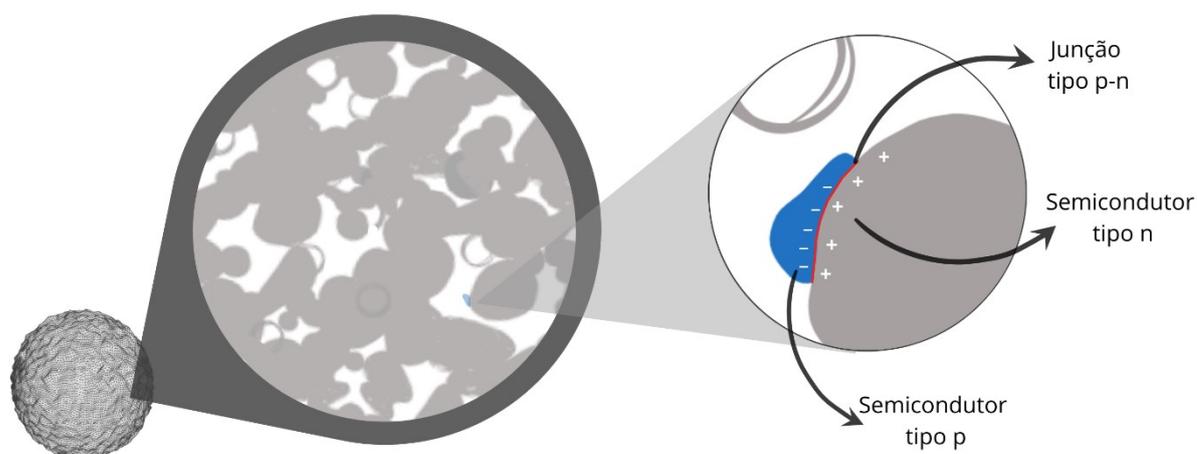


Ilustração feita pela autora, com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020

Em alguns casos, ainda, a modificação pode aumentar ou diminuir a redutibilidade de algumas espécies, já que a capacidade de redução pode variar de acordo com o ambiente químico a que a espécie está submetida [67]. Isso pode influenciar a capacidade fotocatalítica do material.

Através de modificações químicas também é possível alterar o valor do *bandgap* do material. Algumas impurezas podem ser incorporadas aos semicondutores em quantidades ínfimas, porém, elas desempenham um papel muito diferente do acoplamento entre semicondutores. Essas impurezas, geralmente, formam, por si só, uma quantidade negligenciável de portadores de carga. Em vez disso, elas ainda podem agir como catalisadores para a recombinação entre elétrons e lacunas [66]. Isso ocorre porque elas quebram a periodicidade do material, permitindo a existência de estados localizados (cuja função de onda diminui com a distância). Esses níveis de energia aparecem entre bandas (Figura 2.7), ou seja, nos *gaps* de energia, o que aumenta a probabilidade de recombinação do par e^-/h^+ , uma vez que, para o elétron na banda de condução cair em um estado vazio na banda de valência, uma quantidade de energia igual ao *gap* deve ser dissipada, então a recombinação é mais provável se essa energia pode ser dissipada em frações menores.

Figura 2.7 – Estados deslocalizados entre as bandas de valência (BV) e condução (BC) devido a inserção de heteroátomos, ou vacâncias de oxigênio.

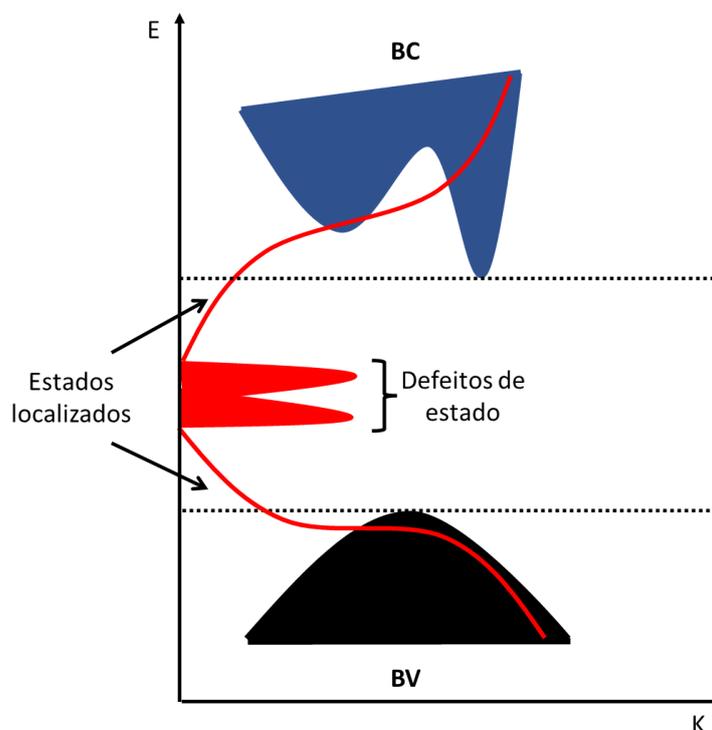


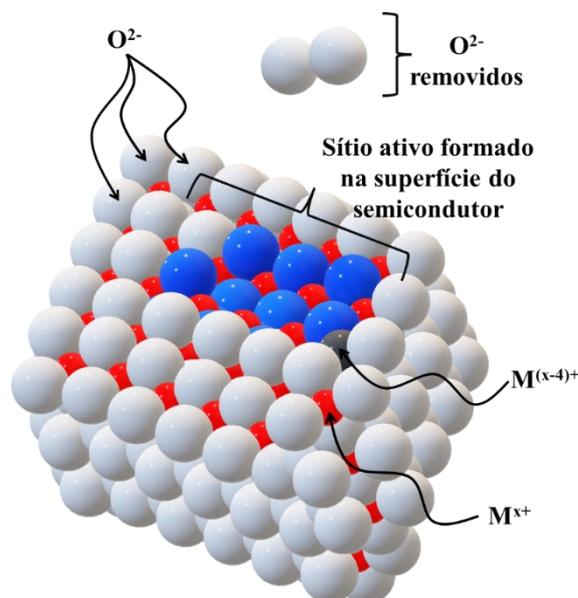
Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018.

Uma consequência importante da presença desses estados localizados entre os *gaps* de energia proibida é que a impureza pode agir como doadora ou aceptora de elétrons (ou lacunas), dependendo se esses estados localizados estão ocupados ou não. Então, embora a taxa de recombinação dos portadores de carga seja aumentada, o que constitui uma desvantagem para a fotocatalise, em específico, ocorre também a diminuição do *bandgap* do material, que facilita a promoção de elétrons da banda de valência à banda de condução. Assim, é possível a utilização de uma fonte de excitação de mais baixa energia, como as energias correspondentes à região visível do espectro eletromagnético, por exemplo, constituindo uma enorme vantagem aos processos fotocatalíticos. Em particular, se a função de onda localizada contém contribuições substanciais na região do espaço k onde a outra banda tem seu extremo, a recombinação entre o nível localizado e a outra banda torna-se muito mais eficiente [66]. Com isso, a luz absorvida pode possuir um comprimento de onda correspondente a uma energia ligeiramente menor do que o *gap*. Isso pode ser usado para converter um semiconductor de *gap* indireto para um material de *gap* direto, por exemplo.

A adição de dopantes aos semicondutores é um processo que implica no aumento da entropia do sistema, resultando no rompimento da rede cristalina. Nesse caso, a formação de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, é termodinamicamente favorecida, visando a conservação de cargas. Por exemplo, em uma estrutura formada por metais no estado de oxidação “ $x+$ ”, a incorporação de um dopante “ $(x-4)+$ ” conduz à formação de duas vacâncias (saída de O_2) para cada átomo dopante adicionado (Figura 2.8). Contudo, é importante ressaltar que a formação de vacâncias em óxidos complexos dopados é influenciada pelo tamanho do dopante e pelas interações de Coulomb, que são regidas pelo estado de oxidação do metal dopante e sua polarizabilidade [68].

Além da presença de defeitos superficiais de oxigênio, vacâncias sub-superficiais ou mais internas também podem ser geradas, localizando-se abaixo da camada superficial de 5 – 10 nm. As duas últimas são incapazes de interagir diretamente com os substratos [69,70]. A formação excessiva desses defeitos estruturais internos pode resultar no bloqueio dos canais de elétrons e na desativação da superfície do catalisador. Isso ocorre devido ao aprisionamento dos elétrons das vacâncias, pelas próprias vacâncias de oxigênio, por meio da interação de Coulomb com íons metálicos adjacentes, retardando a passagem de elétrons aos substratos e reduzindo significativamente a atividade do catalisador [71,72]. Estudos indicam que metais carregados na superfície do semiconductor desempenham um papel crucial na deslocalização de cargas, sendo que os metais intensamente adotados são geralmente metais de transição [72–76].

Figura 2.8 – Ilustração da formação de vacâncias de oxigênio na superfície de um óxido semiconductor, formando um sítio ativo.



Adaptado de: Pinto *et al.*, 2019.

Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018.

A formação de vacâncias de oxigênio em semicondutores é termodinamicamente favorecida em condições de altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio [70,77–79]. A dependência desse processo em relação a diversos fatores, como a natureza intrínseca do óxido analisado, sua pureza, análise de superfície, condições de síntese e dopagem, destaca a complexidade do fenômeno. Defeitos podem ser observados em temperaturas ambiente, especialmente quando há um elevado grau de "impurezas" favorecendo sua formação [68]. Em geral, a formação de vacâncias é termodinamicamente mais favorecida na superfície do que no interior do material, devido ao maior potencial interatômico no interior da rede. Além disso, o favorecimento da formação de defeitos é observado quando o número de coordenação da superfície exposta é menor do que dentro da rede [70,80].

Outra possibilidade de modificação química de semicondutores é seu acoplamento com moléculas coloridas, o que é chamado de fotossensibilização, ou mecanismo de ativação fotossensibilizado. Esta modificação permite que o material seja fotoativado indiretamente, pela ativação do centro de cor (Figura 2.9).

A excitação de uma molécula colorida fotossensibilizadora (S), por exemplo, pela absorção da energia de um fóton, pode promover um elétron do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO).

Esse intervalo entre as bandas HOMO e LUMO de uma molécula é análogo ao *gap* de um semiconductor. Esse intervalo de banda define o espectro de absorção óptica da molécula e o nível de energia absoluta do estado excitado de S (aproximadamente a energia do LUMO) pode determinar a energia dos processos de relaxamento permitidos da molécula excitada [81].

Figura 2.9 – Desenho esquemático da ativação do material semiconductor por uma molécula fotossensibilizadora.

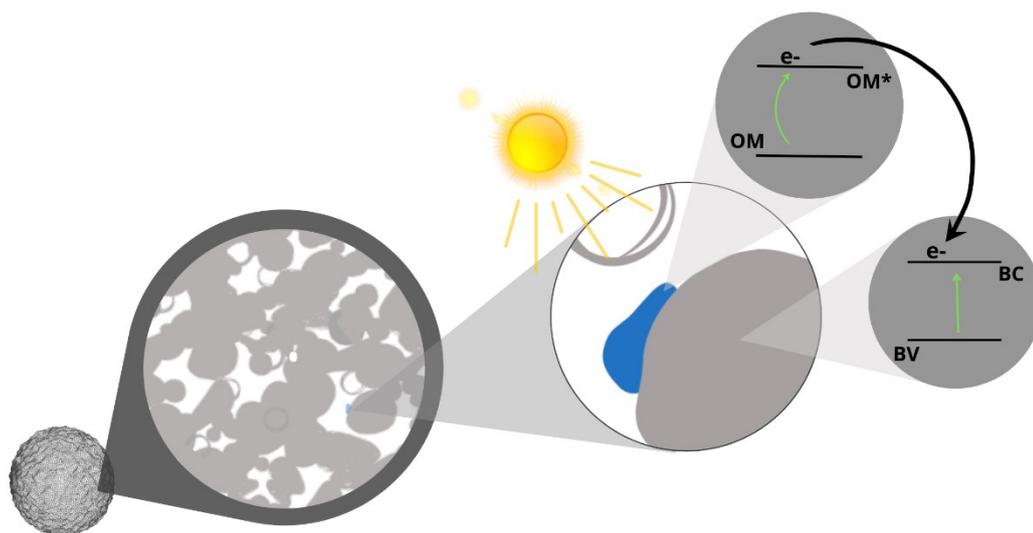


Ilustração feita pela autora, com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020

Uma condição primordial para que ocorra o processo de fotossensibilização de um semiconductor é que o orbital molecular do estado excitado da molécula S possua energia maior que a borda da faixa de condução desse material. Isso torna possível que o relaxamento do estado excitado seja na forma de emissão de um elétron da molécula S (tornando-a mais oxidada e positivamente carregada) para a banda de condução do semiconductor. Esse seria um tipo de ativação indireta do fotocatalisador [46,47,61,64,82–84]. Uma molécula fotossensibilizadora no estado excitado (S^*) é mais facilmente reduzida ou oxidada, devido à energia de excitação (ΔE^*) armazenada nela [81,85].

Outra condição que deve ser atendida nesse tipo de processo é que a transição do elétron da molécula corante ao semiconductor deve ocorrer numa escala de tempo menor do que a da recombinação direta do estado excitado ao estado fundamental do fotossensibilizador. No entanto, muitos estudos sobre células solares fotossensibilizadas mostram que a emissão do elétron, para grande maioria dos fotossensibilizadores normalmente utilizados, ocorre cerca de femto a picossegundos após a excitação, enquanto o tempo de decaimento dessas moléculas está na ordem de nanossegundos, ou mais [12,81,85–87]. Assim, esse não costuma ser um fator limitante para o uso desse tipo de sistema.

Um dos fatores que, de fato, atrapalham o rendimento do sistema é a competição pela redução entre o composto alvo e a molécula de corante oxidada. O trânsito dos elétrons e lacunas até a superfície do sólido é relativamente lento e a molécula S^* está na interface com o fotocatalisador. Caso o tempo de regeneração da molécula excitada (geralmente na ordem de microssegundos) seja maior que o tempo necessário para o elétron percorrer o interior do sólido e alcançar essa interface, haverá a recombinação entre e^- e S^* e, conseqüentemente, menor atividade fotocatalítica do material [81,86,87].

Assim, vemos que todas essas modificações químicas visam, ou diminuir a taxa de recombinação dos portadores de carga produzidos na ativação do material, ou aumentar a capacidade de captação de luz para comprimentos de onda mais longos, para que se possa usar a energia solar como fonte excitadora e gerar mais elétrons e lacunas disponíveis para reações redox. Prevê-se que o *bandgap* adequado de um semicondutor para alta eficiência na captação de luz solar seja, aproximadamente, 2,0 eV [88].

No intuito de produzir catalisadores mais eficientes para reações específicas, descobriu-se que a mudança na estrutura dos materiais leva, geralmente, a uma mudança em suas propriedades físico-químicas. Assim, os materiais mesoporos (cujos poros possuem tamanhos de 2 a 50 nm) ganharam destaque por permitirem, em sua rota de síntese, modificar a cristalinidade dos materiais sem comprometer tanto sua área superficial, quando comparados aos materiais micro e não porosos [65,89,90].

A síntese desse tipo de material foi inicialmente descoberta em 1968, quando, durante uma síntese de sílica, produziu-se uma “sílica de baixa densidade” [91]. Com o avanço das técnicas físico-químicas de análise, no fim da década de 80, o estudo das propriedades desses materiais passou a ter mais atenção em diversas áreas, principalmente na física, química, biologia e medicina. Isso porque uma das limitações das reações catalíticas envolvendo moléculas volumosas é, geralmente, o tamanho dos poros dos catalisadores, que não permitem difusão e adsorção de tais moléculas no seu interior, acabando com a vantagem desses materiais em relação aos não porosos, e impede que a catálise seja eficiente e seletiva [90].

No que diz respeito à modelagem dos mesoporos, dois tipos são os mais utilizados: (i) a modelagem rígida (*hard-templating method* ou *nanocasting*). *Nanocasting* é fazer uso de um molde rígido com estruturas porosas definidas na escala de nanômetros, onde os materiais alvo, ou seus precursores, são adicionados para preencher o poro do molde, e, após a formação dos materiais alvo, o molde é removido e (ii) a modelagem suave (*soft-templating method*), onde, geralmente, usa-se um surfactante orgânico e/ou copolímero de bloco para a formação de

nanoestruturas não-rígidas (micelas), formadas por forças de interação intermolecular, como molde. Em seguida, o precursor do material alvo é adicionado e se deposita na superfície, ou, em alguns casos, também no interior dessas micelas para formar mesoestruturas. O material alvo mesoporoso é obtido após a remoção do molde através de calcinação [92–94].

O desafio sintético da modelagem rígida é preencher completamente os poros do molde, pois, em nanoescala, a transferência de massa é lenta [93,95]. É comum que os materiais apresentem apenas poucas partes contendo a réplica dos mesoporos gerados pelo molde. Uma desvantagem é que o tamanho dos poros resultantes, determinado pela espessura da estrutura do molde, é, geralmente, pequeno e menos ajustável. Ademais, o método de *nanocasting* é de alto custo e demorado [93,95,96]. Já no caso da modelagem suave, o desafio do método é liberar o material mesoporoso removendo o surfactante, pois a calcinação pode interromper uma parte da cristalização e romper a estrutura mesoporosa. Além disso, o tratamento térmico para a remoção do molde deve ser cuidadosa, pois os polímeros usados podem ser apenas parcialmente oxidados, levando, também, ao colapso da estrutura mesoporosa [93].

De modo a aumentar a estabilidade do molde polimérico da rota suave, foi desenvolvida, nos últimos anos, uma terceira rota, chamada de modelagem coloidal (*colloidal-templating method*). Para aumentar a estabilidade térmica dos moldes poliméricos, componentes inorgânicos, incluindo nanopartículas, ou até elementos diferentes de C e H, foram agregados aos polímeros. Os compostos inorgânicos têm uma estabilidade térmica muito maior em comparação com polímeros orgânicos. Assim, os moldes coloidais (ou cristais coloidais) são compostos de um núcleo inorgânico atrelado à cauda do polímero molde. Esses compostos também formarão micelas, que serão responsáveis pela mesoestrutura, já que possuem uma rede muito frágil, o que permite que sejam redispersos em alguns solventes [97–99]. Enquanto a parte polimérica do cristal coloidal age coordenando-se com íons metálicos dos precursores para a modelagem da mesoestrutura (modelagem suave), o núcleo inorgânico serve como um molde rígido que confere estabilidade térmica para cristalizar a estrutura durante a calcinação e evitar seu colapso, mesmo em altas temperaturas [93]. Quando as partículas coloidais originais são termicamente removidas, o novo material possuirá a estrutura periódica de longo alcance característica dos cristais coloidais.

Uma das maiores vantagens dos materiais mesoporosos, em relação aos não porosos, como fotocatalisadores é sua menor taxa de recombinação dos portadores de carga, uma vez que as “distâncias” no interior do sólido que os portadores devem percorrer até atingir a superfície são menores. Também já foi reportado que o aumento da cristalinidade leva a uma

menor taxa de recombinação, pelo fato de que imperfeições no sólido podem agir como “prisões” de cargas e centros de recombinação [100]. O uso de temperaturas maiores para provocar a cristalização desse tipo de materiais não afeta enormemente a área superficial específica do material, o que constitui uma grande vantagem na fotocatalise. Ainda, os mesoporos ajudam a aumentar a eficiência da transferência de massa nos materiais, o que aumenta a atividade catalítica [59,90,101].

No entanto, uma grande limitação na produção em grande escala desses materiais é o alto custo dos reagentes de partida [91]. Esses materiais também possuem baixa possibilidade de controle das características dos sítios ativos [59], baixa estabilidade térmica e hidrotérmica e fácil modificação da estrutura local dos sítios ativos [90]. Além disso, a maioria dos materiais mesoporosos possuem, predominantemente, domínios amorfos em sua estrutura.

Apesar disso, a eficiência quântica dos fotocatalisadores atuais, quando usa-se a luz solar como fonte de excitação, não é, ainda, muito alta [88]. Infelizmente, a conversão de energia solar em energia química ainda está aquém do requisito para algumas aplicações reais [102–104].

Atualmente, diversos semicondutores são sintetizados e aplicados no processo fotocatalítico. Por exemplo, diversos materiais, incluindo óxidos metálicos, sulfetos metálicos, nitretos metálicos, fosfetos metálicos e compostos não metálicos, como o nitreto de carbono, têm sido mencionados na literatura especializada em fotocatalise, abrangendo aplicações como degradação de poluentes, produção de hidrogênio e síntese química, entre outras. Nessas investigações, os cientistas estão dedicados a desenvolver fotocatalisadores que sejam não tóxicos, sustentáveis ambientalmente, acessíveis economicamente e eficientes, de modo a possibilitar reações em condições suaves e a produção em larga escala de produtos desejados [105].

2.4. Aplicações e mercado da fotocatalise

A fotocatalise heterogênea tem sido estudada há muitos anos, principalmente para aplicações em descontaminação ambiental e produção de energia limpa. Nas últimas três décadas, o número de possíveis aplicações baseadas na fotocatalise aumentou acentuadamente. Embora os materiais baseados em TiO_2 sejam os mais estudados para aplicações fotocatalíticas, outros sistemas complexos de óxidos têm sido cada vez mais explorados como materiais fotocatalíticos [38,106–108].

A fotocatalise, atualmente, já apresenta diversas aplicações promissoras na área ambiental. Algumas dessas aplicações incluem degradação de compostos orgânicos voláteis e descoloração de corantes industriais para o tratamento de água [109–111], ação antimicrobiana e germicida [112,113], fixação de nitrogênio na agricultura [114] e remoção de poluentes atmosféricos como as espécies NO_x e SO_x [115,116]. O sucesso nesses processos tem impulsionado o desenvolvimento de uma variedade de materiais cada vez mais específicos e eficientes para determinadas aplicações. O uso da fotocatalise na produção de energia limpa ainda é um campo de pesquisa relativamente recente e desafiador. Esse processo tem sido de particular interesse para a produção de H_2 através da quebra da água, utilizando energia solar [117]. Outra aplicação que chama muito a atenção é a fotorredução do CO_2 em hidrocarbonetos (combustíveis), pois é uma solução para a redução das emissões desse poluente. No entanto, essa é uma reação muito mais complexa que a quebra da água [118,119].

Segundo dados do *Research and Market*, a maior empresa de pesquisa de mercado do mundo, o mercado global de fotocatalise atingiu um valor de US\$ 2,16 bilhões em 2021. As projeções apontam para o crescimento de US\$ 3,61 bilhões até 2027, com uma taxa de crescimento de 8,9% durante o período 2022 – 2027 [120]. Tendo em mente as incertezas provocadas pela pandemia de COVID-19, é necessário avaliar continuamente sua influência, direta e indireta, nos próximos anos.

3. FOTOCATALISADORES A BASE DE ÓXIDO DE NIÓBIO(V)

3.1. Contextualização histórica do nióbio

O nióbio foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett, através da análise de uma amostra de um mineral preto extraído das margens do rio Columbia, enviado para o Museu Britânico pelos Estados Unidos. O novo elemento foi chamado de “columbium”, de símbolo “Cb”, em homenagem ao seu país de origem – uma vez que os Estados Unidos eram chamados de Columbia. Um ano mais tarde o sueco Andres Ekeberg descobriu o elemento tântalo (Ta), considerado o “gêmeo químico” do nióbio, cujo nome foi dado em homenagem ao rei Tântalo, da mitologia grega.

Em 1844, o químico alemão Heinrich Rose acreditou ter descoberto um novo elemento analisando amostras do mineral tantalita e a ele deu o nome de “niobium”, inspirado por Níobe, a filha do rei Tântalo. Em 1950, o comitê de nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) determinou o nome oficial do elemento 41 como sendo Nióbio [121]. O nióbio (Nb) é um elemento químico de número atômico 41 e massa atômica 92,9 u. Da série dos metais de transição, pertence ao grupo 5 da tabela periódica.

A abundância de nióbio na Terra é de 20 ppm [122]. Durante mais de um século, nem o nióbio nem o tântalo tinham aplicações industriais conhecidas (Figura 3.1). Os metais ferro, chumbo e cobre dominavam o cenário industrial da época. Em 1866, o químico suíço J.C. Galissard de Marignac conseguiu separar os “gêmeos químicos” por um processo industrial que ficou conhecido como processo de Marignac, que se baseia na solubilidade de determinados compostos contendo esses metais. Em 1905, o cientista alemão Von Bolton conseguiu produzir nióbio metálico de alta pureza e, dois anos depois, suas primeiras aplicações industriais foram descobertas.

Devido ao seu alto ponto de fusão, o nióbio metálico foi, primeiramente, testado em lâmpadas como filamento incandescente. Na década de 20 foram feitos os primeiros testes como elemento em ligas [121]. O nióbio não existe em uma forma metálica pura; ele é encontrado em misturas de metais em minerais [123]. Como até meados de 1950 o nióbio era considerado um subproduto da produção de tântalo pela mineração da columbita e tantalita, seu custo era elevado e o desenvolvimento de materiais a base desse elemento era escasso. Nessa década, porém, foram descobertas reservas de pirocloro (principal minério de extração de nióbio) em Oka (Canadá) e Araxá (Brasil). A produção de nióbio como produto primário levou a uma

diminuição nos custos desse produto e um crescimento nas pesquisas de materiais baseados nesse elemento.

Figura 3.1 – Ilustração representando a não aplicabilidade dos elementos nióbio e tântalo, no século XIX.



Adaptado de: *Extractive Metallurgy of Niobium*, CRC Press, Inc, 1993.
Ilustrado por Pedro Paulo Ribeiro Silva, 2021.

O nióbio pertence à classe dos metais com alta temperatura de fusão e, por ser o mais leve dos metais refratários, cerca de 90% da sua produção mundial é na forma de Fe-Nb na indústria de aço [124,125], sendo usado como elemento de liga (High Strength, Low Alloy – HSLA), melhorando a resistência à corrosão e ao choque, aumentando a ductilidade e a resistência à tração [122]. As propriedades únicas das HSLA são usadas na indústria aeroespacial (manufatura de turbinas e seus componentes) [122,126], na indústria automotiva, marinha (dutos e plataformas) e civil (pontes e prédios) [126]. O nióbio e seus óxidos exibem, ainda, atividade semicondutora, o que permite que seja usado em componentes eletrônicos, como capacitores [58,122,124,126]. Sua completa inércia a fluidos corporais torna ideal seu uso em áreas da medicina, como em implantes, por exemplo [122].

Os óxidos de nióbio podem ser utilizados na catálise como suportes de metais e óxidos metálicos [67,122,127], e como catalisadores heterogêneos em catálise ácida e de reações redox [67,122,127,128]. Quando em pequenas quantidades, podem aumentar a capacidade catalítica

de catalisadores como o TiO_2 , elevando sua vida útil e seletividade em relação aos substratos [122,127,129].

Embora os primeiros estudos de óxidos de nióbio tenham sido feitos por Brauer em 1941 [130], a química do nióbio, principalmente na área de catálise heterogênea, não é profundamente conhecida como a de outros metais mais comumente empregados na indústria [122,131]. Catalisadores baseados em nióbio se mostram efetivos em um grande número de reações de hidrogenação e desidrogenação, hidratação e desidratação, oxidação seletiva, fotoquímica e eletroquímica [131]. No entanto, seu alto custo e baixo volume relativo de pesquisas na área fazem com que esse material não seja implementado de maneira significativa fora da bancada.

O mercado mundial de nióbio se refere quase exclusivamente a produtos da mineração, sendo a exportação da liga Fe–Nb responsável por 90% de todo o comércio de nióbio. A perspectiva de crescimento do mercado do nióbio acompanha as tendências de crescimentos dos mercados de suas aplicações [132,133].

3.2. Materiais do sistema nióbio-oxigênio

Os óxidos de nióbio, em sua maioria, são considerados materiais semicondutores e isso confere a eles diversas propriedades interessantes e diferentes entre si, o que os torna um grupo muito versátil de materiais. Eles têm mostrado grande potencial em diversas aplicações tecnológicas, como capacitores eletrolíticos sólidos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, memristores, células solares sensibilizadas por corantes, fotocatalisadores heterogêneos, entre outras [67,122,124,126,127,134–136].

No sistema composto apenas por nióbio e oxigênio, o elemento de nióbio pode ser encontrado com estados de oxidação iguais a +2, +4 e +5. Em geral, esses estados de carga estão relacionados às fases do NbO , NbO_2 e Nb_2O_5 , respectivamente. No entanto, o sistema Nb–O é complexo pela presença de numerosos óxidos metaestáveis NbO_x (com x entre 0 e 1, ou entre 2 e 2,5), bem como pela existência de uma infinidade de modificações polimórficas de Nb_2O_5 difíceis de serem isoladas em uma só fase. O controle da fase, polimorfismo e estequiometria dos óxidos de nióbio permite a escolha de suas propriedades físico-químicas com finalidades específicas [136].

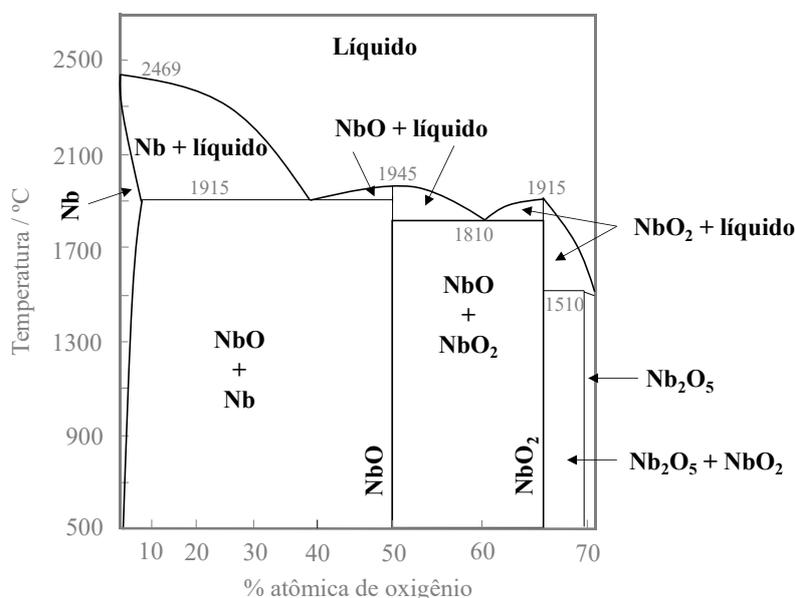
Embora os primeiros estudos sobre óxidos de nióbio sejam do início da década de 1940 e do final da década de 1960 [130,137–142], ainda não há um consenso na literatura, até os dias

atuais, sobre a nomenclatura das diferentes fases desses compostos, bem como uma explicação sólida de suas propriedades.

Bach (2009) mostra em sua tese de doutorado, defendida na Universidade de Karlsruhe, uma ampla revisão da literatura sobre sistemas de óxidos de nióbio. Ele ainda ressalta que muitas dúvidas sobre a síntese, estrutura e propriedades físicas dos óxidos de nióbio permanecem sem muitos esclarecimentos [143].

A Figura 3.2 mostra um diagrama de fases para o sistema nióbio-oxigênio, adaptado [136,143–145]. Nele, quatro fases termodinamicamente estáveis são apresentadas, com campos muito estreitos de sistema monofásico e praticamente nenhum desvio da estequiometria exata.

Figura 3.2 – Diagrama de fases do sistema nióbio-oxigênio.



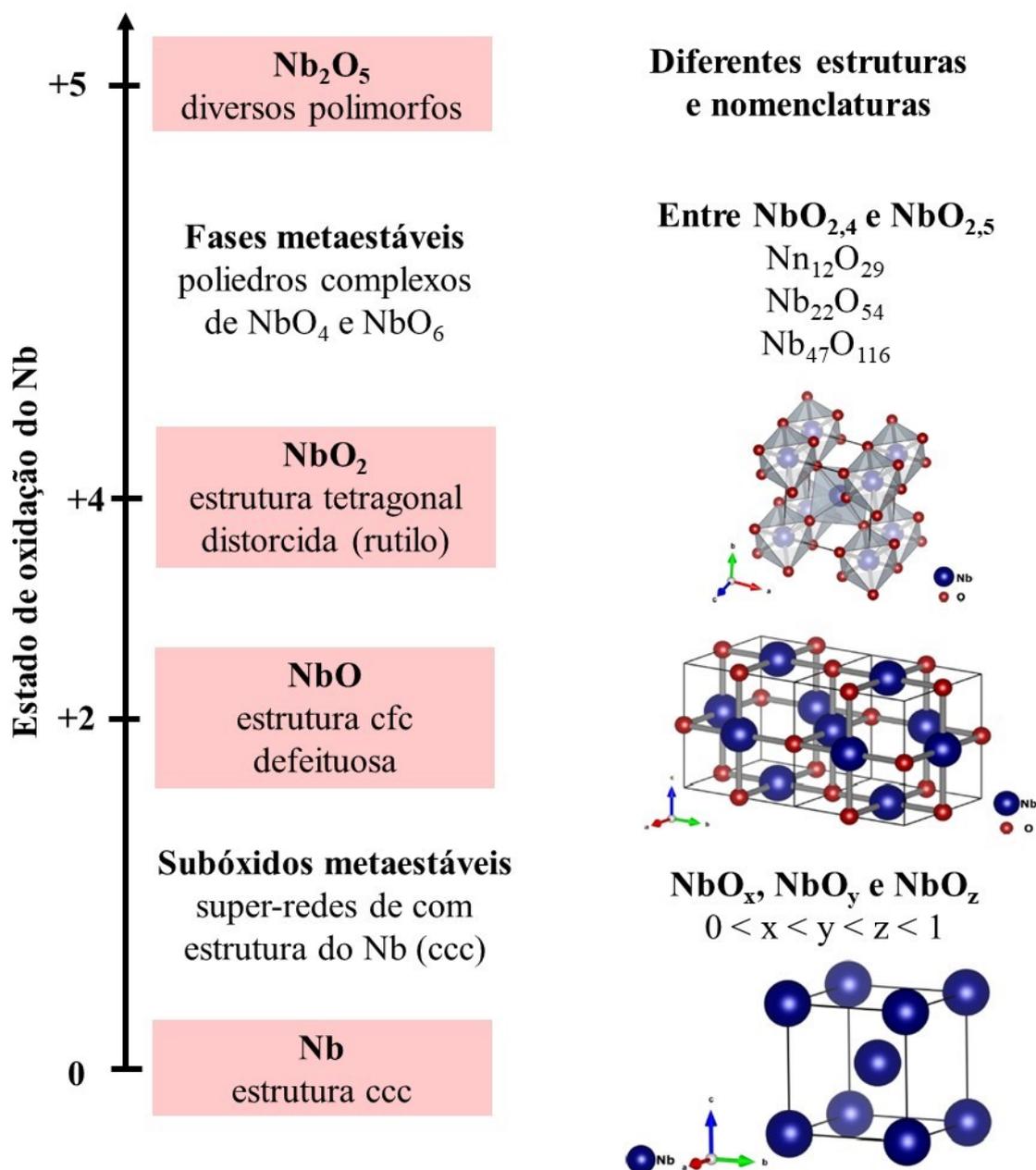
Adaptado de: Elliott, 1960; Chang e Phillips, 1969 e Massalski, 1990.

Diagrama construído pela autora com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

Portanto, é sensato concluir que esse diagrama de fases está incompleto, pois não descreve a formação de fases estáveis não estequiométricas, a temperatura ambiente, e a formação de diferentes polimorfos.

De maneira geral, podemos resumir os compostos de nióbio-oxigênio de acordo com o esquema mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Esquema das diferentes estequiometrias e fases do sistema nióbio-oxigênio.



Adaptado de: Bach, 2009 e Momma e Izumi, 2011.

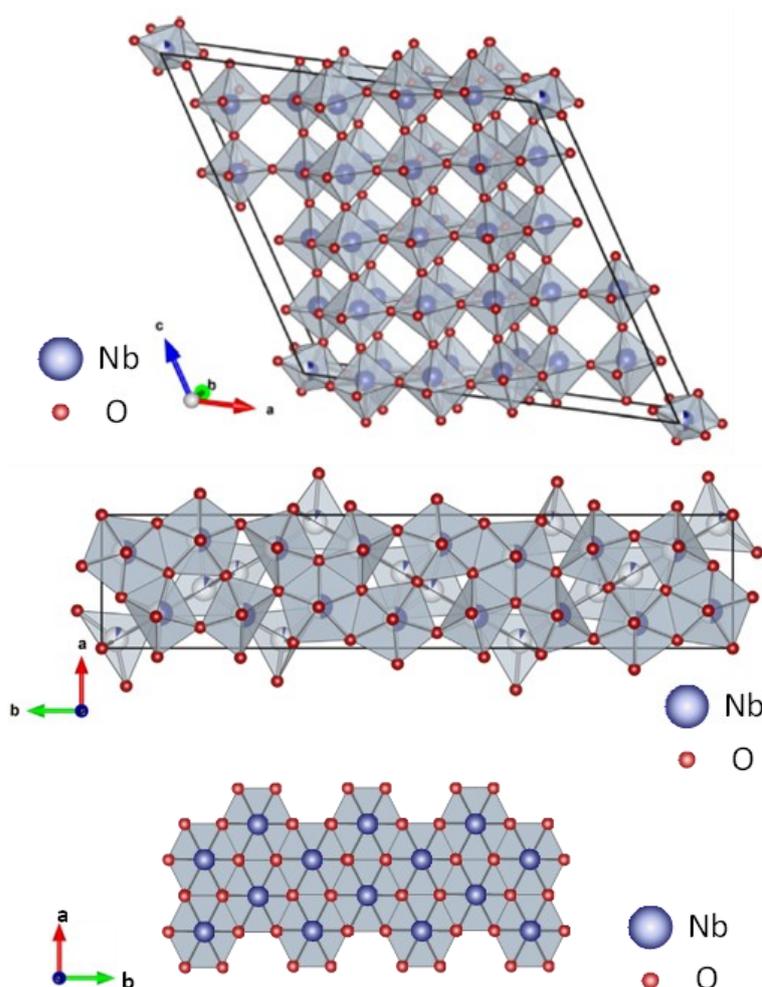
Gráfico esquemático construído pela autora com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), um óxido sólido tipicamente não tóxico [105], não possui uma nomenclatura padronizada para suas diferentes fases, principalmente pelo fato de que não há, ainda, um conhecimento bem estabelecido de todos os polimorfos [130,136,140]. A maioria dos autores segue a classificação sugerida por Brauer, em 1941, que leva em consideração a temperatura em que cada fase é formada. Assim, os polimorfos são nomeados como TT, T, M e H-Nb₂O₅, de acordo com as temperaturas muito baixa, baixa, média e alta (do alemão, Tief-Tief, Tief, Mittel e Hoch, respectivamente). A fase TT seria um polimorfo da fase

T cuja estabilização ocorre apenas pela presença de certas impurezas, como OH^- e Cl^- , ou vacâncias [130,136,146,147].

A estrutura de alguns dos polimorfos propostos por Brauer está representada na Figura 3.4. Em geral, as estruturas de óxido de nióbio(V) são baseadas em octaedros de NbO_6 , cujo grau de distorção depende do tipo de ligação entre eles. Eles podem compartilhar os vértices ou as bordas e, por causa disso, o número de possibilidades de combinações de ligações octaédricas que podem produzir a razão O/Nb de 2,5 é muito grande, motivo pelo qual podem existir tantas estruturas distintas de Nb_2O_5 .

Figura 3.4 – Estruturas cristalográficas da nióbia de acordo com a classificação de Brauer.



Adaptado de: Ikeya; Senna, 1988 e Momma; Izumi, 2011.

De cima para baixo: H-Nb₂O₅, T-Nb₂O₅ e TT-Nb₂O₅.

Estruturas construídas pela autora com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

A estrutura monoclinica da fase H é a mais estável entre todas e é composta por blocos 3×4 e 3×5 de octaedros NbO_6 conectados por compartilhamento de vértices; esses blocos são interconectados por compartilhamento de borda, com uma mudança de meia dimensão de célula

unitária ao longo do eixo c e um sítio tetraédrico parcialmente ocupado por um átomo de Nb por célula unitária. Apenas $1/28$ das unidades totais são tetraedros [139,147]. Compostos de óxido de nióbio contendo unidades tetraédricas de NbO_4 são extremamente raros porque a espécie Nb^{+5} é muito grande (raio cristalino igual a 62 pm) para se encaixar em um oxoânion tetraédrico [146,148,149].

A fase T é a mais estudada entre os polimorfos do Nb_2O_5 e a primeira a ser reportada por Brauer em 1941. É construída com a célula unitária ortorrômbica e formada por octaedros de NbO_6 e bipirâmides pentagonais de NbO_7 . A maioria dos compostos de óxido de nióbio contém, principalmente, unidades de NbO_6 octaédricas. No entanto, aparentemente, o Nb^{+5} também é muito pequeno para formar uma estrutura octaédrica regular e, ainda, os oxigênios nessa estrutura não obedecem à regra de valência eletrostática de Pauling. Consequentemente, os compostos de óxido de nióbio contêm predominantemente octaedros de NbO_6 com diferentes graus de distorção, principalmente com ligações Nb–O maiores ou menores, devido ao compartilhamento de vértice ou borda, respectivamente, entre os poliedros. Na fase T, os poliedros estão unidos por compartilhamento de borda ou vértice no plano a-b e apenas compartilhamento de vértice ao longo do eixo c [147,148,150].

Uma célula unitária da estrutura pseudo-hexagonal da fase TT contém apenas metade da fórmula equivalente, com um defeito constitucional de um átomo de oxigênio por unidade de célula [151]. Uma estrutura em cadeia de Nb–O–Nb–O é observada ao longo do eixo c. O plano a-b, assim como na fase T, pode ser formado por poliedros de NbO_6 e NbO_7 . Os octaedros são distorcidos devido, ou à deficiência de oxigênio, ou à substituição desse átomo por impurezas, como Cl^- ou OH^- [147,148,150]. É importante ressaltar que a estrutura TT é estabilizada por impurezas, portanto não possui uma representação estrutural única, uma vez que os tipos de impurezas ou a presença de vacâncias estão relacionadas à rota sintética do material.

Como essas mudanças estruturais ocorrem com a mudança na temperatura, materiais sintetizados abaixo da faixa de formação da estrutura TT (300 a 500°C) são considerados amorfos. Nowak e Ziolk (1999) e Bach *et al.* (2006) reportaram que as unidades estruturais do Nb_2O_5 amorfo são as mesmas da fase TT [122,152]. De acordo com Jehng e Wachs (1991), a estrutura amorfa possui octaedros distorcidos em diferentes extensões, podendo, ainda, apresentar células unitárias do tipo NbO_8 , além dos octaedros e bipirâmides pentagonais [67,148].

Ao longo das últimas décadas, o interesse na pesquisa sobre compostos de nióbio tem crescido significativamente, impulsionado pelo avanço das técnicas físico-químicas de análise que possibilitaram o estudo desses compostos em fase sólida [105]. Na área da catálise, por exemplo, os materiais a base de nióbio têm despertado bastante atenção devido às suas propriedades catalíticas únicas, destacando-se dos compostos correlatos na tabela periódica. Em particular, os óxidos de nióbio manifestam características que os tornam catalisadores bifuncionais eficazes, por exibirem forte capacidade oxidorrredutora e sítios ácidos de Lewis (LAS) e sítios ácidos de Brønsted (BAS) únicos [122,153].

A variedade de espécies de nióbio superficiais formadas é condicionada pela natureza e propriedades do material de suporte, pelos precursores de nióbio, pelo teor de nióbio e pelo método de síntese empregado. Os óxidos de nióbio hidratados foram relatados como sólidos ácidos de Brønsted muito fortes, contendo hidroxilas terminais e em ponte. Muitos deles contêm, ainda, sítios de ácido de Lewis, que surgem da exposição dos centros de Nb [154]. Os sítios ácidos de Lewis são identificados pela presença de um excesso de carga efetiva positiva; isso ocorre em sítios tetraedros de NbO_4 e em sítios octaédricos de superfície altamente distorcidos. Por outro lado, os sítios de Brønsted estão relacionados à presença de carga negativa efetiva em excesso em sítios NbO_6 octaédricos ligeiramente distorcidos, bem como os sítios NbO_7 e NbO_8 , quando presentes [60,67,148]. Compreendendo essa distinção, é possível controlar o desempenho catalítico desses materiais através da modulação do método de síntese, controlando a distribuição e quantidade relativa de poliedros estruturais.

A existência de LAS e BAS proporciona uma elevada resistência ácida a esses materiais, conferindo-lhes robustez frente ao vapor de água quando hidratados; isso os qualifica como catalisadores eficazes para reações de hidratação e desidratação [155,156]. Apesar da baixa condutividade eletrônica e redutibilidade limitada dos compostos de nióbio [67,157], sua alta temperatura de Tamman, de, aproximadamente, 620°C , viabiliza o emprego desses materiais em reações em fase líquida ou em altas temperaturas, sem liberação de espécies de Nb da superfície catalítica, proporcionando estabilidade estrutural e proteção contra lixiviação. Esta característica distingue os compostos de nióbio de outros catalisadores comumente utilizados [67], conferindo-lhes a força dos centros ativos em aplicabilidade em reações em fase líquida.

Concretamente, os óxidos de nióbio(V) têm mostrado destaque em reações fotocatalíticas, onde, dispersos em soluções ou misturas gasosas, promovem simultaneamente reações de oxidação e redução das espécies presentes quando ativados por uma fonte adequada de energia. As aplicações do Nb_2O_5 estendem-se à conversão fotocatalítica de resíduos

plásticos, ativação de hidrocarbonetos, fotorredução de CO₂, transformação seletiva de aminas e álcoois entre diversas outras [58,127,158–160]. Os estudos em questão indicam as propriedades atrativas do Nb₂O₅ e seu potencial significativo para aplicação prática.

3.3. Síntese dos materiais

Os materiais destinados à aplicação em reações fotocatalíticas necessitam apresentar propriedades diferenciadas, essenciais para o alto desempenho de fotocatalisadores. Para tanto, materiais com um *bandgap* apropriado, capazes de manifestar uma resposta robusta à luz, principalmente na região visível, por meio de uma atividade fotocatalítica elevada, não tóxicos e com alta estabilidade química e térmica emergem como candidatos excelentes para catalisar fotorreações [161–163]. Ainda mais desejáveis são os materiais constituídos por compostos abundantes na Terra, porosidade ajustável, síntese acessível e em conformidade com os princípios da química verde.

Já foi reportado que óxidos semicondutores "simples", ou seja, compostos constituídos exclusivamente por um tipo de metal e oxigênio, frequentemente exibem eficiência quântica reduzida, refletida em um desempenho fotocatalítico inferior, devido à elevada taxa de recombinação de portadores de carga fotogerados [161,164]. Diversos métodos foram investigados até o momento para mitigar essa problemática; a introdução de vacâncias de oxigênio (OVs), dopagem, fotossensibilização da superfície e formação de heterojunções em fotocatalisadores têm demonstrado ser estratégias eficazes para superar tal desafio e aprimorar a eficiência fotocatalítica [111,162,165–171].

O óxido de nióbio(V), modificado ou não, revela-se altamente promissor para aplicação em catálise heterogênea, sendo esse cenário ainda mais relevante no contexto brasileiro de produção desse composto. Assim, novas rotas de síntese, incorporando modificações químicas, caracterizações apropriadas e a compreensão de propriedades chave desses materiais, emergem como estratégias economicamente vitais para o país. No presente estudo, foram investigados óxidos de nióbio(V) e suas fases não estequiométricas, sintetizados através de diferentes rotas sintéticas e incorporando espécies para modificações estruturais e químicas.

A principal abordagem de síntese empregada teve como foco a produção de materiais contendo mesoporos; para isso, utilizou-se uma adaptação do método do sol-gel convencional, especificamente o processo conhecido como Automodelagem Induzida por Evaporação (*Evaporation-Induced Self-Assembly* - EISA) [65,172,173]. Essa escolha foi motivada pela

natureza das condições mais brandas da reação, em contraste com a rota hidrotérmica, frequentemente utilizada na produção de Nb_2O_5 , e que também foi empregada neste trabalho, a fim de analisar a influência da modificação estrutural nesse material. O método sol-gel convencional não foi adotado devido à inviabilidade financeira de adquirir o precursor metálico alcoóxido e o surfactante utilizado na modelagem.

Para a síntese, o sal de nióbio NbCl_5 , altamente reativo frente ao O_2 e H_2O , foi utilizado como precursor. Esse composto é capaz de originar óxidos porosos por aglomerar-se nos espaços formados pela junção das moléculas do surfactante em estruturas micelares, enquanto reage gradualmente com o oxigênio para formar Nb_2O_5 . O método EISA utiliza, comumente, polímeros plurônicos, como o copolímero tribloco PEO-PPO-PEO (Plurônico P-123[®], de fórmula molecular $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H})$ – Figura 3.5), como moldes, resultando em mesoporos com tamanhos da ordem de 15 nm ou menos, devido ao tamanho reduzido dos segmentos hidrofóbicos do PPO [173].

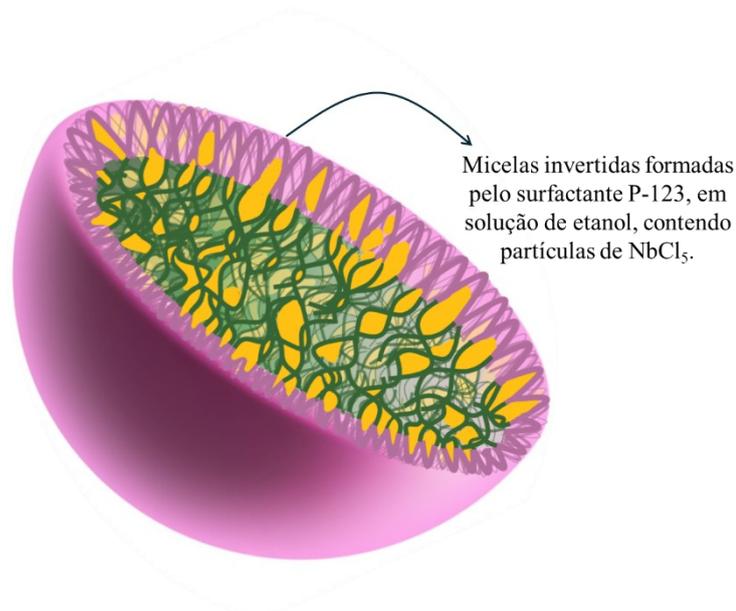
Figura 3.5 – Representação do copolímero tribloco PEO-PPO-PEO (Plurônico P-123[®]).



Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018.

A síntese utiliza etanol devido a sua capacidade de reduzir a taxa de hidrólise dos copolímeros plurônicos de bloco [94]. Em solventes orgânicos com alguma apolaridade, forma-se, preferencialmente, uma micela invertida, com a parte menos hidrofílica (PPO) voltada para o solvente. A estrutura micelar formada pelo Plurônico P-123[®] serve como um "nanorreator", onde os íons do metal precursor positivamente carregados ficam confinados, interagindo fortemente com os grupos PEO do surfactante não iônico, aceitando densidade eletrônica em seus orbitais *d* vazios [93]. A Figura 3.6 mostra um desenho esquemático desses "nanorreatores". O processo de aprisionamento do precursor da síntese resulta em aglomerados de nanopartículas que, após a retirada do surfactante, originam os poros entre as partículas [94].

Figura 3.6 – Ilustração dos “nanorreatores” formados pelas micelas do surfactante Plurônico P-123®.



Adaptado de: Poyraz *et al.*, 2013.

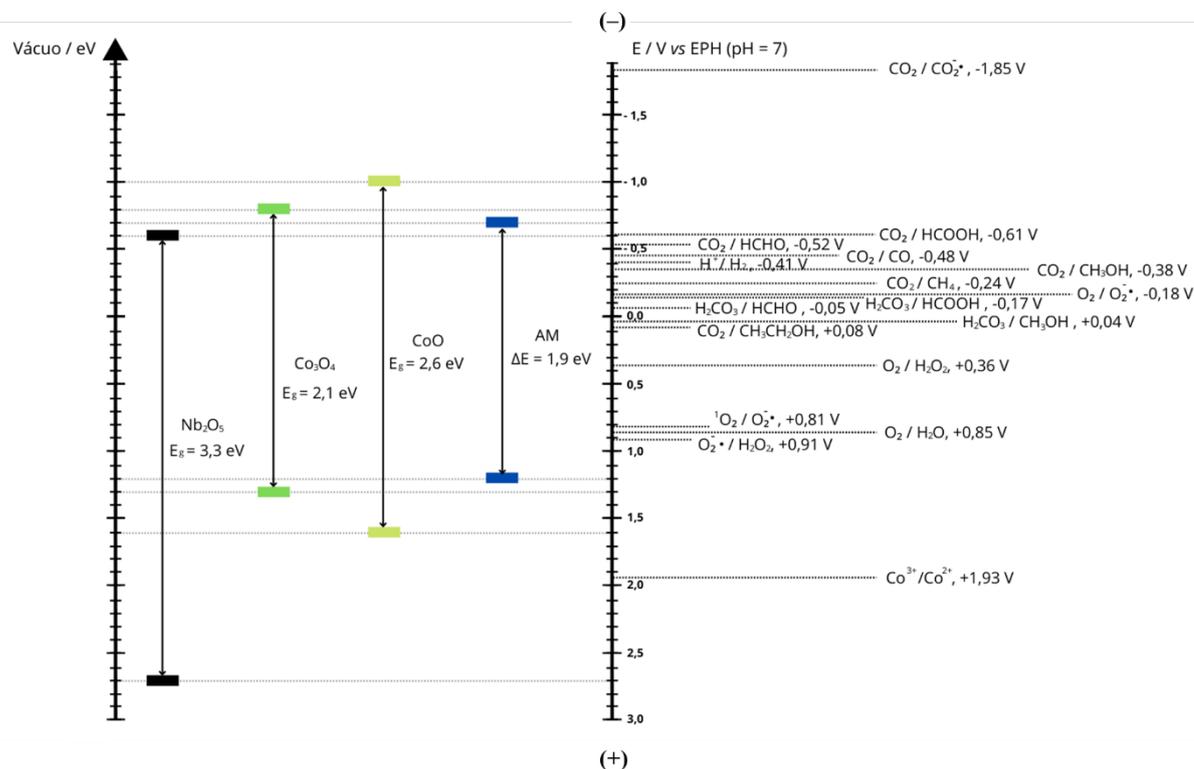
Desenho esquemático construído pela autora com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

Os óxidos de cobalto, CoO e Co₃O₄, são semicondutores não-tóxicos amplamente disponíveis na Terra, caracterizados por uma estreita faixa de energia de intervalo de banda ($E_g \approx 2,1$). São tradicionalmente classificados como semicondutores do tipo p e têm sido aplicados em diversas reações de interesse, destacando-se a redução fotocatalítica de CO₂ e a produção de H₂ [174–176].

A introdução de espécies de cobalto para modificação química foi concebida em dois contextos. Primeiramente, os óxidos de cobalto são semicondutores do tipo p, devido ao déficit metálico presente no sólido [177,178]. Por outro lado, o Nb₂O₅, no qual as frações não estequiométricas exibem um déficit de oxigênio, é um semicondutor do tipo n [179]. A criação de uma heterojunção entre esses óxidos, denominada junção p-n, pode reduzir a taxa de recombinação de portadores de carga.

Em segundo lugar, os óxidos de cobalto CoO e Co₃O₄ possuem forte absorção de luz em todo o espectro solar, portanto, as espécies de cobalto podem funcionar como dopantes, se incorporadas na estrutura do Nb₂O₅, devido à posição relativa de suas bandas de energia [178], conforme ilustrado na Figura 3.7. Essa incorporação é viável devido aos tamanhos comparativamente semelhantes entre os íon Nb⁵⁺, Co²⁺ e Co³⁺, em determinadas coordenações [149,180,181]. Além disso, essa modificação pode resultar na formação de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, elevando, assim, a atividade do fotocatalisador.

Figura 3.7 – Posição relativa das energias de borda das bandas de valência (BV) e condução (BC) de alguns semicondutores e de alguns pares redox em meio neutro.



Adaptado de: Dejpasand *et al.*, 2020; Jia *et al.*, 2016; Johnson, 1982; Koppenol; Stanbury; Bounds, 2010; Ramakrishnan *et al.*, 2016; Sayama *et al.*, 2001; Steinmiller; Choi, 2009; Tahir; Amin, 2013; Zhang, W. *et al.*, 2017.

Gráfico construído pela autora com o auxílio do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

Para a fotossensibilização, optou-se pela molécula orgânica colorida azul de metileno (AM), dada sua disponibilidade e configuração energética favorável dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO para o processo de fotossensibilização do Nb₂O₅, conforme evidenciado no diagrama de potenciais da Figura 3.7 [182].

3.3.1. Nb₂O₅ nanoestruturado poroso (npNb^(V)O)

A rota sol-gel EISA foi usada para a síntese do material principal. Assim, 1,5 g do surfactante neutro Pluronic P-123[®] foram dissolvidos em 15 mL de etanol sob forte agitação por 90 min, a 30°C. 10 mmol de cloreto de nióbio (NbCl₅, gentilmente cedido pela CBMM) foi adicionado à solução sob forte agitação, por mais 120 min. O sol resultante foi colocado em estufa, a 45°C, durante 6 dias, para completa evaporação do solvente e estruturação do material. O gel obtido foi calcinado uma primeira vez a 350°C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, para retirada do surfactante, e uma segunda vez a 400°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹, para garantir a estrutura porosa. O material foi denominado

“npNb^(V)O”. Foram realizadas 15 sínteses, no total, com rendimento médio de 96%, e os produtos foram misturados e homogeneizados antes de sua caracterização e utilização como precursor em novas sínteses.

3.3.2. Bastões de Nb₂O₅ (nsNb^(V)O)

A rota hidrotérmica aqui utilizada foi adaptada da síntese de nanoesferas ocas de Nb₂O₅ [134]. Para isto, 500 mg de oxalato de nióbio e amônio (ANO, gentilmente cedido pela CBMM) e 7,8 mg de NaH₂PO₄·2H₂O foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada. A solução foi vertida em reator de Teflon de 50 mL, colocada em autoclave e aquecida por 48 h a 220°C. Após o tratamento hidrotérmico, os precipitados foram coletados por centrifugação, lavados várias vezes com água destilada e etanol absoluto e, finalmente, secos ao ar, a 50°C. Essa síntese deu origem a um material em formato de bastão. O material foi chamado de “nsNb^(V)O”. As duas sínteses realizadas tiveram rendimentos de, aproximadamente, 99% e os produtos também foram mesclados e homogeneizados antes do uso.

3.3.3. Modificação do npNb^(V)O com espécies de cobalto - ROTA 1: npNb^(V)OCoO

Na primeira rota foi usado o procedimento de impregnação por via úmida. A uma suspensão alcoólica de npNb^(V)O, previamente preparado, foi misturada uma solução de CoCl₂·6H₂O em etanol, de modo que a mistura final apresentasse 95% em mol de Nb⁵⁺ e 5% em mol de Co²⁺. Essa suspensão foi mantida sob agitação, a 30°C, até completa evaporação do solvente. O material obtido foi calcinado a 400°C, por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. A escolha da rota foi feita de modo a produzir aglomerados de óxidos de cobalto que sejam semicondutores do tipo p, como o CoO, por exemplo, de modo a produzir uma junção p-n entre os óxidos semicondutores formados. O material final é um sólido esverdeado (PANTONE® PMS 578 C) e foi identificado como “npNb^(V)OCoO”. Foram realizadas 4 sínteses, com rendimento médio de 99%. Os produtos foram misturados e homogeneizados para posterior caracterização.

3.3.4. Modificação do npNb^(V)O com espécies de cobalto - ROTA 2: npCoNb^(V)O

A segunda rota seguiu o mesmo procedimento da síntese de npNb^(V)O através do método EISA, porém adicionando-se 0,5 mmol de CoCl₂·6H₂O junto a 9,5 mmol de NbCl₅, ao invés do precursor de nióbio sozinho. O restante do procedimento seguiu como descrito no item 3.3.1. Foram realizadas 5 sínteses com rendimento médio em torno de 95%. O sólido final possui

coloração amarelo-esverdeada (PANTONE® PMS 5797 C) e está nomeado como “npCoNb^(V)O”. A escolha da rota visou a inserção de espécies de Co na estrutura do semicondutor, para uma possível dopagem.

3.3.5. Fotossensibilização com molécula colorida azul de metileno: npNb^(V)OAM

O material poroso previamente sintetizado (npNb^(V)O) também foi usado como precursor para a síntese de um material fotoativado por luz visível através de fotossensibilização. Esse material foi colocado em contato com uma solução aquosa de 1000 ppm do corante azul de metileno, molécula escolhida como fotossensibilizador, durante 3 h. A suspensão final foi centrifugada, o sobrenadante foi descartado e o produto foi seco em estufa, a 60°C; sua coloração é um azul escuro (PANTONE® PMS 541 C), identificado como “npNb^(V)OAM”. O rendimento médio das 4 sínteses também foi em torno de 99%.

3.4. Caracterização dos materiais

3.4.1. Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction* – XRD)

Os padrões de difração de raios X dos sólidos após a calcinação foram obtidos na infraestrutura do Departamento de Química da UFMG, em um difratômetro Shimadzu, modelo DRX – 7000 *X-Ray Diffractometer* com tubo Cu K α (1,5406 Å), 30 kV, 30 mA, em um intervalo de 2θ entre 10 e 70°, velocidade de 2° min⁻¹, com espaço de 0,05° e constante de tempo 1,5 s por incremento, equipado com óptica policapilar de foco paralelo e monocromador de grafite. As fases presentes nos materiais sintetizados foram identificadas utilizando-se o *software Crystallographica* e os Arquivos de Padrões de Difração (*Pattern Diffraction Files*, PDF).

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons (*Transmission Electron Microscopy / Electron Energy-Loss Spectroscopy* – TEM / EELS)

As imagens e estudo morfológico dos tamanhos de partículas e poros foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, em um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI – 200 kV. O estudo dos elementos contidos nos materiais bem como seu ambiente químico foi realizado no detector para espectroscopia por perda de energia de elétrons, com resolução de até 1 eV. Nessa técnica, analisa-se a distribuição de energia dos elétrons que

saem da amostra, produto da interação do feixe incidente com a estrutura interna do material. Esses elétrons podem ou não sofrer perda de energia, porém apenas os elétrons provenientes do espalhamento inelástico são analisados, nessa técnica. Esses eventos de perda de energia trazem informações valiosas sobre a composição química da amostra e estrutura eletrônica dos átomos, obtendo detalhes como estado de valência, espessura do material, resposta dielétrica, *gap* de energia, entre outros. As bordas de absorção dos elementos foram identificadas com o auxílio do *EELS Atlas* da Ahn and Krivanek (publicado pela ASU e Gatan Corporation e incluído no *software DigitalMicrograph* da Gatan).

3.4.3. Fisissorção de gás nitrogênio (Adsorção/dessorção de N₂)

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAM) do Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome) a -196°C, faixa de pressão relativa de 0,05 a 1,0 atm. Os dados obtidos foram analisados no *software* ASiQwin versão 5.21. As amostras sintetizadas por EISA foram previamente desgaseificadas a 200°C, por 12 horas, sob condições de vácuo. O material hidrotérmico passou por desgaseificação semelhante, porém a 100°C, já que não havia sido submetido a nenhum tratamento térmico posterior. A área superficial específica foi calculada pelo método BET (faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,3) e a distribuição de tamanho de poros, para os materiais com características mesoporosas, pelo método BJH [89,188], usando a curva de adsorção. Para calcular as áreas externa e de microporos específicas e o volume de microporos foi utilizado o método t-plot (faixa de pressão relativa 0,05 a 0,2) [189].

3.4.4. Fluorescência de raios X (*X-Ray Fluorescence* – XRF)

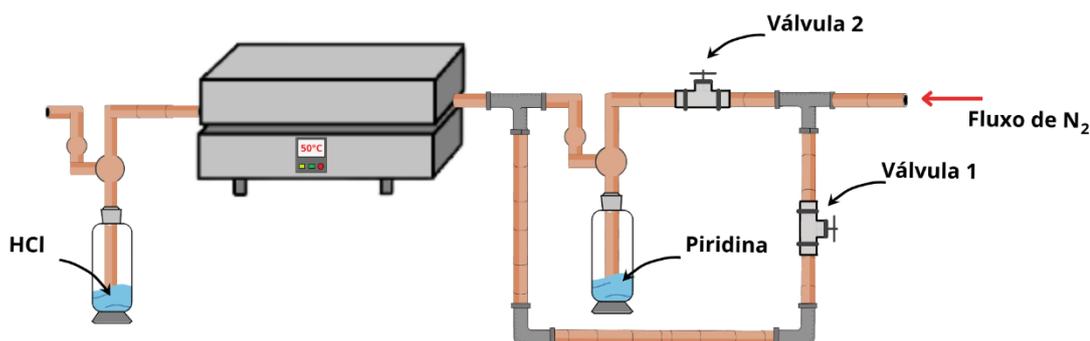
As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Ciências do Solo (DCS/UFLA). As amostras foram homogeneizadas em peneira de nylon de 50 µm de abertura. Em seguida, foram pesados 50 mg de cada material e colocados em tubos Falcon de 15 mL de capacidade. Para o preparo da suspensão das amostras, em cada tubo, foram também adicionados 2,5 mL de solução de Triton X-100 (Sigma-Aldrich) a 5% V/V e 0,5 mL de padrão interno de solução de Gálio (Sigma-Aldrich) a 1000 mg L⁻¹. Após isso, cada tubo Falcon foi fechado e agitado em agitador tipo vórtex até completa dispersão das amostras. Em seguida, 10 µL de amostra foram pipetados em porta amostra de quartzo, os quais foram levados para a estufa até completa secagem a 70°C.

A determinação dos elementos foi feita em aparelho de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, S2 Picofox, da Bruker, durante 300 s por amostra. As análises foram realizadas em duplicata.

3.4.5. Adsorção de Piridina seguida por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*)

Para avaliação das características ácidas dos materiais sintetizados, foi usado o método de adsorção de piridina, seguida por espectroscopia no infravermelho. O aparato para o preparo das amostras consiste numa linha de N₂ gasoso bifurcada, onde a abertura da válvula 1 permite a passagem desse gás, enquanto a abertura da válvula 2 permite a passagem de N₂ gasoso saturado com piridina, presente no reservatório *trap*. As amostras foram alocadas dentro de um tubo de vidro e inseridas em um forno tubular (Figura 3.8).

Figura 3.8 – Esquema do aparato utilizado para adsorção de piridina nos sítios ácidos dos materiais sintetizados.



Desenhado pela autora com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

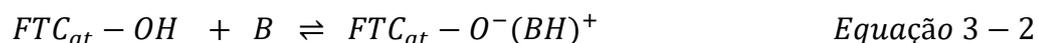
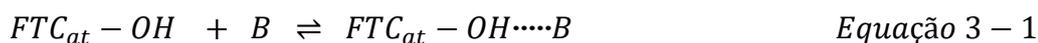
As amostras foram inicialmente aquecidas até 100°C, durante 1 h, sob fluxo de N₂ (aproximadamente 80 mL min⁻¹), para que suas superfícies fossem limpas. Em seguida, foi adicionado um fluxo de piridina durante 2 h, a 50°C, usando N₂ como gás de arraste (aproximadamente 80 mL min⁻¹) e, após esse procedimento, o fluxo de piridina foi interrompido e as amostras foram submetidas a uma nova elevação de temperatura, até 100°C, sob o mesmo fluxo de N₂, durante 1 h, para que a piridina em excesso fosse removida [190].

Após o preparo das amostras, análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier e acessório de refletância total atenuada (Perkin Elmer, modelo Frontier Single Range). Os espectros foram registrados entre 4000 e 550 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras. Essa análise foi realizada no

Laboratório de Espectrometria Atômica e Química Analítica e Ambiental (LEAQUAA), localizado no Departamento de Química da UFMG.

A adsorção de moléculas-sonda seguida por espectroscopia de infravermelho tem sido muito utilizada na obtenção de informações sobre a acidez de materiais. A partir dessas análises é possível a caracterização direta da acidez, através da análise dos espectros na região dos grupos hidroxila, e indireta, através do estudo da interação da molécula-sonda (por exemplo, a piridina) com os centros ácidos da amostra.

Existem, basicamente, duas maneiras de interação entre a molécula-sonda (B) e os sítios ácidos dos materiais. A primeira é a interação com os sítios de Brønsted, que são os centros hidroxilados do material. Caso esses sítios sejam pouco ácidos, a interação se dá por meio de ligações de hidrogênio (Equação 3 – 1), e, caso sejam fortes, ocorre a transferência do próton da hidroxila para a base (reação ácido-base de Brønsted-Lowry), como mostrado na Equação 3 – 2.



A segunda interação é entre os sítios apróticos (sítios de Lewis) e a molécula sonda, através do compartilhamento de elétrons, formando um aduto. O material age como um centro eletrofílico e a base é o nucleófilo (Equação 3 – 3):



* Não se usa a mais a simbologia \leftarrow , ou retrodoação, para representação de ligações coordenadas. Aqui, essa simbologia foi adotada apenas para maior clareza.

As moléculas-sonda mais utilizadas nesse tipo de estudos são as aminas/amônia, porém é possível usar outros compostos, menos básicos, com a mesma finalidade, como éteres, cetonas, aldeídos, alcenos, metanol, água e até monóxido de carbono [191]. A piridina é uma base mais fraca que a amônia quando em solução, porém essa tendência se inverte quando falamos de fases gasosas. Além disso, o íon formado após a protonação da piridina (íon piridínio – Figura 3.9) é mais estável termicamente que o íon amônio (NH_4^+) [192].

Figura 3.9 – Estrutura da molécula de piridina e os tipos de interações com cada sítio ácido.

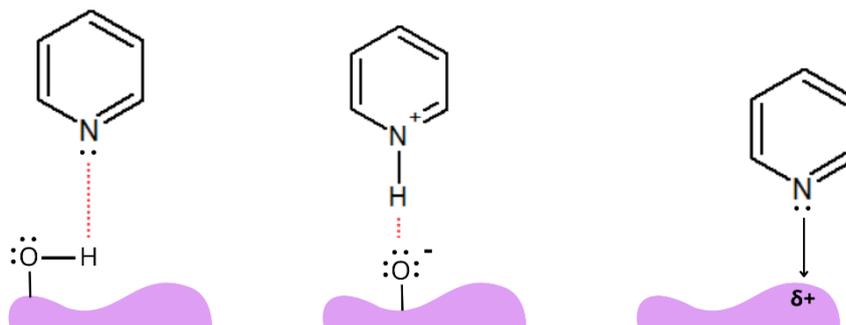


Ilustração feita pela autora com o uso do programa ACD/ChemSketch for Academic and Personal Use (ACD/Labs.com), 2015 e Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

Legenda da esquerda para a direita: interação do tipo ligação de H (Py...H); protonação pelos sítios ácidos de Brønsted (PyH⁺ - íon piridínio) e coordenação com sítios ácidos de Lewis (Py-L).

As interações entre a molécula-sonda e os sítios ácidos geram bandas específicas no espectro de infravermelho. No caso da piridina, suas interações geram quatro tipos de bandas específicas, listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Valores das bandas características do espectro na região do infravermelho referentes aos quatro modos de vibração da piridina ligada aos centros ácidos.

Tipo de interação	Número de onda* / cm ⁻¹
Py-L	1445
Py-L e PyH ⁺	1488
PyH ⁺	1540
Py-L	1610

*do Prado; Oliveira, 2017.

Py-L: piridina coordenada com sítios ácidos de Lewis; PyH⁺ (íon piridínio): piridina protonada pelos sítios ácidos de Brønsted.

Os modos de vibração comumente usados para quantificar os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted correspondem aos números de onda 1445 e 1540 cm⁻¹, respectivamente, podendo-se usar a área integrada dos dois sinais para a determinação da quantidade relativa desses centros nos materiais [190].

3.4.6. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. As análises foram realizadas em temperatura ambiente, em um espectrômetro triplo Horiba-Jobin Yvon, modelo T64000, equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. As amostras foram excitadas com a linha de 514,5 nm de um

laser de íon Ar/Kr, com 2mW de potência na amostra, focada com uma objetiva 50x. A faixa de análise foi de 15 a 1250 cm^{-1} .

3.4.7. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível por Refletância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy – DRS*)

As análises de refletância difusa para os cálculos das *bandgaps* dos fotocatalisadores foram feitas utilizando um espectrômetro UV-2550 (Shimadzu), com módulo para sólidos, presente no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química da UFMG. As medidas de refletância foram coletadas de 200 a 800 nm. As análises foram analisadas sem diluição das amostras, usando BaSO_4 como branco.

O *bandgap* óptico de materiais amorfos/policristalinos é um parâmetro bastante difícil de ser determinado, devido aos estados localizados que aparecem nesse tipo de material, de modo que a lacuna energética entre as bandas de valência e de condução não é bem definida [193]. Vários métodos representativos já foram relatados para interpretar a região de absorção relacionada às transições ópticas entre os estados estendidos nesse tipo de material [22,194] e, dentre eles, a metodologia de Kubelka-Munk é a mais usada como ponto de partida [195,196].

A derivação original da fórmula de Kubelka-Munk pressupõe que a luz refletida difusamente que viaja através de um meio pode ser dividida em dois componentes que se propagam de maneira contrária: (i) um fluxo de luz que viaja mais para o interior do meio (I_+) e (ii) outro que retorna em direção à superfície (I_-). Cada um desses componentes perde intensidade por dispersão e absorção e essas perdas foram representadas pelos coeficientes S e K , respectivamente; cada um também aumenta em intensidade através da dispersão de seu parceiro [197], o que levou Kubelka e Munk a sugerirem que a absorção e a dispersão são fenômenos de primeira ordem [193].

As aproximações feitas na formulação da função de Kubelka-Munk (F_{KM}) são conhecidas por serem as melhores em casos da baixa absorção. Em altas absorções, ela acaba falhando por não considerar a reflexão especular da superfície do meio e assumir que o coeficiente de dispersão é independente do comprimento de onda da luz incidente e da absorbância [198–200].

Myrick *et al.* (2014) provaram que a equação da F_{KM} descreve a reflexão total para o caso de excitação isotrópica e de detecção de um espalhamento isotrópico do meio refletido difusamente. O sistema testado consistia em um substrato revestido com um determinado

material de interesse, que foi iluminado com radiação monocromática difusa. Esse sistema deve ter uma geometria cilíndrica, com uma área plana “A” e uma espessura “L”, mas de modo que o efeito dos limites seja negligenciado [197]. A refletância difusa (R_d) – definida como a razão entre as intensidades da radiação refletida difusamente pela amostra e a radiação refletida difusamente por um padrão – depende de L e das propriedades de absorção e dispersão do meio. Ao considerar uma amostra com espessura semi-infinita ($L \rightarrow \infty$), R_d pode ser associada à função de Kubelka-Munk (F_{KM}) da maneira mostrada na Equação 3 – 4 [16,21,195,196]:

$$F_{KM} = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} = \frac{K}{S} \quad \text{Equação 3 – 4}$$

onde K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk. Essa equação fornece a definição matemática correta para isso [193,201].

É importante ressaltar que a Equação 3 – 4 descreve um caso específico do modelo de Kubelka-Munk, quando $L \rightarrow \infty$, o que corresponde fisicamente a um meio capaz de refletir a mesma quantidade de luz, independentemente do valor de reflexão do substrato. Escobedo-Morales *et al.* (2019) afirmam que, na prática, espessuras acima de 2 mm são suficientes para evitar qualquer contribuição do substrato [202].

Considera-se que a absorção (α) ocorre essencialmente no material e a dispersão (s) ocorrerá devido a sua falta de homogeneidade; em uma aproximação inicial, é possível considerar a dispersão independente da absorção. Os parâmetros “ α ” e “s” são propriedades ópticas intrínsecas dos materiais semicondutores (ou isolantes). Se o tamanho característico das partículas do semicondutor é muito menor do que o comprimento de onda do fóton, o coeficiente de dispersão (s) é proporcional à quarta potência da energia fóton:

$$s \propto h\nu^4 \quad \text{Equação 3 – 5}$$

caso conhecido como dispersão de Rayleigh. No caso oposto, a dependência é mais fraca:

$$s \propto h\nu^2 \quad \text{Equação 3 – 6}$$

A dependência espectral do coeficiente de absorção (α) é específica para o tipo de material investigado. Para os semicondutores, o principal mecanismo de absorção deve-se às transições entre bandas. Assim, podemos escrever a proporcionalidade de α como:

$$\alpha(E) \propto \frac{(E - E_g)^p}{E} \quad \text{Equação 3 – 7}$$

onde o expoente “ p ” depende da estrutura de bandas do material semiconductor e E_g é o valor do *bandgap* fundamental. Em particular, “ p ” assume valores iguais a 2 e 3 para transições indiretas permitida e proibida por dipolo, respectivamente, e $1/2$ e $3/2$ para transições diretas permitida e proibida, respectivamente [15,21,203–205].

Apesar dos parâmetros K e S não representarem diretamente as propriedades físicas dos materiais, Yang *et al.* (2004) concluíram que estas variáveis dependem, de certa forma, da absorção intrínseca “ α ” e do coeficiente de dispersão “ s ” do material (Equação 3 – 8) [206]. Mesmo sendo uma aproximação muito comum, não é exatamente correto interpretar a função F_{KM} como igual ao coeficiente de absorção [193,207].

$$\frac{K}{S} \propto \frac{\alpha}{s} \quad \text{Equação 3 – 8}$$

Uma vez medida a refletância difusa, é possível calcular os valores da F_{KM} através da Equação 3 – 4 e relacioná-los à Equação 3 – 8, considerando a dependência dos coeficientes de absorção e dispersão com a variação de energia, mostrada nas Equações 3 – 5 a 7:

$$F_{KM} \propto \frac{(E - E_g)^p / E}{E^q} \quad \text{Equação 3 – 9}$$

onde “ q ” é igual a 4 ou 2, como já descrito.

A partir disso, três modelos matemáticos principais foram formulados para a determinação do *bandgap*: o modelo de Tauc, o modelo de Cody e o modelo de Sokolov. Todos assumem a densidade dos estados do material como sendo responsável pela dependência espectral do coeficiente de absorção (α) [208,209].

Considerando bandas parabólicas e a independência dos elementos do dipolo e momento na matriz óptica em relação à energia do fóton na borda de absorção [210], Jan Tauc (1970) formulou uma equação para descrever a relação entre o coeficiente de absorção α e a energia E do fóton. Segundo Tauc, é viável decompor a borda de absorção de um semiconductor amorfo em três partes distintas [211]; em um determinado ponto, próximo a E_g , é possível aproximar o fator “ E^q ” como uma constante, uma vez que varia relativamente pouco em comparação com α em relação à energia do fóton. Com base nisso, a Equação 3 – 9 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$F_{KM}E = A_{Tauc}(E - E_g^{Tauc})^p \quad \text{Equação 3 – 10}$$

onde E_g^{Tauc} é o valor do *bandgap* de Tauc e A_{Tauc} é um coeficiente constante de Tauc independente da energia do fóton [15,21,211]. O fator de escala A_{Tauc} é comumente associado a diversos aspectos da estrutura da rede de semicondutores. Isso abrange informações sobre a correlação entre a desordem estrutural e as transições entre as bandas de valência e de condução, sendo frequentemente empregado para caracterizar a desordem composicional em materiais amorfos e policristalinos [212,213].

O método para calcular E_g^{Tauc} envolve a extrapolação da curva $(F_{KM} E)^{(1/p)}$ versus E para zero, utilizando um ajuste linear. O valor de " p " é assumido de acordo com o tipo de intervalo de energia do material, seja direto ou indireto. Na literatura, para o método de Tauc, o valor mais comumente utilizado para " p " é 2, indicando um *gap* indireto permitido por dipolo.

A matemática de Cody assume os elementos do dipolo na matriz óptica como independentes da energia do fóton, porém os elementos da matriz de transição interbanda são tomados como dependentes [210]. A Equação 3 – 9 se transforma em:

$$\frac{F_{KM}}{E} = A_{Cody}(E - E_g^{Cody})^p \quad \text{Equação 3 – 11}$$

O mesmo procedimento de extrapolação pode ser usado para calcular o E_g^{Cody} e o valor de p mais utilizado também é o correspondente ao *gap* indireto permitido.

No método de Sokolov, derivado do estudo das flutuações no *bandgap* do silício amorfo, propôs-se que o coeficiente de absorção tenha uma dependência cúbica dos parâmetros de energia [18]:

$$F_{KM}E = A_{Sokolov}(E - E_g^{Sokolov})^3 \quad \text{Equação 3 – 12}$$

Esse método tem matemática semelhante à de Tauc (usando $p = 3$, para transições indiretas proibidas) e, da mesma forma, obtém-se o $E_g^{Sokolov}$ através do ajuste linear e extrapolação da curva.

O conhecimento acerca da absorção óptica é extremamente fundamental para todas as aplicações de semicondutores amorfos/policristalinos usados em sistemas irradiados. No entanto, devido ao considerável alargamento das bandas de valência e condução, o *bandgap* não é uma propriedade livre de equívocos. Segundo estudos de Mullerova e Sutta (2017), não existe nenhuma regra geral para selecionar o método adequado a ser aplicado. Recomenda-se o uso do modelo que resulte em uma maior tendência linear, o que leva a uma menor incerteza na determinação do *bandgap* [18]. Como os métodos de Tauc, Cody e Sokolov podem levar a

valores de E_g consideravelmente diferentes, é imperativo explicitar por qual tratamento matemático o *bandgap* foi encontrado.

O modelo de Kubelka-Munk apresenta consideráveis limitações ao ser aplicado a materiais com defeitos estruturais, dopados ou com superfície modificada. Essas limitações decorrem da absorção significativa em estados entre as bordas, o que resulta em aproximações altamente imprecisas nos métodos matemáticos citados anteriormente. Nesses casos, ajustes nos cálculos são imprescindíveis para uma estimativa mais correta do *bandgap* do material.

O espectro de absorção ($\alpha(h\nu)$) de um sistema contendo um semicondutor e um componente modificador, como um corante orgânico, por exemplo, será as somas espectrais dos dois componentes, como exemplificado na Equação 3 – 13.

$$\alpha(h\nu) = a \alpha_{sc}(h\nu) + b \alpha_{MO}(h\nu) \quad \text{Equação 3 – 13}$$

onde a e b determinam as contribuições dos componentes (e dependem da concentração) e $\alpha_{sc}(h\nu)$ e $\alpha_{MO}(h\nu)$ são os coeficientes de absorção do semicondutor e do agente modificador. No entanto, quando semicondutor e agente modificador estão estruturalmente ligados, de forma que podem interagir entre si, o espectro resultante pode não ser uma simples soma dos espectros desses componentes. Portanto, os valores que seriam obtidos pela aplicação direta da matemática de Tauc, por exemplo, estariam incorretos.

Uma abordagem apropriada para calcular o bandgap em sistemas como esses envolve a separação dos componentes espectrais do espectro inicial; no entanto, essa tarefa pode ser bastante trabalhosa. Makula e colaboradores (2018) apresentaram um método de tratamento matemático baseado na correção da linha de base, que consiste em aplicar um ajuste linear para a inclinação da curva abaixo da absorção fundamental; a resultante desempenhará o papel de abscissa. O ajuste linear da equação de Tauc, da mesma forma que é feito para um semicondutor sem modificações, é, então, aplicado à absorção fundamental. A interseção dessas duas linhas fornece uma estimativa do valor de E_g [214]. A justificativa matemática para esse método de ajuste da *baseline* pode ser encontrada no Anexo G.

3.4.8. Redução em Temperatura Programada (*Temperature Programmed Reduction – TPR*)

As análises de redução em temperatura programada foram feitas em um aparelho Chambet-3000 (Quantachrome) com detector de condutividade térmica (TCD), trabalhando com corrente de 150 mA, sob fluxo de, aproximadamente, 22 mL min⁻¹ de uma mistura 10%

H₂/N₂ (V/V), com atenuação de 16. Os dados foram coletados em um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real da análise e seu posterior processamento. As medidas foram realizadas utilizando cerca de 50 a 70 mg de material. A taxa de aquecimento foi de 10°C min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 50 a 850°C. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental (LQTAmb) do Departamento de Química da UFOP.

3.4.9. Análise térmica (Termogravimetria - TG)

As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplada a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C. Para cada análise foram usados entre 10 e 20 mg de amostra, em atmosfera dinâmica de ar comprimido, com fluxo de 20 mL min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C e razão de aquecimento de 5°C min⁻¹. As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química da UFMG.

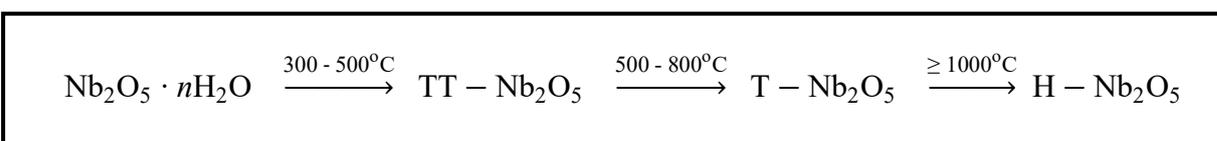
3.5. Resultados e discussões

3.5.1. Análise estrutural, morfológica e textural

As investigações relativas à estrutura e morfologia dos materiais foram conduzidas por meio de técnicas de XRD e TEM. Em paralelo, a análise textural foi realizada mediante caracterização por adsorção/dessorção de gás nitrogênio (N₂), possibilitando a determinação da área superficial específica BET e tamanho médio de mesoporos, utilizando o método BJH, particularmente para os materiais que evidenciaram essa porosidade.

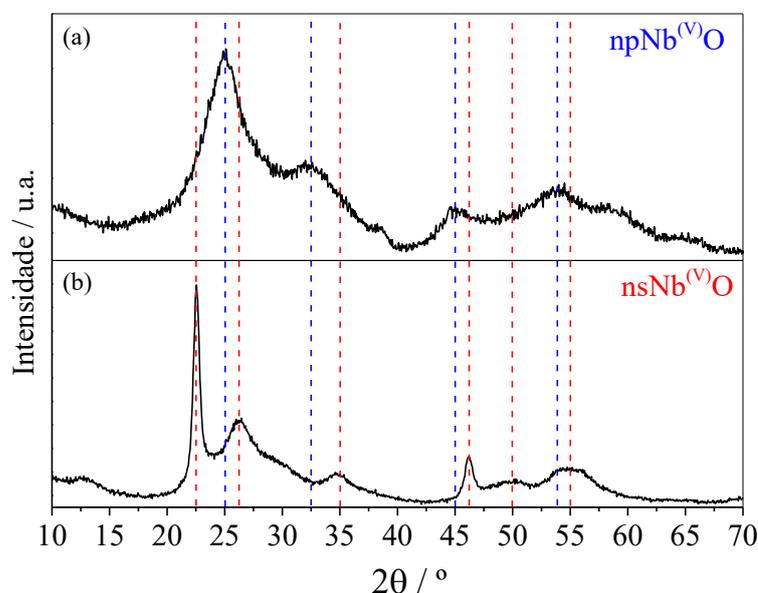
Conforme previamente indicado, o óxido de nióbio(V) manifesta-se em quatro principais formas estruturais, a saber: amorfa, quando hidratado, (Nb₂O₅ · nH₂O); pseudo-hexagonal (TT – Nb₂O₅), ortorrômbica (T – Nb₂O₅) e monoclinica (H – Nb₂O₅) [148,215], sendo essas estruturas determinadas pela temperatura aplicada durante o processo de tratamento térmico do material, como representado no Esquema 3.1.

Esquema 3.1 – Estruturas do Nb₂O₅ após tratamento térmico em diferentes temperaturas.



O difratograma relativo ao $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$ mostrou um perfil típico de material com características nanocristalinas, ou de cristalinidade a curto alcance. Os sinais alargados em $2\theta = 25^\circ$ e 54° (Figura 3.10) são descritos na literatura como sendo referentes a presença do óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [216–218], também conhecido como ácido nióbico, ou de $\text{NbO}_{2,432}$ (Nb_2O_5 com deficiência de oxigênio) [148]. No caso do material $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$, é possível observar a cristalinidade característica da fase TT (JCPDS nº 00-007-0061 – pseudo-hexagonal) [219,220]. As fases pseudo-hexagonal e ortorrômbica do pentóxido de nióbio são bastante parecidas, todavia, o Nb_2O_5 submetido a temperaturas entre 300 e 500°C apresenta, predominantemente, uma estrutura mais próxima à hexagonal [146].

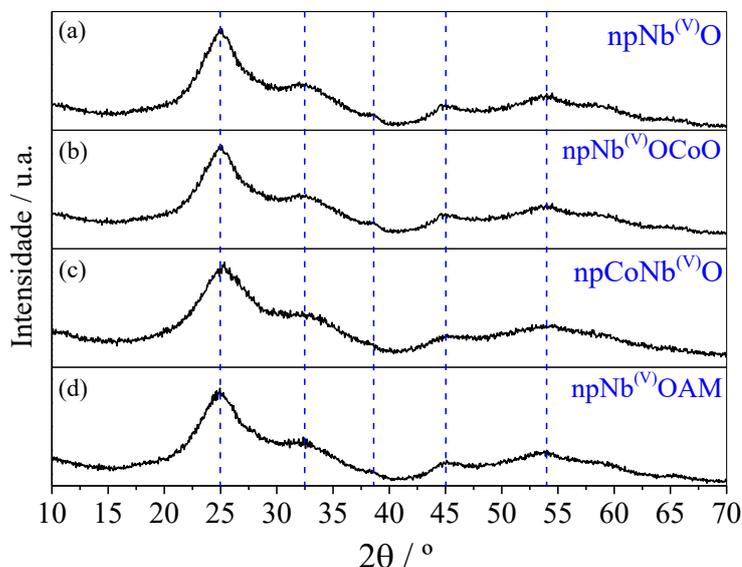
Figura 3.10 – Difratogramas dos materiais Nb_2O_5 puros, sintetizados por diferentes rotas: (a) rota EISA e (b) rota hidrotérmica.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013

Os perfis de difração apresentados para os materiais quimicamente modificados, conforme ilustrado na Figura 3.11, assemelham-se significativamente ao perfil do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$. Isso sugere que as modificações químicas realizadas possivelmente não alteraram de maneira substancial a estrutura do Nb_2O_5 . A falta de sinais evidentes relacionados às fases de óxidos de cobalto nos materiais $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ pode ser atribuída à baixa quantidade desses compostos, possivelmente abaixo do limite de detecção da técnica utilizada. Resultados semelhantes foram obtidos por Cagnoli *et al.* (2007) para um catalisador de $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, em que os autores concluíram que o baixo teor de ferro (4,5% em massa) e o reduzido tamanho de cristalito (6,5 nm) foram os fatores determinantes para a obtenção de perfis de difração idênticos entre suporte e catalisador [221].

Figura 3.11 – Comparação entre os padrões de difração dos materiais mesoporosos a base de nióbio com diferentes tipos de modificações químicas.

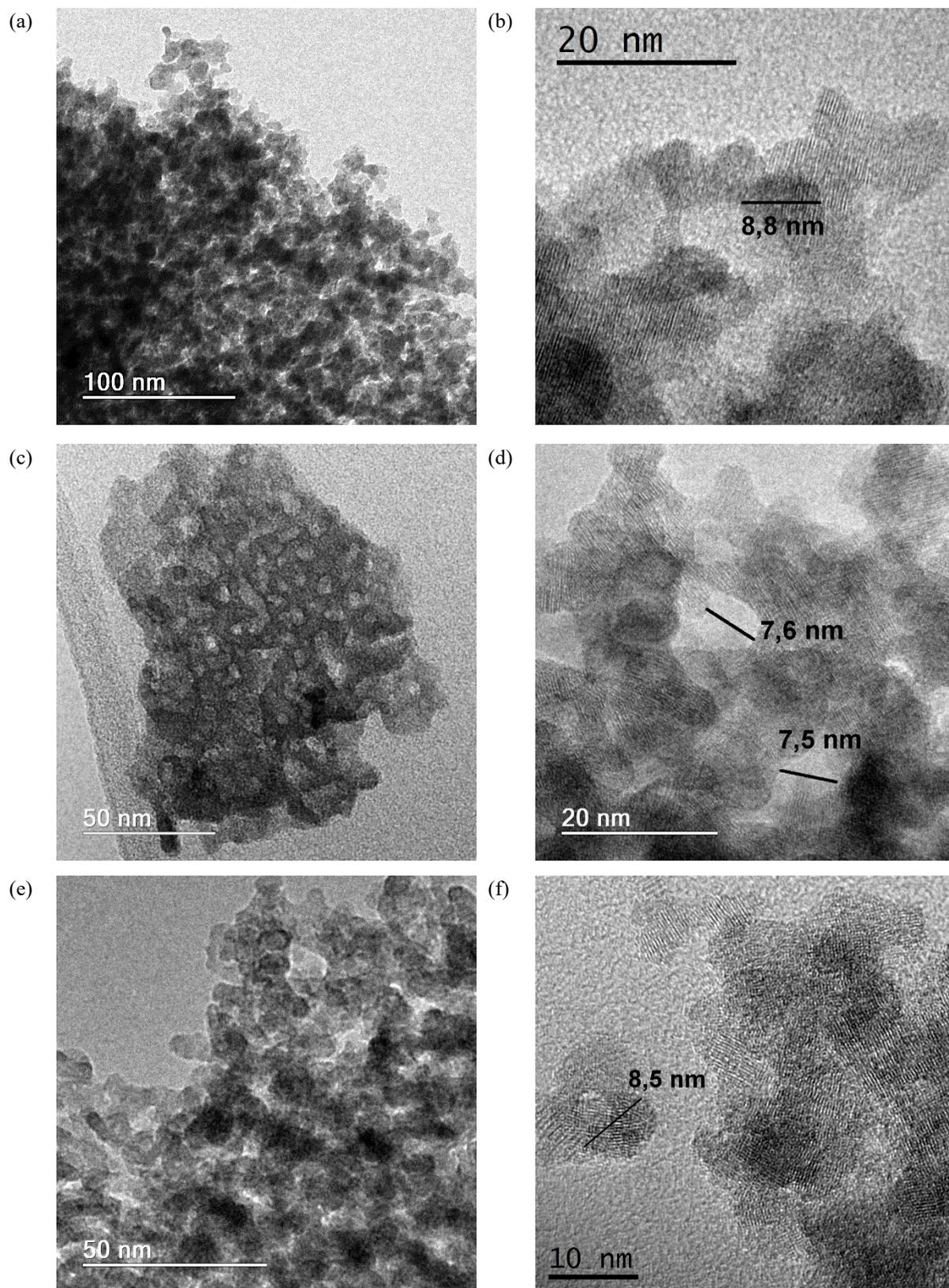


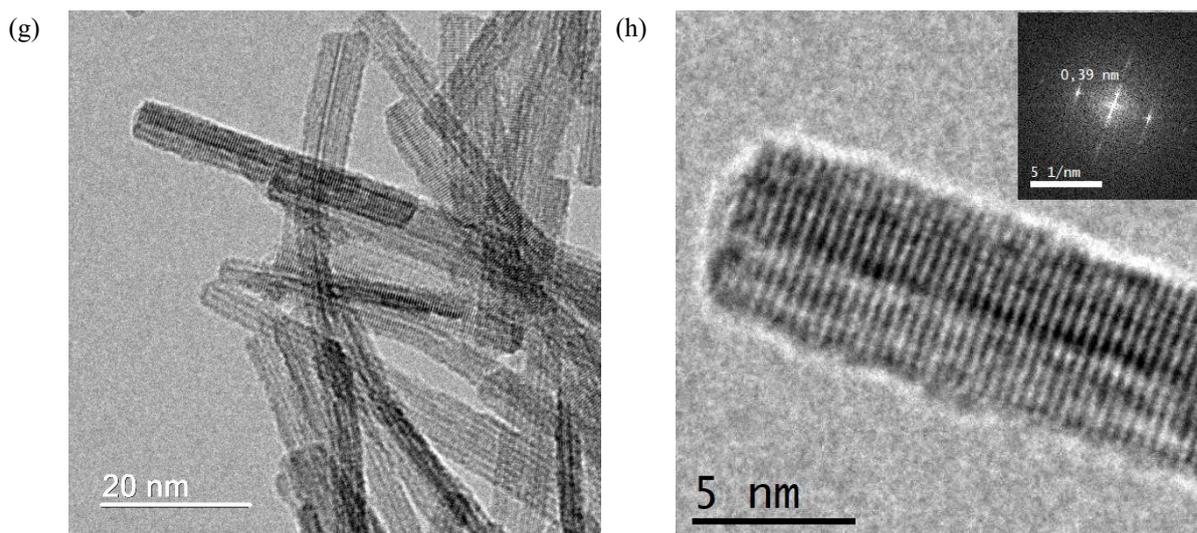
Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram bastante semelhantes para todos os materiais sintetizados por EISA. Através das imagens de maior ampliação é possível perceber que todos os materiais possuem domínios nanocristalinos bem definidos; esses materiais se apresentam como nanopartículas nodulares, que formam, entre elas, poros muito irregulares em tamanho e forma, como pode ser visto na Figura 3.12(a) a (f). Também é possível notar a grande isotropia dos materiais, em especial, na Figura 3.12(f), o que explica os sinais alargados nos padrões de difração; esse padrão estrutural já era esperado pela rota sintética escolhida e precursor utilizado.

Óxidos de nióbio sintetizados por rota hidrotérmica, normalmente, apresentam estruturas em formato de bastão, como visto na Figura 3.12(g) e (h). O material nsNb^(V)O apresentou alta anisotropia, ao contrário dos materiais da rota EISA; os planos longitudinais são numerosos e curtos e dão origem aos sinais mais largos no difratograma da Figura 3.10(b) ($2\theta = 26,5^\circ$ e 55°). Já os planos transversais dão origem aos picos em $2\theta = 22,5^\circ$ e $46,5^\circ$, correspondentes aos planos 001 e 002.

Figura 3.12 – Imagens de microscopia de transmissão dos materiais (a) e (b) $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$; (c) e (d) $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$; (e) e (f) $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ e (g) e (h) $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$.





Imagens tiradas no microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI – 200 kV, do Centro de Microscopia da UFMG. Edição e medidas feitas pela autora com o auxílio do programa IrfanView, 2017.

As imagens de TEM foram processadas utilizando o *software* IrfanView, o qual disponibiliza ferramentas para análises dimensionais e de escala. Dessa forma, procedeu-se à medição do tamanho de alguns poros mais proeminentes nas imagens das nanopartículas nodulares aglomeradas, resultando em um valor médio de 7,5 nm, característico de materiais mesoporosos. Ao empregar o mesmo *software* em imagens de maior magnificação, foi possível distinguir algumas partículas, uma vez que os domínios nanocristalinos de cada uma foram claramente definidos pela isotropia dos aglomerados. Embora diversos tamanhos tenham sido encontrados, todos giraram em torno de 9 nm, alinhando-se com a definição mais recente de materiais nanocristalinos [222]. No que concerne ao material $ns\text{Nb}^{(V)}\text{O}$, o diâmetro de seus bastões é de, aproximadamente, 5 nm, apresentando uma variação considerável nos comprimentos, com uma média de 40 nm.

Para compreendermos a complexidade da estrutura desses materiais, é pertinente explorar, também, a interconexão entre a textura e a estrutura, visto que ambos desempenham papéis cruciais nas propriedades fotocatalíticas desses compostos. Desse modo, o próximo passo nas caracterizações se concentra na relação intrínseca entre a textura material e sua estrutura subjacente. Os dados texturais obtidos para os materiais sintetizados estão resumidos na Tabela 3.2; os parâmetros estatísticos desses resultados podem ser encontrados no Anexo A.

A área superficial dos óxidos de nióbio(V), conforme documentado na literatura, varia substancialmente, abrangendo intervalos desde valores relativamente baixos, como 12 e 14 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [223,224], até valores que são considerados elevados para essa categoria de óxido, entre 108 a 150 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [146,225–227]. Salienta-se que, à exceção do material $np\text{Nb}^{(V)}\text{OCoO}$, os materiais

sintetizados consistentemente demonstram elevados valores de área superficial específica. O material constituído por bastões ($\text{nsNb}^{(V)}\text{O}$), em especial, se destaca, evidenciando uma área superficial expressiva em comparação com os valores encontrados na literatura.

Tabela 3.2 – Dados texturais dos materiais a base de Nb_2O_5 , obtidos através da técnica de fisissorção de N_2 .

Material	BET	BJH			T-plot		
	Área superficial específica / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Área de mesoporos / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volume de mesoporos / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Diâmetro médio de poros / nm	Volume de microporos / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Área t-plot / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Área externa / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$\text{nsNb}^{(V)}\text{O}$	215,4	n.a.*	n.a.	n.a.	0,00	12,8	202,6
$\text{npNb}^{(V)}\text{O}$	118,8	95,3	0,25	6,5	0,00	4,6	114,2
$\text{npNb}^{(V)}\text{OCoO}$	50,4	22,6	0,04	5,6	0,00	1,4	49,0
$\text{npCoNb}^{(V)}\text{O}$	133,5	60,7	0,15	4,9	0,01	10,3	123,2
$\text{npNb}^{(V)}\text{OAM}$	109,9	76,0	0,17	7,7	0,00	4,9	105,0

* não se aplica.

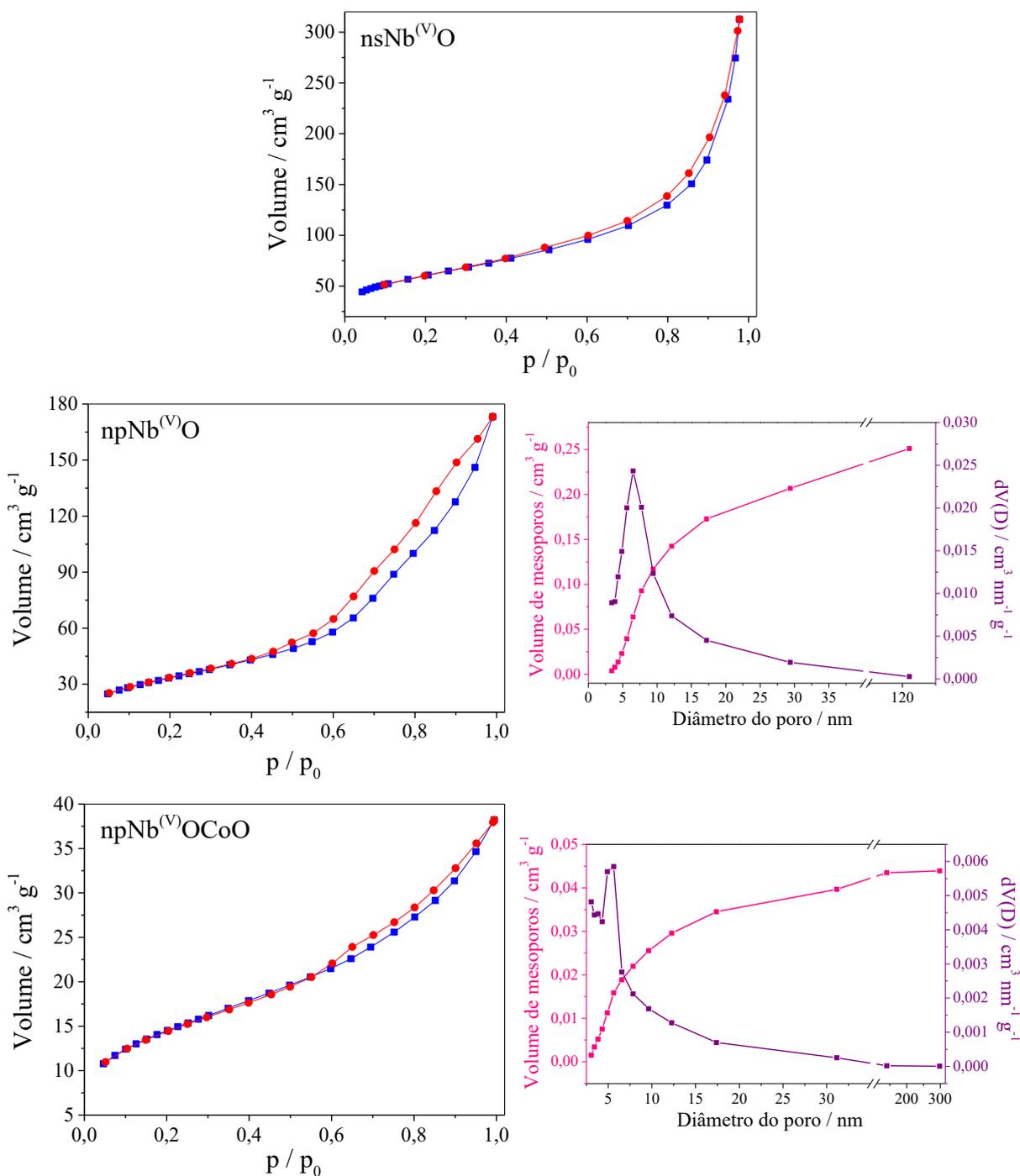
Em 1985, a IUPAC recomendou a classificação das isotermas de fisissorção em seis tipos [228]. No entanto, nos últimos anos, foram identificadas novas características de isotermas que mostraram estar intimamente relacionadas a estruturas particulares de poros. Portanto, alguns autores resolveram refinar as classificações originais da IUPAC de isotermas de fisissorção e laços de histerese associados. A classificação atualizada proposta para as isotermas de fisissorção e os tipos de histerese podem ser consultadas nos Anexos B e C [228,229].

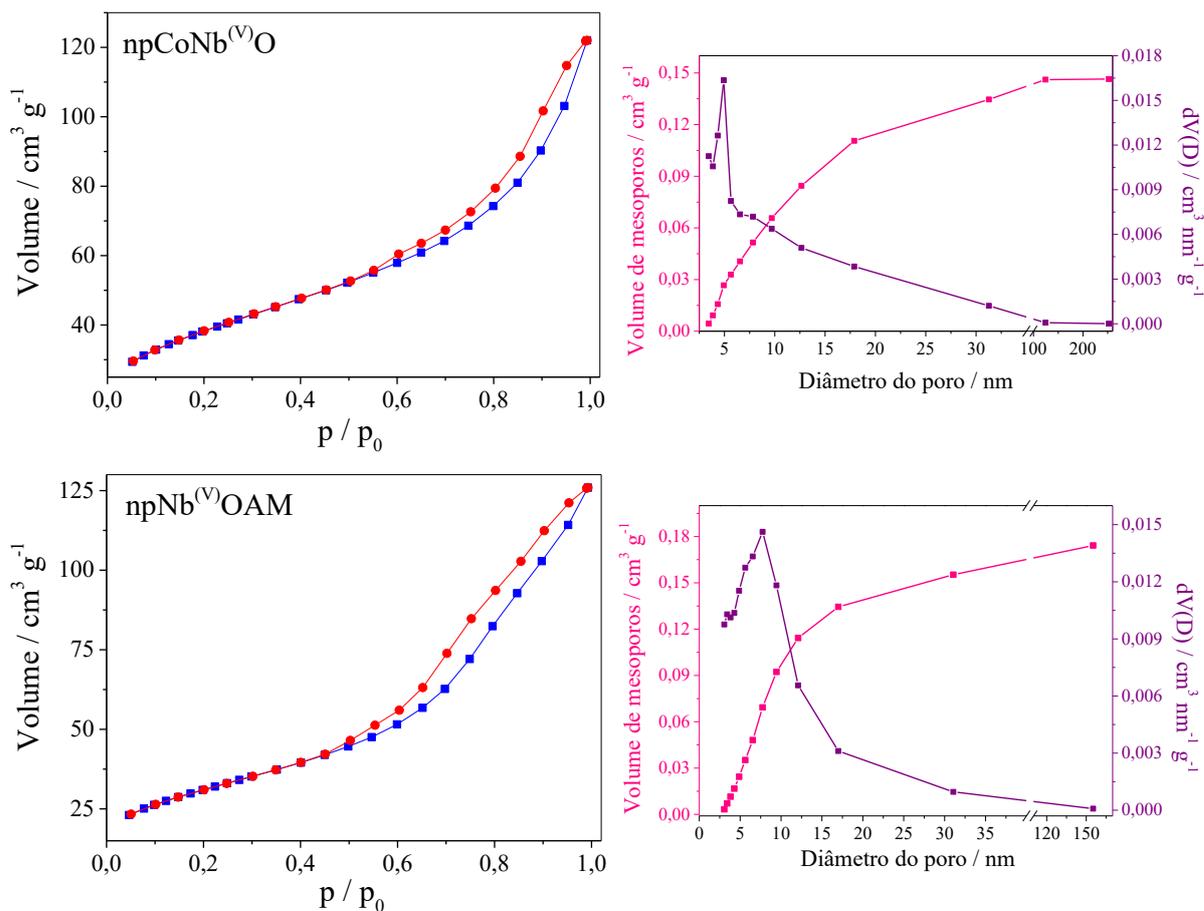
A Figura 3.13 mostra perfis de adsorção relativamente semelhantes entre os materiais. Os perfis parecem corresponder a isotermas do tipo II, que são primeiramente côncavas em relação ao eixo p/p_0 , depois são quase lineares e, por fim, tornam-se convexas ao eixo das pressões parciais. Isso indica a formação de uma camada de adsorvato cuja espessura aumenta com o aumento da pressão parcial relativa ($p/p_0 \rightarrow 1$) [229]. As isotermas do tipo II costumam ser completamente reversíveis no que diz respeito a adsorção e dessorção, ou seja, não ocorre a formação de uma histerese no gráfico de fisissorção. Esta é a primeira condição para que ocorra adsorção mono-multicamadas em uma superfície estável e desimpedida.

No entanto, as isotermas dos materiais sintetizados pela rota EISA apresentam um tipo de histerese, que, normalmente, são características de isotermas do tipo IV, que ocorrem para adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e pelas interações entre as moléculas de adsorvato no estado condensado. Nesse caso, a adsorção inicial monocamada-multicamada nas paredes do

mesoporo, que segue o mesmo caminho que adsorventes de isothermas do tipo II, é seguida pela condensação do adsorvato nos mesoporos a uma fase semelhante a líquida, em uma pressão p menor que a pressão de saturação p_0 do líquido [230,231]. Uma característica típica das isothermas do tipo IV é um platô final de saturação, de comprimento variável (às vezes reduzido a um mero ponto de inflexão).

Figura 3.13 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 (25 pontos durante a adsorção e 20, na dessorção).





Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

O perfil do tipo II é obtido por materiais majoritariamente não porosos ou macroporosos, que permitem adsorção irrestrita mono-multicamada até altas pressões relativas, ou seja, a espessura da multicamada adsorvida parece aumentar sem limite e não há um platô final quando p/p_0 se aproxima de 1, como ocorre para materiais predominantemente mesoporosos.

No entanto, alguns tipos de materiais que possuem agregados de partículas nodulares dão origem a isothermas do tipo II, mas que apresentam uma histerese com características do tipo H3; essa é uma característica de compostos com agregados não rígidos, onde ocorre condensação capilar entre as partículas. As histereses do tipo H3 aparecem quando esses agregados são semelhantes a placas e seus poros têm formato de fenda [89,229,232], mas também podem ocorrer quando a rede forma macroporos que não são completamente preenchidos na condensação [89]. Isothermas do tipo II com uma histerese são, atualmente, classificadas como tipo II(b) [229].

Conforme evidenciado pelas imagens de TEM (Figura 3.12), com exceção do material $\text{nsNb}^{(V)}\text{O}$, cuja rota de síntese se distingue substancialmente, todos os demais materiais exibem uma estrutura porosa resultante da agregação de nanopartículas nodulares. Esses poros

apresentam uma diversidade de formas e tamanhos, características típicas da rota de síntese baseada na automodelagem induzida por evaporação, utilizando um *soft-template*. As histereses de área mais elevada, observadas nas isotermas dos materiais $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$ e $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$, indicam a presença significativa de mesoporos na estrutura sólida, embora não haja indícios de que esses materiais sejam predominantemente mesoporosos.

Os materiais sujeitos a modificação química com espécies de cobalto, nomeados $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$, demonstraram uma redução na área das histereses. Contudo, as análises de microscopia eletrônica de transmissão, apresentadas nas Figuras 3.12(c) a (f), revelaram a presença de mesoporos em suas estruturas. A configuração da estrutura porosa desses semicondutores, incluindo dimensões e formas dos poros, é diretamente influenciada pelas espécies de cobalto formadas durante o processo de síntese.

A impregnação de óxidos de cobalto na superfície do fotocatalisador pode conduzir à oclusão dos poros, resultando diretamente na redução da área superficial específica do material [65]. Isso é observado pela diminuição de 58% na área superficial específica do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, produzido por meio da rota de impregnação, em comparação com a área BET do seu precursor $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$. Outra influência a se destacar pode ser atribuída à inserção de íons cobalto com diferentes coordenações e estados de oxidação na estrutura. Embora possa não afetar significativamente a área superficial, essa inserção pode resultar em alterações no tamanho dos poros, como pode ter ocorrido no material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$.

O material $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$ também apresentou perfil de isoterma do tipo II, com uma pequena área de histerese. No entanto, as imagens de TEM não sugerem a presença de uma estrutura predominantemente porosa. Adicionalmente, não foram identificados indícios significativos de microporos em nenhum dos materiais sintetizados.

3.5.2. Composição e ambiente químico

A análise da composição química dos materiais foi realizada por meio de XRF, enquanto seus ambientes químicos foram investigados, simultaneamente, por meio de espectroscopia Raman e EELS, em conjunto com as técnicas TPR e FTIR-Piridina para a avaliação das capacidades oxidorrredutora e ácida dos materiais.

Através da aplicação de análises de fluorescência de raios X, tornou-se viável calcular as porcentagens aproximadas em mols e em massa das espécies de cobalto nos materiais $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$. Os resultados estão sintetizados na Tabela 3.3. É relevante

observar que tais cálculos foram conduzidos de forma aproximada, visto que a análise fornece exclusivamente a massa do elemento presente no material. A conversão para a quantidade em mols foi executada mediante o uso da massa molar do Nb_2O_5 puro, sendo importante destacar que essa aproximação pode ter ocasionado desvios em relação aos valores reais. Para uma compreensão mais detalhada, os cálculos completos encontram-se apresentados no Anexo D.

Tabela 3.3 – Quantidades aproximadas de espécies de cobalto nos materiais $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$.

Material	% em mol de metal	% em massa de metal
$\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$	3,53	1,56
$\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$	2,65	1,18

Os resultados evidenciam que os materiais modificados com cobalto apresentam valores em massa dessa espécie consideravelmente baixos, o que justificaria a ausência de sinais referentes a alguma fase contendo esse elemento nas análises de DRX, cujo limite de detecção é de 5% em massa. A discrepância observada em relação à quantidade de cobalto, quando comparada aos 5% em mol teoricamente previstos durante o processo de síntese, pode ser atribuída a erros de cálculo e na etapa de pesagem. O sal precursor de cobalto, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, mesmo após submetido à secagem em estufa, manteve um nível de hidratação consideravelmente elevado devido a sua alta higroscopicidade. Esse fenômeno resultou em desacordo entre os cálculos teóricos de massa e os valores reais obtidos para aquela quantidade de matéria.

Adicionalmente, a determinação exata da quantidade de nióbio presente nos materiais foi inviável, uma vez que o sinal correspondente à linha L1 desse elemento apresenta uma energia muito próxima à linha L1 do molibdênio, proveniente da fonte de raios X (com energias de 2,17 e 2,29 eV, respectivamente). Essa proximidade energética pode resultar em uma interferência positiva no processo de quantificação.

A análise das características de materiais por meio de técnicas de espalhamento e absorção, como as espectroscopias Raman e na região do infravermelho, respectivamente, oferece vantagens distintas. É importante destacar que o espalhamento e a absorção são fenômenos concorrentes, com a absorção geralmente predominando sobre o espalhamento. Assim, os espectros Raman e IV se complementam principalmente quando se trata de moléculas centrossimétricas. Considerando que os materiais sintetizados consistem em aglomerados de nanopartículas de diversos tamanhos e formatos e levando em conta a variação da absorção em

função do tamanho das partículas, optamos por utilizar a técnica de espectroscopia Raman para investigar as ligações nos fotocatalisadores sintetizados.

A espectroscopia Raman tradicional está associada aos modos de vibrações moleculares, com a faixa espectral entre 200 e 4000 cm^{-1} relacionada aos estiramentos ou flexões das cadeias, possibilitando a identificação ou distinção da composição química de um material [233]. A sensibilidade das vibrações moleculares fundamentais ao ambiente estrutural fornece uma sonda indireta da ordem de longo alcance em cristais moleculares. Os modos vibracionais de compostos inorgânicos, como os semicondutores sintetizados, tendem a ser observados em frequências mais baixas (ou seja, números de onda menores) devido à maior massa dos átomos presentes.

Energias vibracionais com frequências abaixo de 200 cm^{-1} estão associadas a mudanças na estrutura do sólido, fornecendo acesso às vibrações da rede cristalina [234]. Essa região do espectro Raman tem sido objeto de extensos estudos experimentais e teóricos ao longo dos anos; no entanto, permanece como um tópico que ainda não foi completamente esclarecido [235–239].

Uma observação unânime nas investigações do espectro Raman de baixa frequência de sólidos com baixa cristalinidade a longo alcance, ou nanocristalinos, e de líquidos superresfriados é a presença de um sinal intenso e assimétrico, conhecido como pico de Bóson (*Boson Peak* – BP). Esse pico se localiza na faixa entre 10 e 80 cm^{-1} , variando a depender do material, e está ausente nos espectros de materiais correspondentes com alta cristalinidade a longo alcance [235,240].

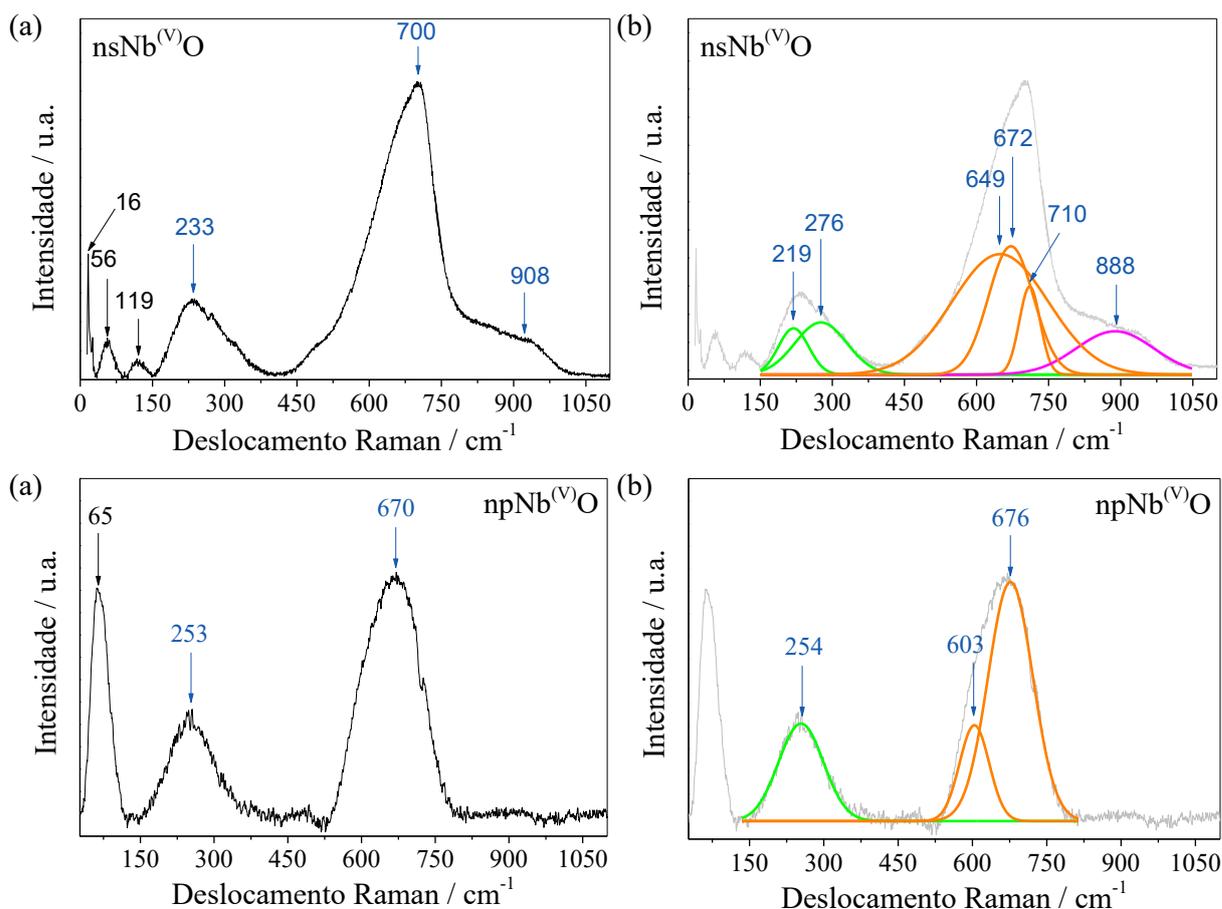
Na literatura, os modos de estiramento das ligações Nb–O são difíceis de ser correlacionados com as frequências correspondentes no espectro Raman. Em um octaedro ideal, cálculos sugerem que uma banda espectral em 586 cm^{-1} poderia ser atribuída a esses modos vibracionais [241]. No entanto, devido às distorções nos octaedros de NbO_6 , as ligações podem apresentar comprimentos variados, tanto mais longos quanto mais curtos que o ideal, o que resultará em deslocamentos Raman diferentes, em cada caso.

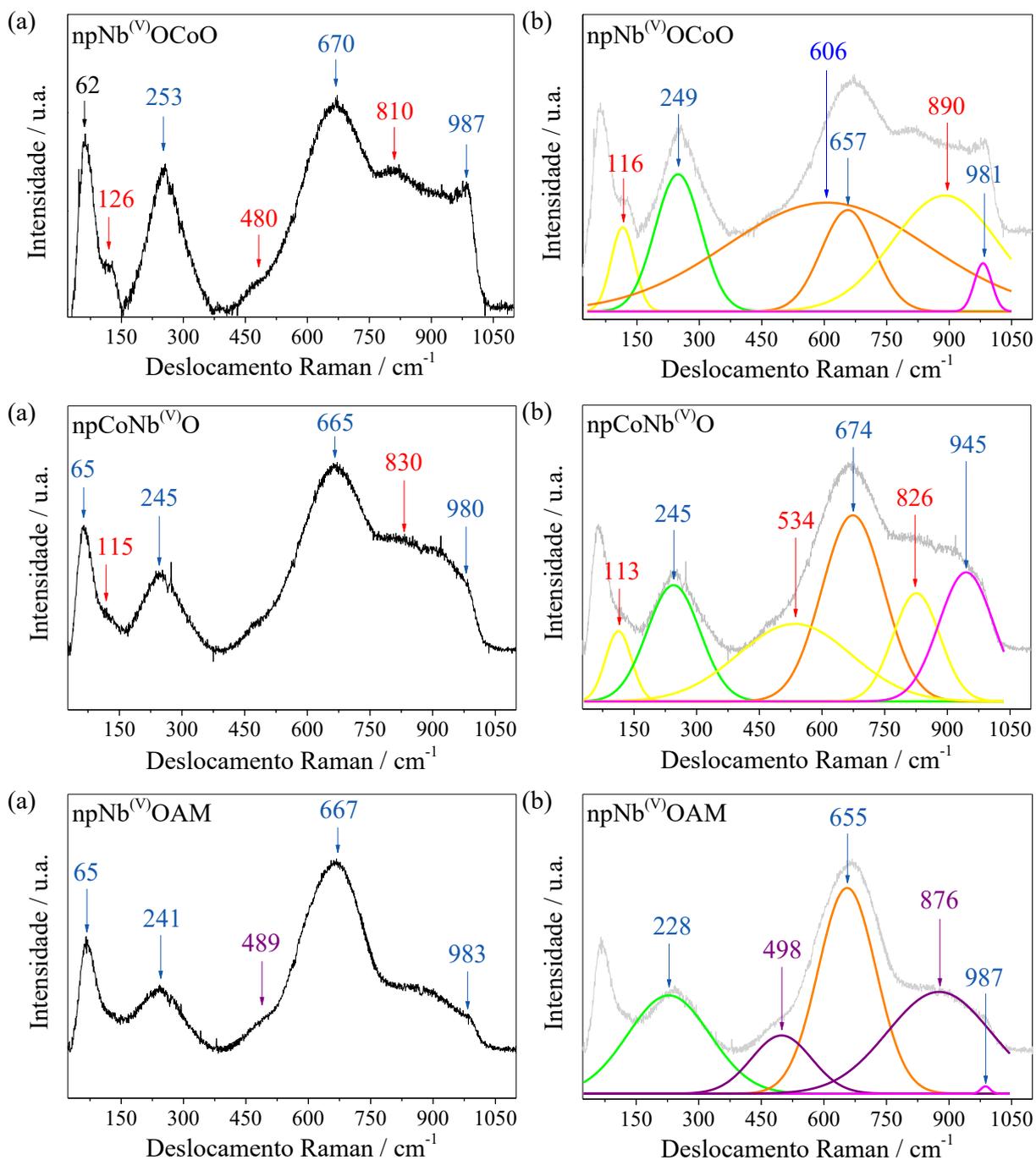
Os modos de estiramento em octaedros levemente distorcidos, geralmente formados pelo compartilhamento de vértices, resultam em ligações que são mais longas do que no octaedro ideal. Esses modos são identificados em faixas de frequência entre 200 e 500 cm^{-1} e de 650 a 750 cm^{-1} . O modo de estiramento de frequência mais alta pode alcançar, no máximo, cerca de 800 cm^{-1} [242,243]. No entanto, essas faixas também estão relacionadas às vibrações

de simetria da rede e ao acoplamento entre espécies vizinhas. Além disso, os estiramentos nos poliedros NbO_7 e NbO_8 , bem como a flexão das ligações Nb-O-Nb , presentes no Nb_2O_5 de baixa cristalinidade, também apresentam seus modos vibracionais nessas faixas [146,148,154,241,243–245].

As faixas de frequência entre 700 e 1000 cm^{-1} são mais propícias para estudo e correspondem, principalmente, aos modos de estiramento das ligações Nb-O mais curtas nos octaedros mais distorcidos (Nb=O). Octaedros com compartilhamento de borda, geralmente sintetizados em temperaturas mais elevadas, tendem a apresentar modos de estiramento em frequências mais altas [154]. A Figura 3.14 mostra os espectros Raman obtidos para os materiais, que mostraram-se semelhantes aos reportados na literatura para os óxidos de nióbio(V) [146,148].

Figura 3.14 – (a) Espectros Raman dos materiais (laser de $514,5\text{ nm}$, 2 mW de potência) e (b) suas deconvoluções a partir de distribuição Normal (Gaussiana).





Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Os dados compreendem a média de dez pontos para cada material.

Como a resolução do equipamento é de 4 cm⁻¹, diferenças de deslocamentos próximos a isso foram desconsideradas.

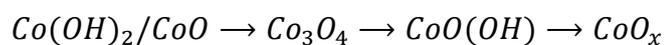
O aparecimento do BP em cerca de 65 cm⁻¹ nos espectros Raman dos materiais sintetizados pela rota EISA corrobora com a nanocrystalinidade mostrada nas imagens de TEM e com os padrões de difração obtidos para esses materiais. Em contraste, o material nsNb^(V)O, cujo padrão de difração corresponde à fase cristalina TT do Nb₂O₅, não exibiu esse sinal.

O material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$ não apresentou sinais em frequências acima de 700 cm^{-1} . Os sinais nas frequências mais baixas (254 e 676 cm^{-1}) indicam ligações Nb–O ligeiramente mais longas nos domínios octaédricos levemente distorcidos, assim como nos domínios NbO_7 e NbO_8 do material nanocristalino. O sinal em 676 cm^{-1} está de acordo com o estiramento simétrico mais regular do NbO_6 , encontrado no composto LiNbO_3 [241]. Os locais NbO_6 de superfície ligeiramente distorcidos, bem como os sítios NbO_7 e NbO_8 , estão associados aos centros ácidos de Brønsted [67,148].

Para o material hidrotérmico ($\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$), a deconvolução do sinal em 700 cm^{-1} revela sinais de baixa intensidade em 649 e 672 cm^{-1} , correspondentes aos seus domínios NbO_6 levemente distorcidos, além de um sinal em 710 cm^{-1} , relativo ao estiramento simétrico nos poliedros NbO_6 e NbO_7 da fase TT. Esse *blue shift* de 24 cm^{-1} em relação ao mesmo modo de vibração no material menos cristalino indica ordem de ligação crescente (ligações mais curtas) nos poliedros de nióbia em uma estrutura mais ordenada [146,148,244]. O sinal pouco intenso em 888 cm^{-1} fornece uma confirmação da presença de ligações Nb=O superficiais, que aparecem devido à desidratação da superfície do material [146,148,244]. Os sítios octaédricos NbO_6 de superfície altamente distorcidos ($\text{O}=\text{Nb}---\text{O}$) correspondem aos sítios ácidos de Lewis, devido a exposição dos centros de Nb^{+5} [154].

No contexto dos materiais modificados com cobalto, é possível obter espécies com diversos estados de oxidação por meio de um tratamento térmico apropriado [246]. As fases predominantes são ilustradas no Esquema 3.2.

Esquema 3.2 – Fases dos óxidos de cobalto usualmente encontradas, onde o metal possui estados de oxidação iguais a +2, $+8/3$ (média), +3 e $+x$, sendo $x > 3$.



O material modificado derivado da rota 1 de síntese ($\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$) foi preparado por meio da interação do precursor $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$ com espécies de cobalto, utilizando o método de impregnação por via úmida. O processo de solvatação das ligações terminais Nb–O e a coordenação com moléculas de solvente, o que daria origem a bandas de frequências em 817 e 969 cm^{-1} [245], pode resultar na formação de sítios ácidos H^+ ; no entanto, a deconvolução do espectro Raman desse material aponta a presença de um sinal em torno de 981 cm^{-1} , relativo à desidratação superficial desses sítios, devido ao tratamento térmico posterior à impregnação a que o material é submetido. Esse fenômeno de desidratação nessa superfície faz com que a

banda prevista em 817 cm^{-1} desapareça e a banda em 969 cm^{-1} seja deslocada para frequências próximas a 980 cm^{-1} [243]. Dessa forma, é plausível que o material perca a maior parte de seus sítios ácidos de Brønsted, ao passo que os centros Nb^{+5} expostos originam maior número de sítios ácidos de Lewis.

A análise do espectro desse composto na faixa de 450 a 1000 cm^{-1} é desafiadora devido à sobreposição de bandas espectrais, o que dificulta uma interpretação precisa e livre de ambiguidades, e mesmo após a aplicação de técnicas de deconvolução dos sinais, a complexidade persiste. Além disso, a identificação de espécies como o CoO é dificultada pelo fato de suas bandas serem pequenas e largas [247] e, muitas vezes, coincidentes com as do Co_3O_4 [248]. A espectroscopia Raman é mais eficaz na detecção de Co_3O_4 devido as suas maiores seções transversais de dispersão de luz e melhor resolução espacial (na faixa μm^2) [249]. Ainda assim, os sinais associados à essa fase são, geralmente, de baixa intensidade, o que, juntamente com sua baixa quantidade no material, resulta em sinais sobrepostos pelas bandas referentes ao Nb_2O_5 .

Uma das vantagens da técnica Raman é sua capacidade de detectar cristalitos menores do que as medições convencionais de XRD [249], portanto, na deconvolução dos sinais, foi possível identificar uma banda associada a fases que contenham espécies de Co . O sinal deconvoluído observado em 116 cm^{-1} , que aparece como um ombro no espectro original, é característico dos fônons F_{2g} do Co_3O_4 nanoparticulado com estrutura de espinélio. Além disso, esses fônons também geram um sinal fraco em 616 cm^{-1} , que pode estar sobreposto ao sinal largo em 606 cm^{-1} . O sinal em 116 cm^{-1} está associado à vibração de sítios tetraédricos CoO_4 , enquanto o sinal em 616 cm^{-1} está associado aos octaedros CoO_6 [246,249–251]. O alargamento da banda em 606 cm^{-1} pode ser atribuído a sobreposições de outras vibrações dessa espécie, como aquelas relacionadas aos fônons A_{1g} e E_g , que geram sinais em 686 cm^{-1} e 482 cm^{-1} , respectivamente [246,251,252].

O sinal em torno de 810 cm^{-1} pode estar relacionado à fase $\text{CoO}(\text{OH})$, conhecida como heterogenita, que apresenta pelo menos três polimorfos diferentes [246]. O alargamento dessa banda é devido à distorção experimentada pelos domínios octaédricos NbO_6 de superfície [122]. Outros sinais relativos a essa fase, na faixa de 450 a 700 cm^{-1} , também podem contribuir para o alargamento da banda em 606 cm^{-1} [253,254].

Os sinais relacionados às fases contendo espécies de Co^{+2} não foram identificados. No entanto, isso não descarta a presença de espécies como CoO e até $\text{Co}(\text{OH})_2$, uma vez que seus

sinais, embora de baixa intensidade, se manifestam na faixa mais complexa do espectro, entre 450 e 700 cm^{-1} , onde coexistem outros sinais associados ao Nb_2O_5 .

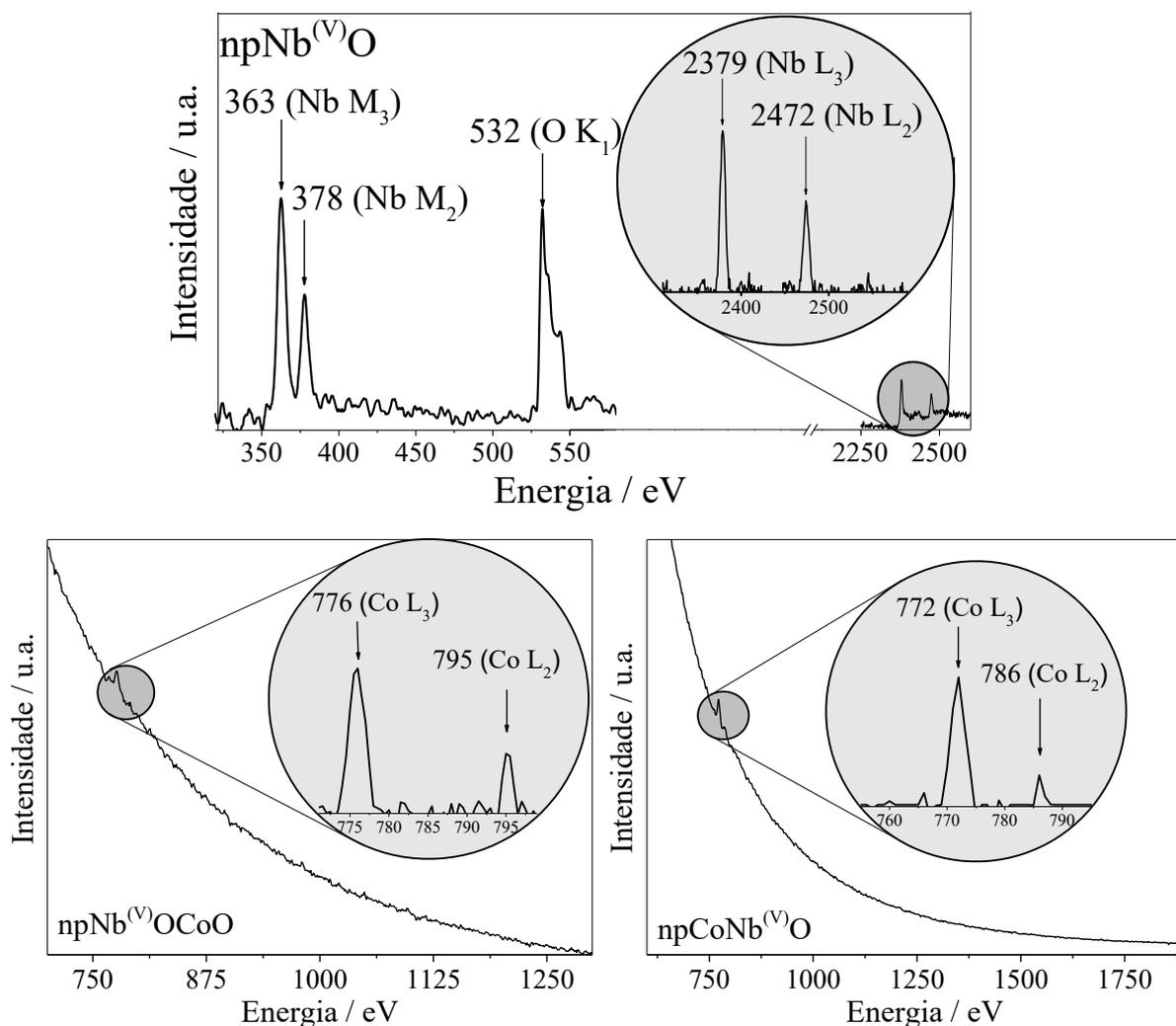
Ao analisar o espectro do material modificado com espécies de cobalto através da 2ª rota de síntese ($\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$), observamos um padrão espectral semelhante ao material mencionado anteriormente. O sinal associado à fase nanoparticulada de Co_3O_4 , agora localizado em 113 cm^{-1} , é detectado apenas após a deconvolução, possivelmente devido à menor quantidade de cobalto nesse material. No entanto, os picos deconvoluídos em 826 e 945 cm^{-1} sugerem a presença tanto da espécie $\text{CoO}(\text{OH})$ na superfície do material, quanto de ligações terminais Nb–O coordenadas com moléculas de solvente, indicando a formação de sítios ácidos de Brønsted [245]. Além disso, o sinal muito largo em 606 cm^{-1} do composto anterior aparece deslocado para 534 cm^{-1} , o que pode ser atribuído à maior presença da fase $\text{Co}(\text{OH})_2$, considerando que o estiramento simétrico da ligação Co–O (A_g) nesse composto é registrado próximo a 530 cm^{-1} [253].

O espectro Raman do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ demonstrou uma alta semelhança em relação ao espectro do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$, uma vez que o primeiro é derivado da impregnação a partir do último. Um detalhe significativo é o alargamento observado no sinal em 655 cm^{-1} , sugerindo uma maior distorção dos domínios octaédricos de superfície. Sinais acima de 1050 cm^{-1} são tipicamente correlacionados à molécula colorida azul de metileno, no entanto, a fluorescência intensa nessa região do espectro Raman, juntamente com a baixa concentração dessa molécula, resulta em bandas muito fracas para serem observadas, as quais são encobertas pelo próprio espalhamento Raman, dificultando a análise dessa região do espectro [255]. Ainda assim, algumas bandas relacionadas ao fotossensibilizador foram identificadas na deconvolução dos sinais, como a banda em 498 cm^{-1} , associada à deformação angular das ligações C–N–C na estrutura do azul de metileno, e o sinal em 876 cm^{-1} , relativo à flexão no plano das ligações C–H [255,256]. Os deslocamentos relativos das bandas Raman do material sintetizado em comparação com os valores relatados na literatura para o azul de metileno sólido indicam os efeitos do ambiente químico, sugerindo que as moléculas fotossensibilizadoras estão quimicamente adsorvidas na superfície do material [257].

A Figura 3.15 apresenta os espectros de EELS para alguns dos materiais. Os espectros foram pré-processados para retirada do *background* por meio do *software* Origin(Pro) 9.0 e as bordas de absorção dos elementos foram identificadas utilizando-se do EELS Atlas desenvolvido por Ahn e Krivanek (disponibilizado pela ASU e Gatan Corporation e incorporado ao *software* DigitalMicrograph da Gatan), para que fosse possível propor os tipos

de espécies presentes nos materiais. Todos os semicondutores analisados apresentaram as bordas de ionização associadas ao nióbio (bordas principais $L_3 = 2371$ eV e $L_2 = 2465$ eV e bordas secundárias $M_3 = 363$ eV e $M_1 = 468$ eV) e ao oxigênio ($K_1 = 532$ eV). Não foi observado deslocamento na energia das bordas do nióbio entre os diferentes materiais analisados.

Figura 3.15 – Espectros de EELS referente ao material $\text{npNb}^{(V)}\text{O}$ e materiais contendo espécies de cobalto ($\text{npNb}^{(V)}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(V)}\text{O}$).



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

A análise do estado de oxidação das espécies foi conduzida baseando-se na análise da Estrutura de Perda de Energia Próxima da Borda (*Energy-Loss Near-Edge Structure – ELNES*), que está diretamente ligada à densidade dos estados não ocupados. Alterações na distribuição de carga de valência causam mudanças na blindagem dos elétrons mais internos, o que resulta em variações na energia potencial dos estados mais próximos ao núcleo, impactando, por conseguinte, nas bordas de energia.

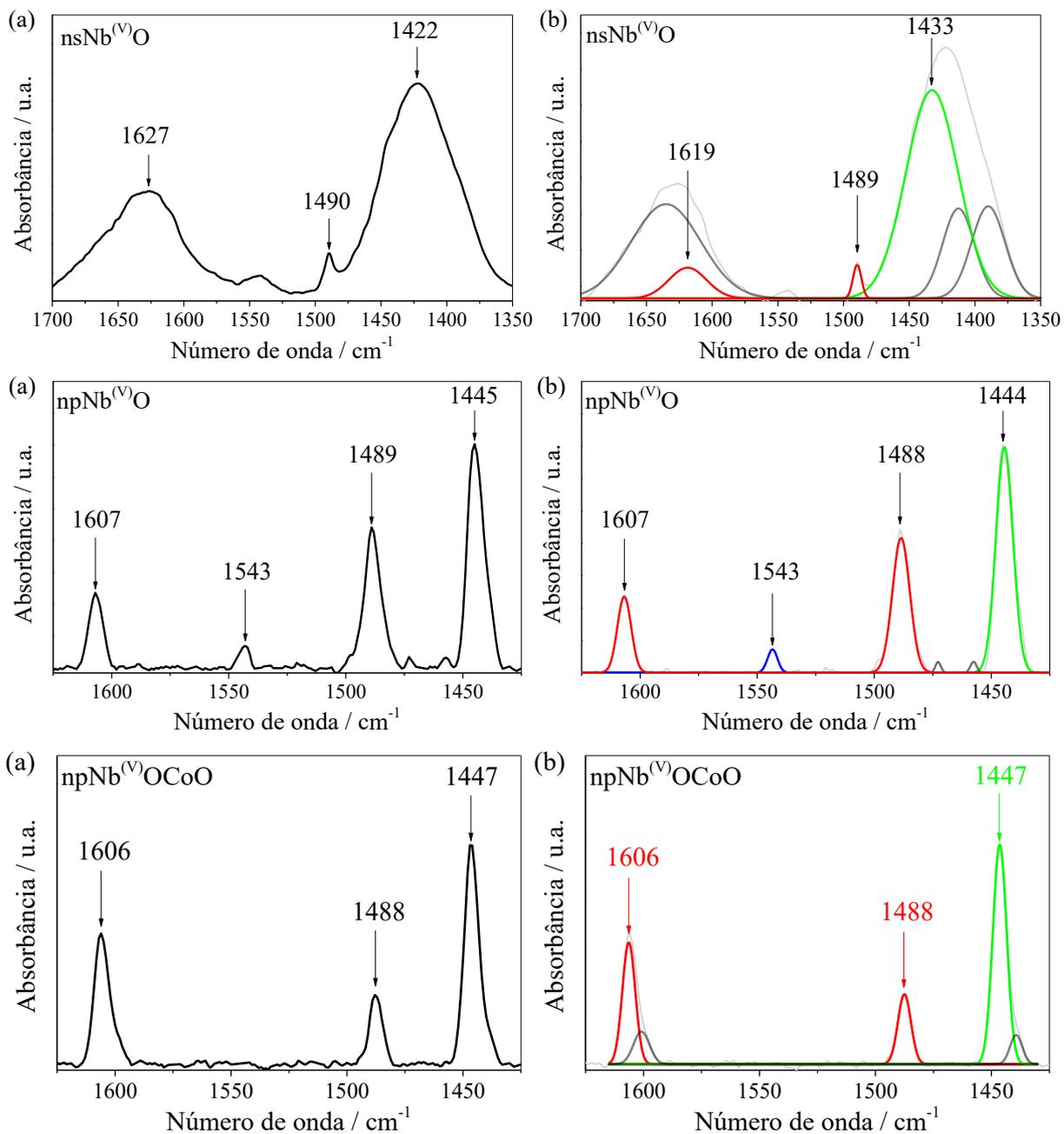
Estudos anteriores têm demonstrado sucesso na determinação dos estados de oxidação através da análise da energia relativa à borda L de metais de transição, seja por comparação direta ou ajuste de ELNES aos espectros de referência [258–264]. Dada a baixa quantidade de cobalto nas amostras, a análise convencional da relação de intensidade entre as bordas L_3/L_2 , geralmente utilizada para tal fim, poderia levar a conclusões equivocadas devido às incertezas inerentes ao cálculo. Portanto, além da comparação de intensidade entre as bordas espectrais nos materiais modificados com cobalto, uma abordagem adicional foi adotada.

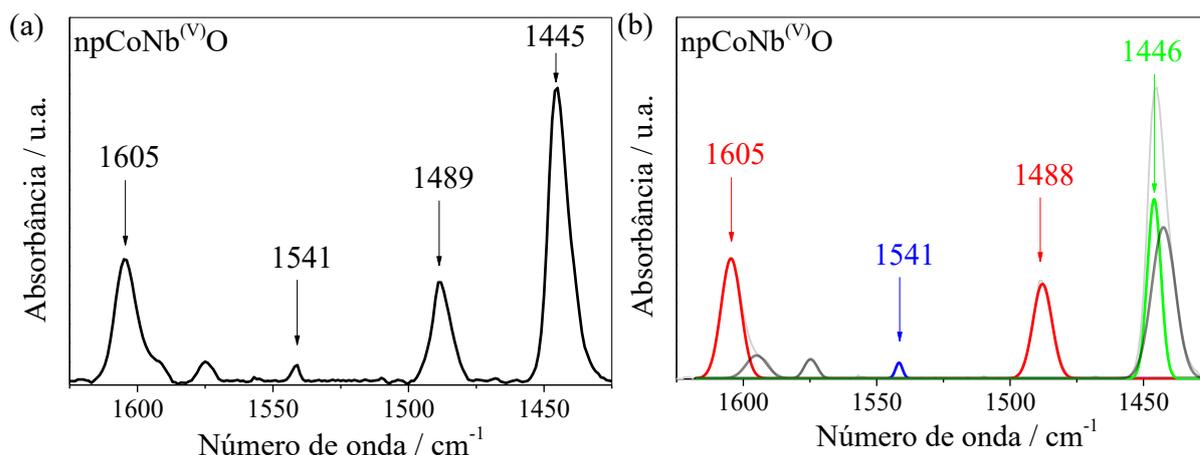
As energias das bordas L_3 e L_2 do átomo de cobalto são registradas em 779 e 794 eV, respectivamente, conforme o EELS Atlas. Comparando os espectros adquiridos com os de espécimes padrão Co_3O_4 e CoO disponíveis na literatura, a intensidade relativa de Co-L_2 e Co-L_3 no material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ assemelha-se mais ao padrão apresentado por CoO , onde $L_2 \ll L_3$. Por outro lado, a linha Co-L_2 no material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ é proporcionalmente maior, similar ao observado no composto Co_3O_4 [258]. Essas observações sugerem uma prevalência de Co em maior estado de oxidação nesse último material. Além disso, a diferença de energia entre as bordas iguais L_2 e L_3 nos materiais $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ é de +9 e +4 eV, respectivamente, evidenciando ambientes químicos distintos nos dois sólidos. O aumento nas energias de borda do cobalto no fotocatalisador $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ é atribuído ao aumento do seu estado de oxidação, resultando em diminuição da blindagem e consequente aumento da carga nuclear efetiva [265]. Esses resultados, aliados aos dados de espectroscopia Raman, fornecem fortes indícios da predominância de cobalto em estados de oxidação mais elevados nesse material.

A avaliação da acidez dos materiais foi conduzida por meio de adsorção da molécula piridina, seguida pela análise dos espectros infravermelhos resultantes. O espectro relativo ao material fotossensibilizado apresentou uma superposição complexa de bandas bastante alargadas e, mesmo após a aplicação de técnicas de deconvolução de sinais, não foi possível discernir de maneira conclusiva os sinais relativos à adsorção da piridina. A representação gráfica dos espectros para os outros materiais encontra-se na Figura 3.16.

A banda distintiva relacionada à coordenação da piridina com os sítios ácidos de Lewis (Py-L), com um número de onda de 1445 cm^{-1} , bem como as bandas associadas à interação com os dois diferentes tipos de sítios ácidos (1488 cm^{-1} e 1610 cm^{-1}), estão presentes em todos os materiais analisados. No entanto, a banda característica do íon piridínio (PyH^+), localizada em 1545 cm^{-1} , é observada apenas em dois dos quatro materiais analisados e sua intensidade é consideravelmente mais baixa em comparação com as outras bandas.

Figura 3.16 – (a) Espectros no infravermelho resultantes da adsorção de piridina nos materiais e (b) suas deconvoluções a partir de distribuição Normal (Gaussiana).





Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.
Vermelho: bandas Py-L e PyH⁺; azul: bandas PyH⁺; verde: bandas Py-L.

Mediante a aplicação da técnica de deconvolução gaussiana das curvas espectrais, determinou-se a proporção relativa de cada tipo de sítio presente nos fotocatalisadores sintetizados, com base na área dos sinais associados somente aos LAS (1445 cm⁻¹) e BAS (1540 cm⁻¹) [266]. Para a obtenção desses resultados, foram realizados procedimentos de pré-processamento dos espectros, incluindo a subtração da linha de base, por meio do *software* Origin(Pro) 9.0. Os valores resultantes das áreas dos sinais e suas proporções encontram-se detalhados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Dados das deconvoluções das bandas correspondentes às vibrações da piridina coordenada (1445 cm⁻¹) e protonada (1540 cm⁻¹).

Material	Área x 10 ⁻⁵ Py-L (1445 cm ⁻¹)	Área x 10 ⁻⁵ PyH ⁺ (1540 cm ⁻¹)	I _L /I _B Py-L/PyH ⁺
nsNb ^(V) O	143259	0	n.a.*
npNb ^(V) O	3171	190	16,7
npNb ^(V) OCoO	2909	0	n.a.*
npCoNb ^(V) O	2991	138	21,7

* não se aplica.

A escassez de BAS nos materiais pode ser atribuída aos procedimentos de tratamento térmico utilizados durante a síntese, os quais levam à eliminação de grupos hidroxila superficiais. É imperativo ressaltar que esses centros nucleofílicos ainda estão presentes nos materiais, principalmente devido ao arranjo entre os átomos na estrutura do sólido; no entanto, os resultados apresentados na Tabela 3.4 revelam que os BAS estão presentes em uma quantidade significativamente reduzida.

Fazendo um paralelo com os resultados de espectroscopia Raman, as nanopartículas de $np\text{Nb}^{(V)}\text{O}$ exibiram octaedros levemente distorcidos (menor ordem de ligação) de NbO_6 , além de sítios de NbO_7 e NbO_8 , todos associados a centros nucleofílicos (BAS). Analisando o espectro infravermelho após a adsorção de piridina, é possível confirmar a presença dos BAS, ainda que em quantidade reduzida. Embora a espectroscopia Raman do material $np\text{Nb}^{(V)}\text{O}$ não tenha indicado os LAS formados por grandes distorções dos poliedros, ou alta desidratação superficial, é importante lembrar que os óxidos contendo Nb^{+5} apenas possuem características semicondutoras devido ao déficit de oxigênio nas estruturas sólidas. Esse déficit, quando em superfície, resulta na exposição do centro metálico, gerando sítios eletrofílicos (LAS).

Já a análise do espectro Raman do $ns\text{Nb}^{(V)}\text{O}$ indicou um aumento na ordem de ligação nos poliedros nióbia NbO_6 e NbO_7 , atribuído à estrutura mais ordenada obtida pelo método de síntese hidrotérmica. A maior ordem de ligação está associada a uma distorção mais significativa dos poliedros superficiais, resultando em maior número de centros ácidos de Lewis. Essa predominância dos LAS é mostrada na espectroscopia no infravermelho após a adsorção da molécula básica.

A espectroscopia Raman do material $np\text{Nb}^{(V)}\text{OCoO}$ indica desidratação superficial do material e uma alta distorção nos domínios octaédricos de NbO_6 . Esses fatores resultam na exposição de centros Nb^{+5} , contribuindo para um aumento na quantidade de centros eletrofílicos. Embora seja possível a presença da fase $\text{CoO}(\text{OH})$ na superfície desse material, a quantidade de BAS gerados por ela seria insignificante devido à baixa concentração de cobalto, quando comparada ao número de centros eletrofílicos. Esta condição justifica a ausência de sítios de Brønsted nas análises espectroscópicas no infravermelho.

Por outro lado, o material $np\text{CoNb}^{(V)}\text{O}$ aparenta exibir espécies de cobalto hidroxiladas, como $\text{CoO}(\text{OH})$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$, na superfície do material, juntamente com ligações terminais $\text{Nb}-\text{O}$ coordenadas com moléculas solventes. Isso sugere a formação de alguns sítios ácidos de Brønsted, como evidenciado pelo seu espectro no infravermelho, que apresenta uma banda característica do íon piridínio.

A investigação da capacidade de redução das espécies presentes nos materiais, realizada através da análise de Redução em Temperatura Programada (TPR) em atmosfera de H_2 , desempenhou um papel fundamental ao fornecer uma compreensão mais aprofundada sobre o ambiente químico resultante das alterações no Nb_2O_5 .

De acordo com a literatura, o Nb_2O_5 puro apresenta apenas uma redução em temperaturas de até 950°C , relativa à passagem de $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$. Essa redução é observada tipicamente em uma faixa de temperatura elevada, entre 800 e 950°C [267–269]; no entanto, as espécies mais facilmente redutíveis, como aquelas localizadas na superfície, ou em frações não estequiométricas, demonstram uma redução em seus estados de oxidação em uma faixa de temperatura mais baixa, entre 450 e 600°C [267,268,270,271]. Acima de 1000°C , o aquecimento lento pode provocar a redução da espécie Nb^{4+} para Nb^{2+} [272]. Modificações químicas e estruturais influenciam essas temperaturas dentro de suas respectivas faixas, fornecendo, assim, evidências sobre o ambiente químico do material em estudo.

A Figura 3.17 ilustra os perfis de redução dos materiais e suas temperaturas aproximadas. O material de estrutura TT ($\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$) apresentou uma menor redutibilidade das espécies de Nb^{+5} mais internas em comparação com o material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$, provavelmente devido a sua maior organização estrutural. Por outro lado, as espécies mais superficiais praticamente mantiveram sua capacidade de receber elétrons.

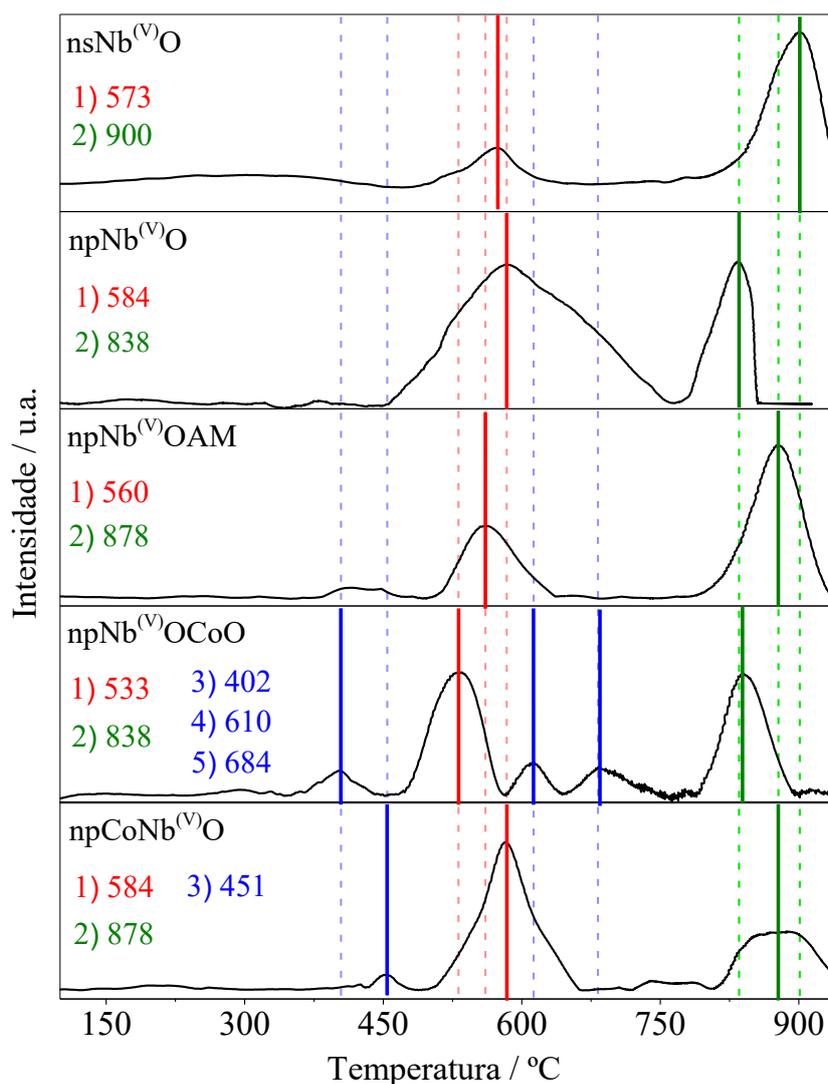
A introdução de outras espécies químicas no Nb_2O_5 pode ter um impacto significativo na redutibilidade do Nb^{+5} tanto nas regiões mais superficiais quanto nas internas da estrutura sólida. No caso do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$, os resultados indicam uma alteração no perfil de redução em toda a extensão do material. Apesar de a molécula colorida estar localizada na superfície, a elevada densidade eletrônica resultante da ressonância em sua estrutura tende a facilitar a redução das espécies superficiais, enquanto dificulta a transferência de elétrons para as espécies de Nb^{+5} mais profundamente inseridas na estrutura.

No caso do cobalto, a presença das espécies Co^{+2} ou Co^{+3} deve causar modificações distintas no ambiente químico do material, resultando em diferentes perfis de redução, uma vez que seus raios e coordenações podem variar bastante. O comportamento redutivo dos óxidos de cobalto é descrito como: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ com temperaturas de 300°C e entre 400 e 750°C (com máximo em 600°C) [273]. O sinal em 402°C no material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ pode indicar a redução das espécies Co^{3+} para Co^{2+} em superfície.

O raio cristalino das espécies Co^{+2} e Nb^{+5} [149] é semelhante quando estão em coordenação octaédrica de *spin* baixo, medindo 79 e 78 pm, respectivamente. Conseqüentemente, a substituição do Nb^{+5} por espécies Co^{+2} em domínios de NbO_6 não causaria uma distorção tão significativa da rede, embora altere a densidade eletrônica local e introduza vacâncias de oxigênio na estrutura. Já nos domínios de coordenação NbO_8 , onde a espécie Nb^{+5} possui raio cristalino igual a 88 pm, a substituição por Co^{+2} apenas é possível

alterando a coordenação local para um octaedro de *spin* alto (89 pm), o que provocaria grande distorção na rede cristalina, afetando de maneira mais significativa a temperatura de redução das espécies Nb^{+5} . Importante salientar que tais substituições podem ocorrer tanto no interior da estrutura, quanto na sua superfície [149,181].

Figura 3.17 – Comparação dos perfis de redução em atmosfera de H_2 com o aumento da temperatura.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Linhas em azul: sinais relativos à redução de espécies de Co; em vermelho: sinais relativos à redução das espécies Nb^{+5} mais superficiais; em verde: sinais relativos à redução das espécies Nb^{+5} no interior do material.

Já as espécies Co^{+3} se mostram menos suscetíveis a entrar, de fato, na estrutura do semicondutor. Primeiramente, essa espécie possui preferência por coordenações octaédricas. Por se tratar de um íon pequeno e de alta carga, a coordenação octaédrica de *spin* baixo é preferencial; nessa condição, seu raio cristalino é igual a 69 pm. Os únicos sítios cujo raio do Nb^{+5} se assemelha ao desse íon são locais de coordenação tetraédrica (raio do Nb^{+5} igual a 62

pm); no entanto, além de uma mudança drástica da coordenação local causar uma enorme distorção na rede, os materiais produzidos não devem possuir quantidades significativas de NbO_4 em sua estrutura, já que esses domínios, além de raros, são formados apenas em altas temperaturas. Portanto, a entrada da espécie Co(III) na estrutura do sólido parece ser improvável.

A substituição nos octaedros NbO_6 por essa espécie é ainda menos provável. Para que isso ocorra, o Co^{+3} deve adotar a coordenação octaédrica de *spin* alto, onde seu raio cristalino passa a ser 75 pm, mais próximo ao das espécies Nb^{+5} octaédrico. A configuração de *spin* alto para um íon de carga alta é bastante desfavorável, então, em suma, é provável que as espécies Co^{+3} se mantenham na superfície dos materiais, ao invés de no interior da rede, influenciando a redutibilidade das espécies Nb^{+5} superficiais, principalmente.

O material $\text{npNb}^{(V)}\text{OCoO}$ teve apenas a temperatura de redução as espécies Nb^{5+} em superfície alterada (de 582 para 531°C); a redutibilidade das espécies internas da estrutura praticamente se manteve (833°C). Uma possível explicação é a formação de oxihidroxí-agregados, como o CoO(OH) , e/ou Co_3O_4 na superfície desse material, conforme foi apontado pelos resultados de espectroscopia Raman. A predominância da espécie Co^{3+} nesse semicondutor influencia na temperatura de redução das espécies Nb^{5+} mais superficiais, já que sua entrada na rede do sólido é mais improvável.

No caso do material $\text{npCoNb}^{(V)}\text{O}$, não foi registrada mudança significativa na temperatura de redução das espécies de nióbio mais superficiais, porém as espécies internas tiveram sua redutibilidade diminuída, uma vez que a temperatura aumentou de 833 para 877°C. Isso pode ser um indício da inserção de espécies Co^{2+} na estrutura do material com menor influência das espécies de cobalto superficiais.

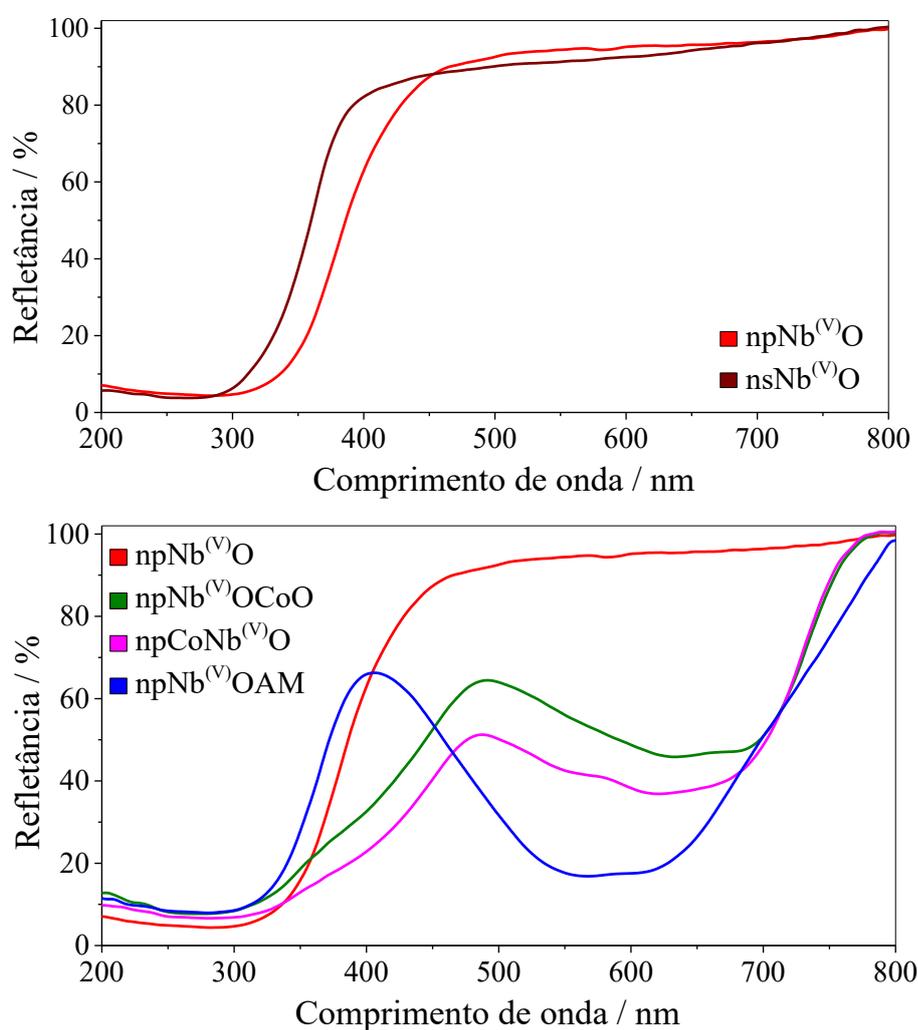
A diferença na proporção entre as espécies Co^{3+} e Co^{2+} nesses dois materiais também foi corroborada pelos resultados de EELS, que deram indícios de uma maior quantidade de Co^{3+} no material $\text{npNb}^{(V)}\text{OCoO}$.

3.5.3. Propriedades semicondutoras

As propriedades fotocatalíticas de um semicondutor podem ser estudadas, também, através de sua absorção ótica. Essas propriedades foram analisadas por meio do espectro de refletância difusa dos materiais.

A Figura 3.18 apresenta os espectros de refletância difusa de cada material nas faixas UV e visível do espectro eletromagnético (200 – 800 nm). Nos casos de materiais que possuem ordem apenas em curtas distâncias, as propriedades óticas se caracterizam pela presença de uma "cauda" na região onde começa a absorção de luz. Essa região geralmente é transparente em materiais cristalinos. A formação dessa "cauda" se deve à presença de estados eletrônicos localizados na faixa de energia entre as bandas de borda (valência e condução). Abaixo dessa "cauda", a absorção permanece alta devido às transições eletrônicas interbanda, semelhantes às que ocorrem em cristais [16].

Figura 3.18 – Espectros de refletância difusa para os materiais sintetizados.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Através dos valores de refletância, é possível aplicar as fórmulas de Tauc (Equação 3 – 10), Cody (Equação 3 – 11) e Sokolov (Equação 3 – 12) a materiais semicondutores que não absorvem (ou absorvem muito pouco) energia abaixo do *bandgap* fundamental. Isso significa que esses materiais não possuem estados de absorção significativos entre as bandas de valência

e condução do material de base. Ao representar graficamente as suas Funções de Kubelka-Munk (F_{KM}) modificadas em relação à energia da luz incidente ($h\nu$), utilizando diferentes valores de p para as transições mais prováveis, é factível determinar o valor de E_g fundamental por meio da extrapolação do ajuste linear. Essa abordagem pode ser aplicada a todos os materiais semicondutores que atendam a essas condições, ou seja, $nsNb^{(V)}O$ e $npNb^{(V)}O$.

No entanto, é importante observar que, ao aplicar essa metodologia a materiais que absorvem consideravelmente em energias abaixo desse valor de " E_g ", os resultados obtidos podem ser imprecisos devido às limitações das aproximações do modelo de Kubelka-Munk e dos métodos matemáticos utilizados.

Raciti e colaboradores (2017) compararam os métodos de Tauc e Cody para extrair E_g graficamente de dados experimentais envolvendo refletância e transmitância, com o objetivo de mostrar os prós e contras em termos de complexidade e precisão [274]. Foram usados semicondutores de germânio com diferentes dimensões para provar que os resultados podem ser aplicados desde *quantum dots* a sistemas maiores. O método de Tauc se mostrou mais confiável e simples para extrair E_g através de ERD, pois seus resultados convergiram satisfatoriamente com o método exato usado para determinar o *bandgap* dos materiais do trabalho. O método de Cody superestimou o espectro de absorção e, como consequência, subestimou sistematicamente o E_g . Além disso, usando a matemática de Tauc, a porção linear do gráfico foi muito maior em comparação à de Cody, levando a uma melhor avaliação de E_g .

Entretanto, o estudo realizado por Liu e sua equipe em 2016 utilizando semicondutores de Ge/SiO₂ demonstrou que o uso da abordagem de Tauc na determinação do *bandgap* pode levar a uma incerteza considerável; isso ocorre devido à dependência do coeficiente angular da equação em relação à energia. Por outro lado, o modelo de Cody se mostrou capaz de fornecer uma determinação mais precisa e não ambígua de E_g , sem a necessidade de fazer "suposições" [212].

De acordo com Sánchez-Vergara *et al.* (2012), a espessura do material desempenha um papel significativo na determinação do *bandgap* quando se trabalha com a matemática de Tauc, mas tem uma relevância mínima quando se utiliza a abordagem de Cody. Em seus experimentos, no entanto, os dois modelos produziram estimativas semelhantes para o valor de E_g [275].

Mok e O'Leary (2007) destacam a importância de exercer grande cautela ao extrair conclusões sobre os valores de *bandgap* por meio de qualquer método matemático, a fim de

evitar a apresentação de resultados equivocados [194]. A divergência de informações e quantidade de advertências presentes na literatura sugerem que a escolha entre os modelos matemáticos pode depender da natureza específica do material sob investigação.

Para melhor esclarecer essa questão, os três métodos foram avaliados para os materiais abordados neste estudo. Os gráficos relacionados aos tratamentos matemáticos realizados podem ser encontrados nos Anexos E e F. Os valores encontrados para os semicondutores sem modificação química, usando transições permitidas direta ($p = \frac{1}{2}$) e indireta ($p = 2$) para a matemática de Tauc e Cody, e transição indireta proibida ($p = 3$), usando Sokolov, são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Valores de bandgap dos materiais sem modificação química, calculados a partir da extrapolação das curvas dos métodos de Tauc e Cody para as duas transições permitidas e do método de Sokolov para a transição indireta proibida.

Material	E_g / eV				
	$p = \frac{1}{2}$ (direta permitida)		$p = 2$ (indireta permitida)		$p = 3$ (indireta proibida)
	Tauc	Cody	Tauc	Cody	Sokolov
nsNb ^(V) O	4,0 ± 0,2	3,9 ± 0,2	3,5 ± 0,2	3,4 ± 0,2	3,1 ± 0,2
npNb ^(V) O	3,6 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,0 ± 0,2

Os resultados mostram valores muito similares quando as matemáticas de Tauc e Cody são aplicadas para as transições permitidas. Segundo a definição de *bandgap* fundamental, é razoável afirmar que esses materiais são semicondutores de *gap* indireto.

Para o material npNb^(V)O, os três ajustes para as transições indiretas resultaram em valores muito próximos. Isso nos leva a concluir que esse material possui uma absorção fundamental indireta permitida, com um *bandgap* na faixa da luz UVA do espectro eletromagnético, aproximadamente em torno de 400 nm. No entanto, o melhor ajuste linear para o material nsNb^(V)O foi o de Sokolov, com 0,7 eV de faixa linear contra 0,2 eV para os métodos de Tauc e Cody, além de resultar em menor valor de energia para o *bandgap*; a absorção fundamental desse material deve ocorrer por meio de uma transição indireta proibida, na mesma região de energia do material anterior.

Esses dados estão de acordo com o que já foi reportado na literatura [276]; muitos estudos de Tauc (1974) mostram que as transições indiretas são as mais comuns em semicondutores com características não cristalinas e, ainda, diversos autores já reportaram esse tipo de transição para o TiO₂ na forma rutilo [21,277–281]. O fato de os valores de energia para

transições diretas serem maiores que para indiretas também não é incomum para materiais com baixa cristalinidade e esse mesmo comportamento já foi reportado em vidros com Nb₂O₅ em sua composição [204]. O alto *gap* de absorção fundamental de compostos do sistema Nb–O é devido aos processos de transferência de carga nos grupos NbO_x (2p → 4d)[282].

Para a estimativa dos valores de *bandgap* dos materiais modificados quimicamente, uma alteração dos modelos matemáticos precisou ser feita. Materiais com defeitos estruturais significativos, dopados ou com a superfície modificada, por exemplo, podem possuir estados interbandas que se refletem no espectro de absorção como uma cauda de Urbach adicional, ou seja, mais uma banda ampla de absorção (mostradas nas linhas de coloração verde, magenta e azul na Figura 3.18, como transmitância, para os materiais quimicamente modificados). Nesses casos, uma aplicação direta de qualquer um dos três métodos resulta em uma estimativa imprecisa de E_g, principalmente para o método de Tauc. Embora esse seja um equívoco comum apenas pela inaplicabilidade dos métodos nesses casos [214], pesquisadores da área estão bem cientes desse problema e têm sugerido vários modelos ou correções matemáticas para melhorar a estimativa de E_g [209,212,274].

Neste trabalho, a correção dos modelos matemáticos foi feita através do método da *baseline*, como explicado na Seção 3.4.7, e os resultados são apresentados através dos valores encontrados na correção de Tauc, já que o bom ajuste linear permitiu valores muito próximos através das três metodologias modificadas. Após os cálculos, as transições indiretas e direta proibida se mostraram degeneradas, dentro do erro. Os valores estão resumidos na Tabela 3.6.

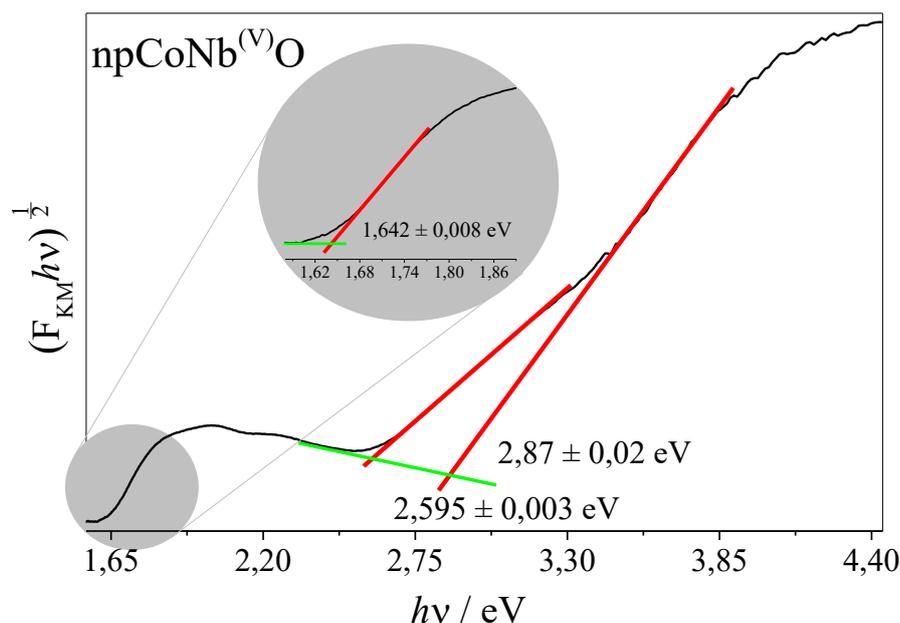
Tabela 3.6 – Valores de *bandgap* dos materiais quimicamente modificados, calculados a partir da extrapolação das curvas de Tauc acopladas ao método da *baseline*, para todos os tipos de transições.

Material	E _g ^{Tauc} / eV	
	Transição direta permitida	Transições indiretas e direta proibida
npNb ^(V) OCoO	3,614 ± 0,007	2,94 ± 0,02
	-	2,581 ± 0,003
	1,717 ± 0,008	1,64 ± 0,01
npCoNb ^(V) O	3,598 ± 0,002	2,87 ± 0,02
	-	2,595 ± 0,03
	1,72 ± 0,01	1,642 ± 0,008
npNb ^(V) OAM	3,57 ± 0,02	3,32 ± 0,01
	2,1 ± 0,1	2,09 ± 0,01
	1,722 ± 0,001	1,700 ± 0,005

Ao comparar os valores calculados após a aplicação do método ajustado, observou-se que as energias de absorção foram bastante semelhantes entre todos os tipos de transição, o que sugere um ajuste eficaz do método. No entanto, uma observação interessante surgiu ao considerar as transições diretas permitidas nos materiais contendo cobalto. Para esse tipo de transição, apenas dois valores de absorção puderam ser identificados, enquanto os outros apresentaram três regiões de absorção distintas.

A Figura 3.19 exibe um gráfico da função de Tauc para a transição indireta permitida aplicada ao material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$, evidenciando as três regiões de absorção identificadas e suas respectivas intensidades relativas (com base na faixa linear do gráfico). Uma representação similar, com cálculos correspondentes, para o material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ pode ser encontrada no Anexos H.

Figura 3.19 – Método de Tauc acoplado ao método da baseline e aplicados à transição indireta permitida do material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$, mostrando os três gaps do material.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Portanto, é razoável concluir que esses materiais se mantêm semicondutores de *gap* indireto, com três regiões de absorção localizada na faixa visível do espectro eletromagnético. As duas absorções mais intensas ocorrem em, em aproximadamente, 432 e 478 nm e a mais fraca, em 755 nm. A terceira transição, que é menos intensa, provavelmente se origina de alguma transição proibida, como já foi relatado em materiais de Nb modificados quimicamente, nos quais as transições proibidas contribuíram para o bandgap fundamental do material devido à presença de estados entre as bandas [282–285].

Há casos, também, de materiais cujas transições proibidas são degeneradas com transições permitidas, por exemplo, no TiO_2 a transição indireta permitida é degenerada com a transição direta proibida [21]. Portanto, é muito difícil afirmar com propriedade a natureza dessas transições apenas pela metodologia utilizada.

O valor do *bandgap* do CoO medido por absorção ótica é igual a 2,8 eV para o *gap* indireto [286] e 5,43 eV para o *gap* direto [287]. Essa absorção do *gap* indireto também é encontrada para espécies de hidróxidos de cobalto (Co(OH)_2 e CoO(OH)) e para o Co_3O_4 , que possui íons Co^{3+} e Co^{2+} em sua estrutura [288]. Nesse óxido aparecem duas bandas relativas à transferência de cargas: a transição menos energética ($\approx 1,6$ eV) corresponde à banda de absorção do campo ligante, ocorrendo a transferência de cargas entre Co^{2+} e Co^{3+} , cujas vacâncias atuam comoceptoras de elétrons, e a transição mais energética na região do visível ($\approx 2,6$ eV) seria correspondente à banda transferência de carga dos íons óxido para os íons Co^{2+} [289–291]. Qiao e colaboradores (2013) descreveram, pela primeira vez, o que seria, realmente, o *bandgap* fundamental do Co_3O_4 , uma faixa de 0,74 eV, muito menor do que os valores geralmente encontrados. Esse *gap* se origina de uma transição d-d direta proibida por dipolo entre os cátions Co^{2+} dos sítios tetraédricos [178]. No entanto, esse *gap* não foi observado em nenhum dos materiais deste trabalho.

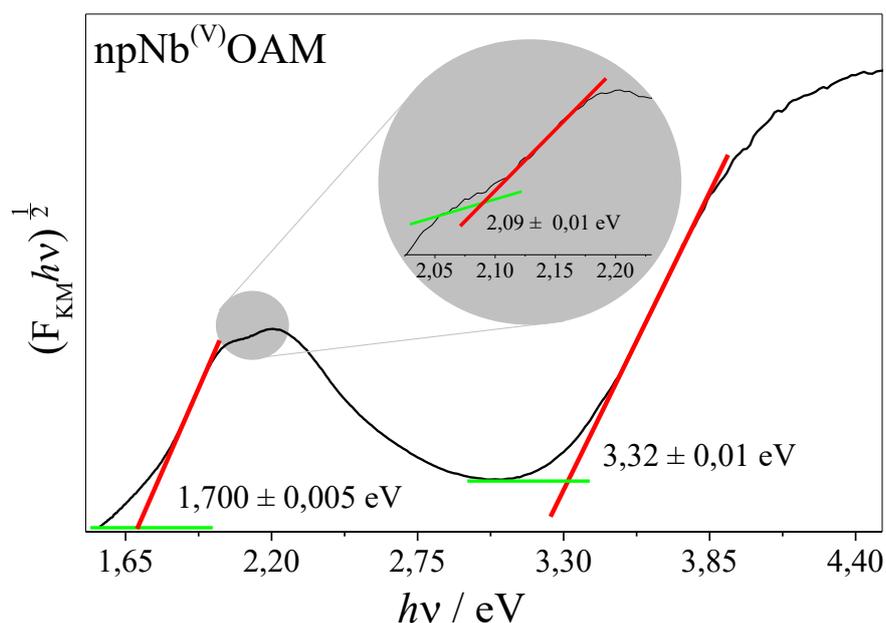
Os *gaps* na região do visível exibidos pelos materiais quimicamente modificados com Co podem ser justificados por três situações: (i) formação de aglomerados na superfície dos materiais, capazes de absorver em comprimentos de onda diferentes do suporte, como óxidos semicondutores; (ii) pela substituição de átomos de Nb do suporte por algum outro metal (dopagem), resultando na formação de níveis de energia intermediários entre as bandas de valência e condução, estreitando o *gap* e provocando um deslocamento na absorção para o vermelho [205]; ou (iii) pela formação de defeitos associados a vacâncias de oxigênio, resultando em centros de cores que absorvem a radiação da luz visível [292,293]. Esse último é o motivo mais comumente reportado na literatura, porém, no caso dos materiais sintetizados neste trabalho, não é possível afirmar se isso ocorre de fato.

Esses defeitos já existem nos materiais não modificados e essas fases não estequiométricas é que dão o caráter semicondutor do Nb_2O_5 , caso contrário ele seria um isolante. Todas essas possibilidades podem ter dado origem aos padrões de absorção dos materiais $\text{npNb}^{(V)}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(V)}\text{O}$. Os valores de *bandgap* encontrados para esses materiais indicam a existência de aglomerados superficiais em ambos os materiais, mas esse pode não ser o único tipo de modificação. As etapas de tratamento térmico na síntese podem

levado à associação algumas espécies de cobalto à estrutura do material de base, resultando em mais estados entre bandas e uma redução do *bandgap* original do material sem modificação.

Os cálculos para o material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ apresentaram três regiões de absorção para todas as formas de transição, cujos valores de energia encontrados foram muito similares, dentro dos erros. Assim, é razoável pensar que o material manteve seu *gap* indireto, uma vez que ele deriva do $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$. A primeira transição é a mais intensa e é relativa à base de Nb, localizada, ainda, na faixa UVA do espectro eletromagnético. Contudo, o material tem uma transição relativamente intensa (Figura 3.20), em 729 nm, que torna possível a sua ativação por luz visível, graças ao mecanismo de fotossensibilização. A molécula orgânica azul de metileno possui dois grandes sinais de absorção em 665 e 615 nm, o que equivale a 1,9 e 2,0 eV, respectivamente; valores muito próximos foram encontrados no material fotossensibilizado [294]. Assim, apesar de se acoplar ao material não modificado, o fotossensibilizador não parece ter sofrido nenhuma mudança significativa em sua estrutura.

Figura 3.20 – Método de Tauc acoplado ao método da baseline e aplicados à transição indireta permitida do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$, mostrando os três gaps do material.



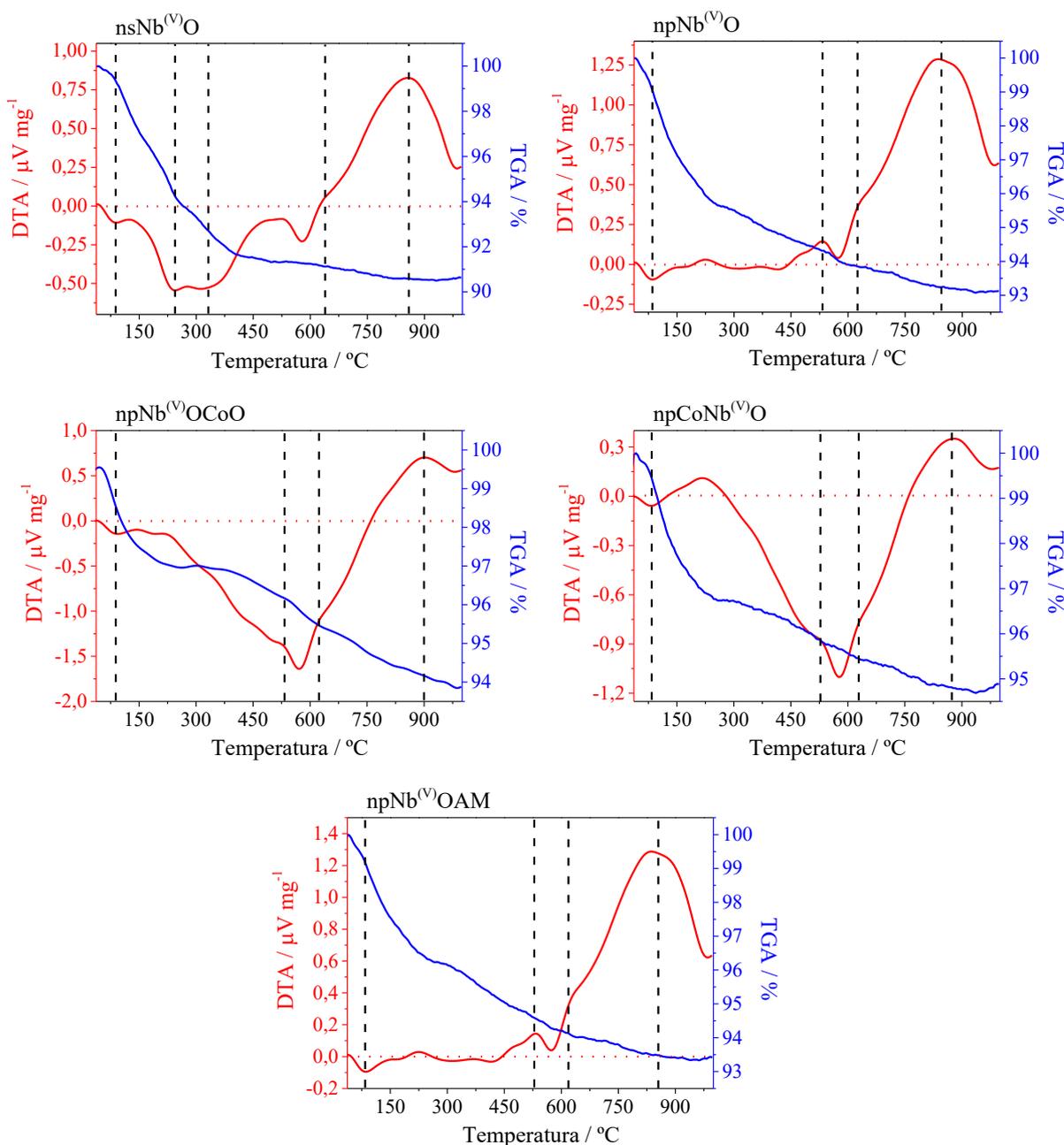
Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013

3.5.4. Estabilidade térmica

A estabilidade dos materiais frente à decomposição térmica foi estudada através da perda ou ganho de massa por termogravimetria (TGA/DTA – Figura 3.21). Os materiais apresentaram perdas de 3 a 6% em massa até cerca de 250°C, em eventos endotérmicos,

correspondendo à perda água adsorvida e água de cristalização nos materiais [82,146,295]. Esses eventos são continuados por alguma perda de massa em temperaturas entre 250 e 400°C, correspondentes a eliminação de algum resíduo de matéria orgânica proveniente, ou do surfactante, no caso os materiais preparados por rota sol-gel, ou do próprio precursor, no caso do $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$, sintetizado a partir do oxalato de nióbio e amônio, além da perda de amônia residual, que ocorre em 250°C [146,295].

Figura 3.21 – Curvas de TGA e DTA para cada um dos materiais.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013
As análises foram feitas em ar, até 1000°C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹.

Como já foi dito, o Nb_2O_5 sofre mudanças estruturais com o aumento da temperatura e isso pode ser visto como eventos exotérmicos no perfil de DTA. Todos os materiais, exceto o $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$, apresentaram perda de massa, com evento exotérmico em torno de 525°C . Isso corresponde a mudança da fase amorfa para a fase TT (pseudo-hexagonal), que ocorre na faixa de 450 a 600°C [146,296]. Um pequeno ombro aparece no perfil de DTA entre 600 e 650°C , para todos os materiais, e corresponde à passagem da estrutura TT para a estrutura T (ortorrômbica). O último evento mais exotérmico para todos os materiais é a mudança de fase de T para H (monoclínica), na faixa de 800 a 900°C [297].

Não foram observados eventos significativos de ganho de massa nos materiais, mas as pequenas frações que ocorrem podem ser relativas à oxidação de porções não estequiométricas de Nb_2O_5 , como alguns sítios de composição NbO_{5-x} , ou do Co^{2+} presente na fase Co_3O_4 , por exemplo [298].

3.6. Conclusões parciais

Com base nas análises realizadas, os materiais sintetizados por meio da rota sol-gel se mostraram aglomerados de nanopartículas cristalinas e anisotrópicas, com formação de mesoporos entre esses nanocristais. Por outro lado, o material produzido pela rota hidrotérmica revelou-se distinto, caracterizando-se pela ausência de poros e por uma estrutura cristalina pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5), além de maior área superficial em comparação com os demais materiais ($215,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ademais, esse material manteve a redutibilidade das espécies superficiais de Nb^{+5} em comparação ao seu análogo $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$, apesar da ausência significativa de sítios ácidos de Brønsted decorrente dos seus domínios octaédricos altamente distorcidos.

No que concerne ao bandgap (E_g), os materiais puros e modificados apresentaram valores semelhantes, indicando semicondutores de *gap* indireto, porém com transições principais distintas. A presença de espécies cobalto nos materiais modificados sugere a incorporação de Co^{+2} na estrutura interna, enquanto as espécies Co^{+3} concentram-se na superfície. Essas modificações propiciaram a geração de estados deslocalizados e/ou novas bandas de absorção nos fotocatalisadores, tornando-os aptos à excitação por luz visível.

As diferentes rotas sintéticas resultaram em materiais distintos, com proporções variadas entre as espécies Co^{+3} e Co^{+2} em cada semicondutor, distribuídas de forma singular na estrutura de cada um. O material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ exibiu uma quantidade superior de espécies Co^{+3} , concentradas na superfície e responsáveis pela redução significativa da sua área superficial

específica para $50,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e do volume de mesoporos para $0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, quando comparado ao seu precursor. Por outro lado, a síntese do material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ preservou a área superficial específica em $133,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, embora tenha resultado em um menor volume de mesoporos ($0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

No caso do material fotossensibilizado, a presença de uma molécula corante como fotossensibilizador introduziu novas regiões de absorção devido aos seus próprios orbitais HOMO e LUMO. Esses novos materiais apresentam a capacidade de se tornarem ativos quando expostos à luz visível, o que os torna mais vantajosos economicamente em comparação com os fotocatalisadores convencionais, como o TiO_2 , e, portanto, representam alternativas mais viáveis para aplicações industriais.

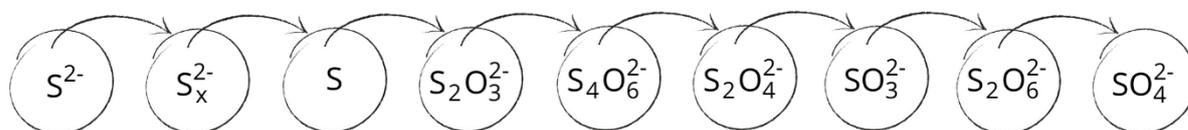
Em resumo, os resultados obtidos fornecem informações cruciais sobre as propriedades e o potencial de aplicação desses materiais como fotocatalisadores. Aqui, destaca-se a importância de selecionar a rota de síntese adequada para otimizar as características e desempenho do material. Essas descobertas têm implicações significativas no desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e economicamente viáveis para reações usando a energia solar.

4. DESCONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS: FOTO-OXIDAÇÃO DE SULFETOS INORGÂNICOS

4.1. Sulfeto inorgânico

Os sulfetos inorgânicos são compostos que contêm a espécie mais reduzida de enxofre, como H_2S , HS^- e S^{2-} . A oxidação dessas espécies pode levar a uma vasta gama de compostos, cujo enxofre se encontra em maiores estados de oxidação, como representado no Esquema 4.1.

Esquema 4.1 – Espécies inorgânicas de enxofre com números de oxidação variando de -2 a +6, em fase aquosa.



Desenhos construídos pela autora, com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

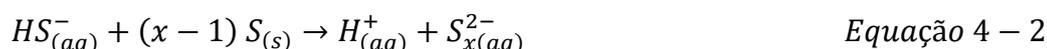
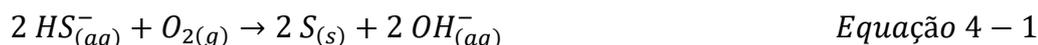
A presença de ácido sulfídrico (H_2S) em ambientes aquáticos e industriais é uma preocupação global devido a sua toxicidade intrínseca, capacidade de gerar chuva ácida, corrosividade e impacto econômico substancial. Originado principalmente de processos geológicos, o H_2S é encontrado em poços de petróleo e gás natural, bem como em efluentes industriais. A indústria, principalmente em setores como o de celulose, mineração e petróleo, constitui a principal fonte de contaminação de efluentes líquidos com íons sulfeto (S^{2-}), os quais, quando hidrolisados, formam H_2S [299].

Além disso, essa contaminação induz à corrosão nas tubulações, requerendo substituições dispendiosas e expondo riscos de vazamentos [300]. As águas residuais oriundas da indústria petrolífera podem apresentar concentrações de sulfeto de até 25000 ppm, o que suscita preocupações ambientais e de saúde geral [301]. Isso leva à implementação de sistemas de filtragem de ar, particularmente em plataformas de extração de petróleo e gás natural, para proteger os trabalhadores contra a exposição ao H_2S , substância altamente tóxica e letal, mesmo em concentrações mínimas [302].

A oxidação do sulfeto inorgânico pelo oxigênio atmosférico, sem a intervenção de catalisadores, é objeto de pesquisa extensiva, com diversos mecanismos propostos [303–305]. Alguns desses mecanismos são particularmente relevantes, como o proposto por Chen e Morris

(1972), que opera em meio neutro (pH = 7), ou ligeiramente ácido/alcalino, e o mecanismo proposto por Avrahami e Golding (1968), que ocorre em pH acima de 9.

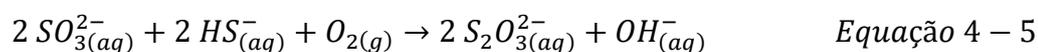
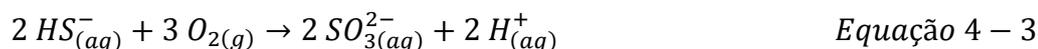
Segundo Chen e Morris (1972), a oxidação de sulfetos inorgânicos pelo oxigênio do ar, em pHs próximos a 7, resulta na formação de enxofre elementar e polissulfetos [306]. As espécies predominantes de sulfeto em pHs próximos à neutralidade são o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o íon bissulfeto (HS⁻); as Equações 4 – 1 e 2 representam esse mecanismo:



onde S_x²⁻ é um polissulfeto com x entre 2 e 5.

Como os polissulfetos são espécies termodinamicamente mais instáveis, eles podem continuar a reagir com o oxigênio do ar para formar várias outras espécies de estados de oxidação maiores, como ilustrado no Esquema 4.1. De acordo com os autores, os polissulfetos podem agir como os próprios catalisadores das reações e, quanto maior sua concentração, maior a velocidade da reação.

Para Avrahami and Golding (1968), pHs acima de 9 não favorecem a formação dos produtos citado acima. O mecanismo proposto por eles está representado nas Equações 4 – 3 a 5, para pH acima de 11, onde a espécie de sulfeto predominante é o HS⁻. Ainda segundo os autores, o oxoânion tiosulfato (S₂O₃²⁻) é bastante estável nessa faixa de pH e a formação de íons sulfato (SO₄²⁻) é bastante lenta [303].



A oxidação do sulfeto inorgânico a formas menos tóxicas de enxofre é uma das aplicações selecionadas para testar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados neste trabalho.

4.2. Efluentes contendo sulfeto inorgânico

A presença de efluentes contendo enxofre representa uma preocupação substancial devido aos efeitos adversos que podem desencadear. Tais efluentes têm a capacidade de acidificar as águas, aumentar o potencial de corrosão e, mesmo em concentrações reduzidas,

causar danos significativos à saúde de animais e seres humanos, além de serem conhecidos por seu desagradável odor [299].

Além da problemática relacionada à presença de sulfetos inorgânicos em efluentes industriais, outras atividades contribuem significativamente para a liberação desses compostos no meio ambiente. Isso inclui a produção de metano por meio da oxidação anaeróbia, em biodigestores, e os processos de extração e beneficiamento de minérios sulfetados. Adicionalmente, a drenagem ácida de mina, decorrente da oxidação natural de minerais sulfetados, pode agravar ainda mais a situação [307].

Embora os processos biológicos tenham evoluído para tratar eficazmente a matéria orgânica e nutrientes presentes nos efluentes ao longo do tempo, os reatores anaeróbios de alta-taxa do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) emergiram como uma solução vantajosa em comparação com os sistemas aeróbios convencionais. No entanto, esses reatores ainda enfrentam desafios, principalmente em relação às emissões gasosas, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) [299]. A oxidação bacteriana desses efluentes é capaz de eliminar as propriedades tóxicas em concentrações muito baixas de S^{2-} , no entanto, concentrações acima de 70 ppm inibem o metabolismo bacteriano [308].

Os desafios impostos pela geração e emissão desse gás a partir de instalações de tratamento de águas residuais são consideráveis, envolvendo não apenas o desconforto causado pelo mau odor, mas também riscos para a saúde humana por se tratar de um gás altamente tóxico e irritante para o organismo, atuando sobre o sistema nervoso, olhos e vias respiratórias [300]. A gestão eficaz desse poluente se torna imperativa, especialmente nas instalações de tratamento de águas, onde incidentes fatais podem ocorrer durante as operações de manutenção.

Agências reguladoras, como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), estabeleceram diretrizes rigorosas para a presença de sulfetos em água potável, estipulando um limite de menos de 200 ppm [309,310]. No contexto regulatório brasileiro, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução 430/2011, que complementa e altera a resolução 357/2005, determina que a quantidade máxima de enxofre em efluentes lançados em corpos d'água não deve exceder 1,0 ppm. Para a classificação de um corpo d'água como potável, os limites máximos de sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto não dissociado (H_2S) estabelecidos pela norma são de 250,0 ppm e 2,0 ppb, respectivamente. Diante dessas regulamentações rigorosas e das preocupações com a presença desse contaminante, inúmeros estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de métodos para seu tratamento e remoção [299,311–313].

A adsorção, amplamente utilizada na remoção de sulfetos inorgânicos, é reconhecida pela sua robustez na eliminação de uma variedade de poluentes, juntamente com a simplicidade operacional que oferece [314–316]. No entanto, pode ser um processo lento quando comparado com métodos avançados de oxidação. Além disso, a adsorção geralmente carece de especificidade, frequentemente requer o uso de múltiplos adsorventes, gera resíduos em excesso e exige a regeneração dos adsorventes para manter o processo, o que aumenta o custo global [317–320].

Em contrapartida, outros métodos tradicionais de remoção de sulfetos, como a biofiltração, lavagem química úmida e incineração, têm sido amplamente adotados [321–325]. No entanto, essas abordagens também apresentam desvantagens notáveis, incluindo a falta de estabilidade a longo prazo, a destruição de componentes-chave ou a necessidade de produtos químicos e alto consumo de energia [326]. Esses desafios ressaltam ainda mais a necessidade premente de soluções mais eficientes e sustentáveis no tratamento desse tipo de poluente.

Em geral, os métodos mais recentes para o tratamento de sulfetos inorgânicos abrangem tecnologias que visam à formação de espécies de enxofre com maior estado de oxidação, como sulfatos e polissulfetos. Por outro lado, a fotocatalise, embora promissora, tem sido subexplorada em comparação com as abordagens convencionais, principalmente devido à dependência da radiação UV, o que limita seu potencial como uma tecnologia acessível e ambientalmente amigável [327–330].

Nesse contexto, uma atenção considerável vem sendo voltada ao desenvolvimento de materiais ativados por luz visível, visando aprimorar os sistemas fotocatalíticos. Essa abordagem visa explorar a ativação direta dos fotocatalisadores por fontes de luz solar, tornando o processo mais econômico e ambientalmente sustentável, superando assim as limitações associadas à radiação UV.

A pesquisa subsequente visa investigar e contribuir para o desenvolvimento dessa abordagem, com o objetivo de fornecer uma solução mais eficaz para o tratamento de resíduos contendo sulfetos inorgânicos, abordando as preocupações ambientais e de saúde pública associadas a esses compostos. A pesquisa explora a fotodegradação como uma abordagem promissora, buscando superar as limitações associadas à radiação UV através dos novos materiais sintetizados, tornando o processo mais acessível e ecologicamente sustentável.

4.3. Metodologia

Alguns dos materiais sintetizados foram testados na foto-oxidação de sulfeto inorgânico usando luz visível. Devido ao esgotamento das fontes de energia não-renováveis, as fontes de energia renováveis, em especial a energia solar, serão cruciais no futuro [331,332]. Nesse contexto, os fotocatalisadores mais desejáveis são aqueles que são ativados por luz visível, uma vez que a energia solar é abundante e composta 45% por essa radiação [333]. Além disso, as fontes de excitação na região UV do espectro eletromagnético fazem com que os custos com o processo sejam significativamente aumentados [64].

4.3.1. Estudo cinético da fotocatalise

4.3.1.1. Preparação da solução estoque de sulfeto de sódio e construção da curva padrão:

Dissolveu-se sulfeto de sódio encaidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) em água deionizada de modo a produzir uma solução estoque de concentração 3805 ppm (508 g L^{-1} de íons S^{2-}). A concentração exata dessa solução foi determinada por titulação com HCl $0,1081 \text{ mol L}^{-1}$, previamente padronizado.

Foram feitas 10 diluições da solução estoque para construir uma curva padrão que relaciona a concentração de íons sulfeto com a absorbância medida por espectroscopia na região do UV-Vis. As medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do Departamento de Química da UFMG, utilizando um espectrômetro UV-2550 (Shimadzu), com leitura principal em 229,5 nm.

4.3.1.2. Testes fotocatalíticos (luz visível):

Foram preparadas suspensões contendo 30 mg do fotocatalisador e 30 mL de uma solução de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ de, aproximadamente, 5000 ppm de íons S^{2-} . As suspensões foram agitadas a 300 rpm em um agitador magnético e mantidas em banho termostatizado a $15, 25$ e $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Após 1 h de agitação para equilíbrio térmico e de adsorção, as suspensões foram irradiadas com luz visível branca (150 W, IP66) por 4 horas. Alíquotas de 100 μL foram coletadas em tempos específicos ao longo da fotorreação e filtradas em filtros de seringa. As amostras filtradas foram diluídas para 10 mL, utilizando água deionizada, e a concentração de sulfeto remanescente foi determinada por espectroscopia UV-Vis usando o mesmo equipamento descrito para a curva padrão.

A concentração de sulfeto em solução foi determinada através da curva padrão previamente construída. Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados estão apresentados como uma média desses valores. Os dados foram utilizados para calcular as constantes de velocidade das reações em diferentes temperaturas, energias de ativação, ordem de reação e tempos de meia-vida.

4.3.1.3. Testes catalíticos (escuro):

Foram preparadas suspensões contendo 10 mg do fotocatalisador e 10 mL de uma solução de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ de, aproximadamente, 5000 ppm de íons S^{2-} . As suspensões foram agitadas a 300 rpm em um agitador orbital e mantidas em banho termostatizado a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Após 1 h de agitação para equilíbrio térmico e de adsorção, seguiu-se para 4 horas de reação. Alíquotas de 100 μL foram coletadas em tempos específicos ao longo da reação e filtradas em filtros de seringa. As amostras filtradas foram diluídas para 10 mL, utilizando água deionizada, e a concentração de sulfeto remanescente foi determinada como descrito anteriormente.

4.3.1.4. Cálculos dos parâmetros cinéticos:

Os cálculos cinéticos foram realizados a partir dos dados que seguiram a regra estabelecida para o método das velocidades iniciais, limitando-se a até 30% de degradação. Nesse contexto, para estimar tanto a ordem da reação quanto a constante aparente de velocidade, e calcular os tempos de meia-vida das reações, recorreu-se às leis de velocidade integradas:

$$[\text{S}^{2-}] = [\text{S}^{2-}]_0 - kt \quad \text{Equação 4 - 6}$$

$$\ln[\text{S}^{2-}] = \ln[\text{S}^{2-}]_0 - kt \quad \text{Equação 4 - 7}$$

$$\frac{1}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1}{[\text{S}^{2-}]_0} + kt \quad \text{Equação 4 - 8}$$

As Equações 4 - 6 a 8 correspondem às leis integradas para a velocidade de reações de pseudo-ordem zero, primeira e segunda ordem, respectivamente. Os estudos cinéticos, utilizando testes estatísticos como o coeficiente de determinação (R^2) e o teste não linear qui-quadrado (χ^2 , Equação 4 - 9), possibilitaram uma aproximação da ordem de reação.

$$\chi^2 = \sum \frac{(c_{\text{exp}} - c_{\text{cal}})^2}{c_{\text{cal}}} \quad \text{Equação 4 - 9}$$

No contexto destes estudos, a concentração experimental (c_{exp}), derivada da curva padrão, foi comparada à concentração calculada (c_{cal}), obtida pela curva que melhor se ajusta às possíveis ordens de reação (Equações 4 - 6 a 8). Valores menores de qui-quadrado indicam

uma maior similaridade entre o modelo teórico e os resultados experimentais, enquanto valores elevados apontam para o oposto [334].

Os tempos de meia vida foram calculados após os ajustes das curvas e a escolha do melhor modelo e ordem de reação. A energia de ativação da reação foi calculada de acordo com a Equação de Arrhenius (Equação 4 – 10), que permite calcular a variação da constante de velocidade aparente de uma reação química com a mudança da temperatura:

$$k_{ap} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equação 4 – 10}$$

onde A é uma constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante dos gases e T, a temperatura.

Os diferentes valores de k_{ap} calculados através do melhor ajuste de ordem de reação, nas três diferentes temperaturas dos experimentos, foram usados na plotagem de um gráfico de $\ln k_{ap} \times T^{-1}$, baseado no rearranjo da Equação 4 – 10 (Equação 4 – 11), para determinação do valor de E_a .

$$\ln k_{ap} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 4 – 11}$$

A eficiência relativa (E.R.) da atividade fotocatalítica dos materiais foi calculada comparando-se a concentração inicial de sulfeto com as concentrações após 4 horas de reação na presença de luz visível, com e sem o fotocatalisador, conforme mostrado na Equação 4 – 12.

$$E.R. = \left(100 - \left(\frac{c_0 - c_{FTL}}{c_0 - c_{FTC}} \times 100 \right) \right) \quad \text{Equação 4 – 12}$$

sendo c_0 a concentração inicial em ppm de S^{2-} , c_{FTL} é a concentração após 4 h de reação na presença de luz visível e ausência de fotocatalisador, e c_{FTC} é a concentração após 4 h de reação fotocatalisada.

4.3.2. Estudo do mecanismo de reação

Estudos foram conduzidos nas mesmas condições dos testes fotocatalíticos a 25°C, adicionando-se, separadamente, supressores conhecidos de espécies reativas, nas seguintes quantidades: 22 mg de ciclo-hexa-2,5-dien-1,4-diona (*p*-benzoquinona), 3 mL de uma solução 98% de nitrato de prata ($AgNO_3$) em água, 33 mg de β,β -caroteno (betacaroteno), 152 μ L de propan-2-ol (isopropanol) e 332 mg de iodeto de potássio (KI). A concentração de espécies de sulfeto remanescente, após 4 horas de reação, foi determinada conforme já descrito.

4.3.3. Caracterização dos produtos da fotocatalise

Após as 4 horas de fotorreação, as soluções foram filtradas para recuperação do fotocatalisador. Os sobrenadantes foram secos à temperatura ambiente, para retirada do solvente, e os produtos foram caracterizados por espectroscopia Raman. Os espectros de Raman foram coletados à temperatura ambiente usando o LabRAM HR Evolution. As amostras foram excitadas com a linha de 633 nm de um laser Air/Krion, 8 mW de potência, focado nas amostras com uma objetiva de 50x. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG.

4.3.4. Estudo do reuso dos materiais

Seis reações consecutivas, após filtragem e retirada do sobrenadante, foram realizadas com uma solução 5000 ppm de sulfeto para avaliar a robustez dos fotocatalisadores. O rendimento das reações foi analisado pela concentração final de sulfeto medida por espectroscopia UV-Vis. Foram estudadas duas condições de reuso, de acordo com o tratamento dos materiais entre os ciclos: (i) materiais sem nenhum tratamento entre um ciclo e outro e (ii) materiais lavados por três vezes com água entre os ciclos.

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Cinética

A curva padrão (10 – 100 µL) para determinação das concentrações de sulfeto ao longo dos estudos, bem como seus parâmetros estatísticos, encontra-se no Anexo I. A quantificação de sulfeto nos experimentos foi feita através das medidas de absorvância e do uso da curva padrão, conforme a Equação 4 – 13.

$$c_{S^{2-}} = \left(\frac{Abs - a}{b} \right) \times \frac{1}{f_{diluição}} \quad \text{Equação 4 – 13}$$

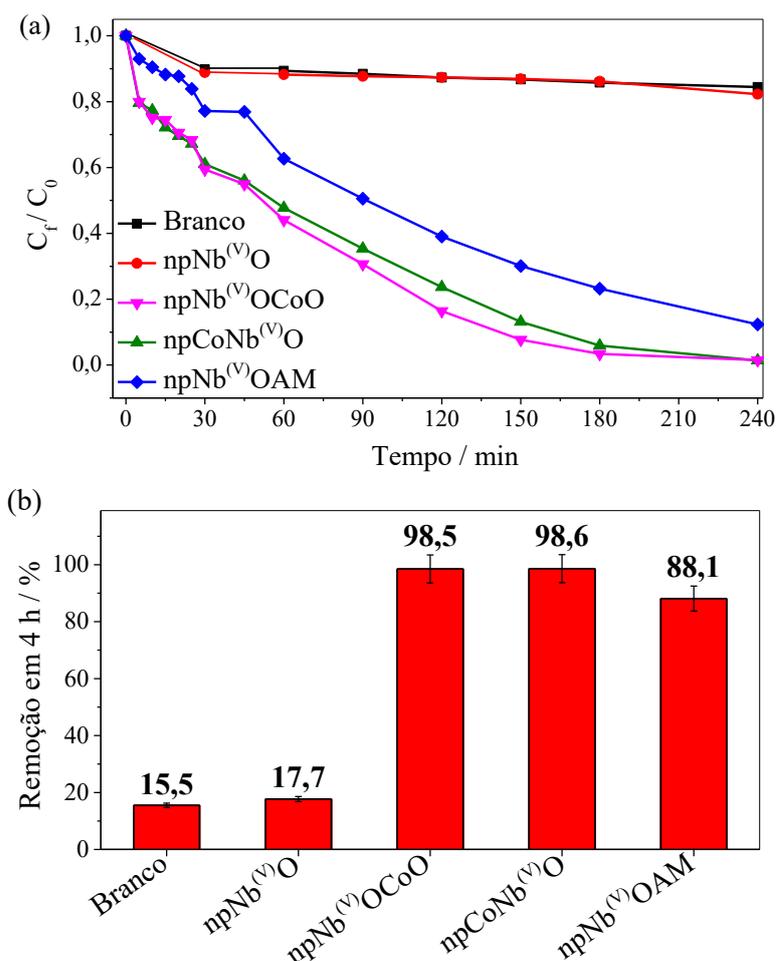
onde $c_{S^{2-}}$ é a concentração de sulfeto, em ppm; Abs é a absorvância medida; a e b são os coeficientes linear e angular, respectivamente, da curva padrão; $f_{diluição}$ é o fator de diluição das alíquotas para a análise.

Estudos com ativação dos fotocatalisadores via irradiação com luz ultravioleta não se mostraram relevantes, pois foi observado que as espécies de sulfeto são completamente oxidadas em menos de 24 horas na presença dessa radiação, sem a necessidade de qualquer

catalisador adicional. Os resultados após o equilíbrio de adsorção também não serão discutidos, uma vez que a adsorção foi considerada extremamente baixa (menor que 1%). Portanto, o processo de remoção por adsorção do sulfeto inorgânico aos materiais foi descartado. Isso se deve ao fato de que, nas condições alcalinas das reações (com pH entre 9 e 11), estudos prévios de potencial Zeta [335] indicaram que os fotocatalisadores à base de Nb_2O_5 apresentam carga superficial negativa, assim como os substratos (HS^- , majoritariamente, e S^{2-}). Assim, a repulsão eletrostática impede a adsorção efetiva do substrato no material, não permitindo uma remoção expressiva através desse fenômeno.

As curvas cinéticas construídas para a remoção de sulfeto inorgânico em solução aquosa via fotocatalise, a 25°C , bem como os resultados da foto-oxidação após 4 h de reação estão exibidos na Figura 4.1. As demais curvas para as fotorreações a 15 e 35°C podem ser encontradas nos Anexos K e L.

Figura 4.1 – (a) Tendências cinéticas e (b) resultados da remoção de 5000 ppm de sulfetos através de fotocatalise utilizando luz visível, a 25°C .



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

O pH inicial das reações era 11 e, após 4 h de reação, alguns sistemas mostraram uma redução para 9. Nessas condições de pH, as espécies de sulfeto presentes são HS⁻ (majoritariamente) e S²⁻. A eliminação do sulfeto na forma de H₂S não foi considerada, uma vez que os estudos cinéticos foram conduzidos em sistema fechado. Além disso, em pH reacional acima de 8, a concentração dessa espécie é praticamente insignificante [336].

Os resultados obtidos através de testes estatísticos usando o coeficiente de determinação (R²) e o teste não linear qui-quadrado (χ^2) indicam que as reações fotocatalisadas seguem cinética de pseudo-primeira ordem, como a maioria das reações de fotocatalise [41,337,338]. No entanto, devido à alta concentração inicial de sulfeto nas soluções reacionais, a velocidade inicial da reação deve ser influenciada pela concentração de algum dos intermediários, ou espécies reativas.

Uma vez que o material npNb^(V)O não é um semicondutor capaz de ser ativado por luz visível, sua atividade e do branco da reação são bastante semelhantes, onde a degradação do sulfeto inorgânico ocorre apenas através dos processos de fotólise. As performances dos materiais contendo cobalto parecem ser semelhantes à primeira vista, contudo, principalmente em maiores temperaturas, é possível notar a diferença nos valores das constantes aparentes de velocidade (k_{ap}), listadas na Tabela 4.1, juntamente com os tempos de meia vida ($t_{1/2}$).

Tabela 4.1 – Valores calculados das constantes de velocidade aparente (k_{ap}) e tempos de meia vida ($t_{1/2}$) das fotorreações em pH 11, usando os fotocatalisadores sintetizados.

Material	T / °C	$k_{ap} / 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
fotólise	15	0,0172 ± 0,0006	4020 ± 141
	25	0,06 ± 0,01	1232 ± 316
	35	0,13 ± 0,01	532 ± 44
npNb ^(V) OCoo	15	1,60 ± 0,05	43 ± 1
	25	1,9 ± 0,4	36 ± 7
	35	2,2 ± 0,3	32 ± 4
npCoNb ^(V) O	15	0,76 ± 0,02	91 ± 3
	25	1,4 ± 0,1	50 ± 3
	35	1,508 ± 0,005	46,0 ± 0,1
npNb ^(V) OAM	15	0,55 ± 0,06	127 ± 14
	25	1,0 ± 0,3	70 ± 18
	35	1,4 ± 0,5	50 ± 18

Os distintos desempenhos fotocatalíticos desses materiais evidenciam suas diferenças químicas e estruturais, especialmente em relação à disposição das espécies iônicas de cobalto na matriz sólida do material. É interessante observar que o material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ demonstrou taxas de reação superiores em todas as temperaturas, apesar de sua menor área superficial específica ($50,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), em contraste com o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ ($133,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Tal fenômeno pode estar associado à maior prevalência de espécies Co^{+3} em sua superfície, conforme atestado por análises de espectroscopia Raman, EELS e TPR, favorecendo uma eficaz separação dos portadores de carga através da estabilização do campo ligante, minimizando a taxa de recombinação durante a ativação do material.

Adicionalmente, o óxido de nióbio(V) é categorizado como um semicondutor do tipo n em virtude do déficit de oxigênio em sua estrutura sólida, enquanto o cloreto de cobalto hexahidratado, após a calcinação, origina óxidos considerados semicondutores do tipo p devido ao seu déficit de metais [177]. A intersecção desses óxidos culmina em uma junção p-n, estabelecendo um campo elétrico intrínseco na matriz sólida [177,335]. Esse campo facilita o transporte dos portadores de carga, resultando na redução da taxa de recombinação e na potencialização da eficiência do fotocatalisador [65]. Além disso, Co(III) é uma espécie extremamente oxidante e a reação de redução para o par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ é mais favorável que a maioria das reduções que ocorrem com as ROS.

Todos esses fatores convergem para o rendimento quântico superior no material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, gerando um maior número de moléculas oxidadas por fóton, produzindo portadores de carga ativos que não sofrem recombinação antes de contribuir para a reação. A 30°C , por exemplo, esse fotocatalisador já oxidou, aproximadamente 99%, do sulfeto inorgânico após 2 horas de reação, enquanto o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ alcançou cerca de 93%.

No entanto, é importante observar que o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ também demonstrou um desempenho notável como fotocatalisador, em parte devido à sua elevada área superficial, que oferece um maior número de sítios ativos, além de também possuir espécies de cobalto em sua estrutura.

A literatura aborda a determinação quantitativa de íons Co^{2+} em solução aquosa com pH entre 10 e 11, empregando espectroscopia UV-Vis, com a banda principal localizada em aproximadamente 510 nm [339–341], conforme previsto para o $\text{Co}^{2+} \text{ d}^7$ octaédrico [342]. Em geral, a espécie Co(II) demonstra maior estabilidade em soluções aquosas convencionais. O íon Co^{3+} , por sua vez, é um forte agente oxidante e, em determinadas condições de pH típicas para a maioria das soluções aquosas, não exibe estabilidade termodinâmica. Soluções aquosas com

pH superior a 9 podem resultar rapidamente na formação de produtos gelatinosos ou precipitados contendo o íon Co^{3+} . A estabilização do Co(III) por meio de complexação com ligantes, como o EDTA, possibilitou a quantificação dessas espécies em solução aquosa oxidante, utilizando espectroscopia UV-Vis, com a banda principal localizada em 382 nm [339]. Estudos prévios realizados por Jacobsen e Selmer-Olsen (1961), com leitura em 380 nm, indicaram resultados similares, porém restritos a pHs abaixo de 9. Os mesmos autores observaram que, em pH 11, essa banda desaparecia completamente, provavelmente devido à decomposição do reagente [343].

Não foram identificadas as bandas características mencionadas em nenhum dos testes de lixiviação das espécies de cobalto para os materiais $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ e $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$; além disso, essas bandas não foram detectadas nas soluções reacionais ao longo de um período de 4 horas, sugerindo que a lixiviação do cobalto pode ser desconsiderada, nas condições do estudo.

É razoável inferir que os materiais modificados com cobalto exibem maiores constantes de velocidade em comparação ao material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$, que é ativado de maneira indireta por meio do mecanismo de fotossensibilização. Muito embora as análises cinéticas revelem alta capacidade do material fotossensibilizado em oxidar as espécies de sulfeto em solução, é fundamental salientar que esse material não se equipara, em potencial, aos outros dois materiais quimicamente modificados.

Isso se evidencia pela alta taxa de lixiviação da molécula corante, que é indicada pelo aparecimento de um sinal em 665 nm no espectro UV-Vis da solução reacional, característico do azul de metileno; além disso, pequenos sinais na região de 570-590 nm (amarelo) são observados, provenientes de produtos de degradação dessa molécula orgânica, que se torna um novo contaminante no meio reacional e compete com o contaminante alvo pelo processo de foto-oxidação. Essas observações reforçam a importância de avaliar minuciosamente a eficácia e a seletividade dos fotocatalisadores em aplicações ambientais e industriais.

As constantes de velocidade aparentes foram usadas para estimar a energia de ativação das fotorreações, através da equação de Arrhenius. Os resultados são mostrados na Tabela 4.2, no entanto, é importante salientar que esses cálculos não são tão simples e esses valores representam, apenas, uma tendência.

Tabela 4.2 – Valores estimados de energia de ativação (E_a) das reações de foto-oxidação de sulfeto inorgânico.

Material	E_a / kJ mol⁻¹
npNb ^(V) OC _o O	15 ± 2
npCoNb ^(V) O	34 ± 3
npNb ^(V) OAM	45 ± 2

Esses resultados se alinham de forma consistente com os demais dados do estudo, uma mostrando a redução substancial da energia de ativação da fotorreação pelo material npNb^(V)OC_oO. Por outro lado, o material não modificado (npNb^(V)O) não exerce um impacto significativo na foto-oxidação do contaminante nas condições deste estudo, visto que seus resultados se assemelharam ao do grupo de controle (branco da reação 96 ± 10 kJ mol⁻¹). Isso sugere que a energia de ativação calculada para esse material nada mais é que a barreira de energia a ser rompida para a degradação do sulfeto inorgânico via fotólise.

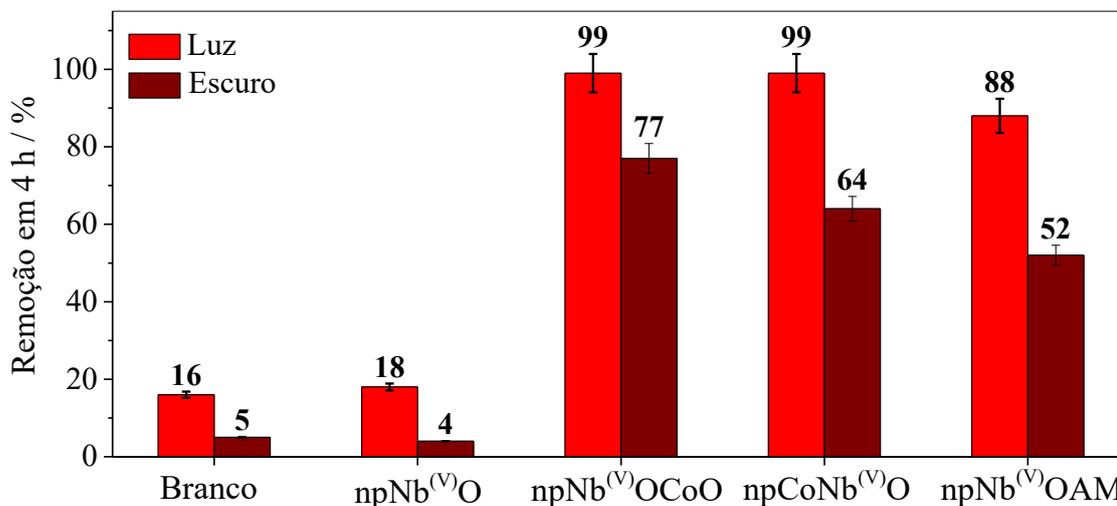
A análise da eficiência fotocatalítica relativa (E.R.) dos materiais em comparação à fotólise, conforme apresentado na Tabela 4.3, reforça de maneira significativa o alto potencial dos materiais de cobalto nesse tipo de aplicação. Todos os materiais modificados demonstram consistentemente uma eficiência relativa próxima a 84%, destacando a preeminência do processo fotocatalítico sobre a fotólise.

Tabela 4.3 – Eficiência relativa da fotocatalise frente à fotólise, após 4 h de fotorreação, a 25°C.

Material	E.R. / %
npNb ^(V) OC _o O	84 ± 4
npCoNb ^(V) O	84 ± 4
npNb ^(V) OAM	82 ± 4

Para efetuar uma comparação direta entre a eficiência dos materiais quando ativados pela luz visível (FTC_{at}) e em ausência de irradiação (C_{at}), realizaram-se reações similares às fotocatalíticas, porém sob condições de ausência de luz. A Figura 4.2 fornece uma análise comparativa abrangente dos resultados obtidos. Essas investigações possibilitam uma avaliação crítica da significância da fotocatalise em comparação à catalise convencional, empregando os mesmos materiais.

Figura 4.2 – Análise comparativa da remoção de sulfeto inorgânico usando os mesmos materiais na presença de luz visível e no escuro, após reação de 4 h.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

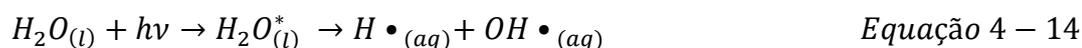
Observa-se que o rendimento das reações fotocatalisadas supera significativamente o desempenho das reações conduzidas no escuro. Tal fenômeno pode ser atribuído à junção das reações de fotólise, em menor proporção, e fotocatalise, o que resulta em uma notável oxidação do substrato. O desempenho satisfatório dos materiais contendo cobalto na oxidação, mesmo na ausência de luz, pode ser atribuído à presença do par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ nos dois materiais, embora em proporções distintas. Os resultados relacionados ao material fotossensibilizado apresentam uma complexidade adicional na análise, uma vez que a redução na concentração do sulfeto inorgânico vem acompanhada pela lixiviação do azul de metileno. Esse fator pode induzir reações secundárias em solução, acrescentando complexidade à discussão e demandando análises complementares.

4.4.2. Mecanismo

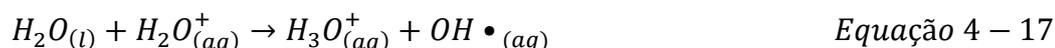
O primeiro mecanismo a ser considerado é a fotólise da água, que pode ocorrer na presença de luz. Esse mecanismo ainda não é bem conhecido, mas dois caminhos já foram propostos na literatura [344,345].

1º. A energia proveniente da irradiação UV ou visível faz com que a molécula de água fique “rica” em energia e isso provoca sua ruptura homolítica formando os radicais $\text{H}\cdot$ e $\text{OH}\cdot$. Esse excesso de energia da água fica mais concentrado no radical $\text{H}\cdot$, aumentando muito a sua energia cinética. Assim, essas espécies reagem quase imediatamente com

moléculas de água da primeira camada de hidratação do substrato, formando elétrons hidratados ($e^-_{(aq)}$) e íons H_3O^+ [346–349].



2º. Caso a energia de excitação esteja acima da energia de ionização da água, formam-se íons H_3O^+ , radicais $OH\bullet$ e elétrons hidratados [347,350–352].



Enquanto o primeiro mecanismo é governado pela fotoexcitação, que leva à formação do radical energético $H\bullet$ responsável por formar as espécies H_3O^+ e elétron hidratado, o segundo é dirigido pelo limite de ionização da molécula de água, que leva à formação das mesmas espécies. As transições eletrônicas da água para seu estado excitado são de 7,5 e 9,7 eV, enquanto sua energia de ionização em estado gasoso é 12,6 eV [338,345,353]. Assim, o mecanismo da fotólise da água é governado pela energia do fóton utilizado.

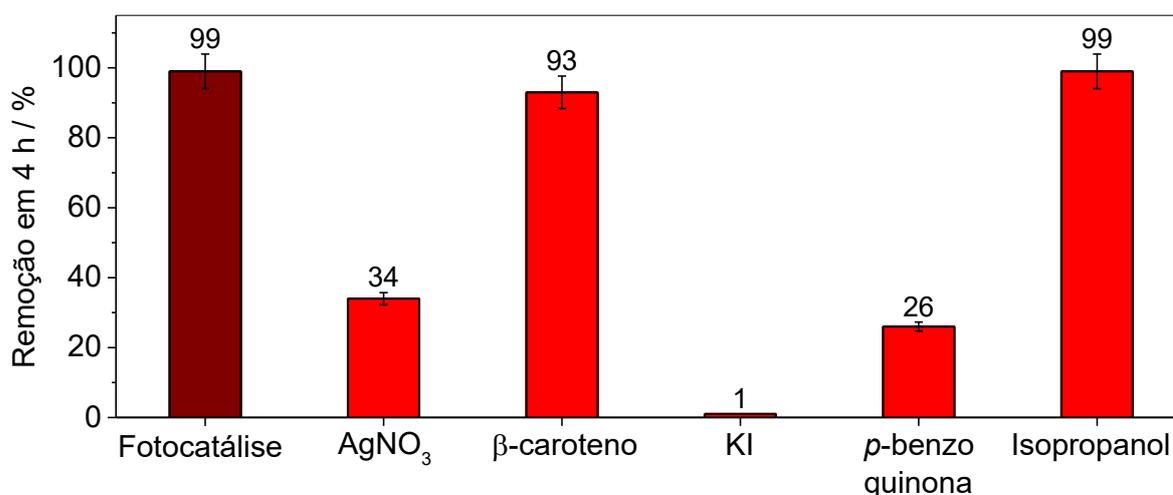
O segundo mecanismo é a fotólise da própria espécie de sulfeto (HS^-), que também pode ocorrer das duas formas listadas para a água. O estado eletrônico excitado de mais baixa energia desta espécie é relativo à transição $3p \rightarrow 4s$ e é centrado em 6,2 eV, porém a banda é bastante larga e múltiplas transições podem ocorrer com diferentes energias, inclusive menores que essa [354]. Já seu potencial de ionização é cerca de 13,5 eV [355]. Por questões energéticas, a fotólise da espécie de sulfeto é provável de ocorrer em maior extensão que a da água.

Já foi reportado que a foto-oxidação de sulfetos orgânicos ocorre, principalmente, através de espécies reativas de oxigênio (ROS) [301,356–360]. Quando os fotocatalisadores são excitados, eles geram elétrons fotoinduzidos na banda de condução, que permitem a formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) a partir do oxigênio molecular. Paralelo a isso, há, também, a transferência de energia dos éxcitons para algumas moléculas de oxigênio dissolvidas, acarretando o processo de *spin flip* eletrônico ($T_0 \rightarrow S_1$), dando origem a moléculas de oxigênio singlete (O_2^*). Segundo algumas propostas de mecanismos para a oxidação de sulfetos orgânicos, a reação entre esses oxidantes e as espécies de sulfeto dariam origem a um intermediário em comum, uma espécie de persulfóxido ($HS-O-O^{\bullet}$) [360–364]. Esta é uma espécie pouco estável que, no entanto, tem uma vida suficiente para sofrer uma infinidade de reações inter e intramoleculares.

Para um maior esclarecimento acerca do mecanismo das fotorreações estudadas e possíveis intermediários, foram realizados experimentos envolvendo supressores para diferentes espécies radiculares de oxigênio e portadores de carga. A literatura reporta o composto 1,4-benzoquinona como um eficiente supressor para radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e o $AgNO_3$ é bastante usado como sequestrador de elétrons precursores desses radicais [360]. Para moléculas de oxigênio singlete (O_2^*) pode-se usar o β -caroteno com a mesma finalidade [359]. A supressão de lacunas foi feita com KI [365] e dos radicais hidroxila (OH^{\bullet}), com isopropanol [362].

Os resultados resumidos na Figura 4.3 mostram que a ausência da espécie $O_2^{\bullet-}$ provoca uma grande redução no rendimento das fotorreações. Além disso, o baixo rendimento quando ocorre a supressão dos elétrons e lacunas gerados pela fotoexcitação confirma que o mecanismo pelo caminho de transferência de elétrons é o principal na foto-oxidação de sulfeto inorgânico. A supressão da espécie O_2^* causa, também, uma certa diminuição na velocidade da fotorreação, o que pode indicar que o caminho por transferência de éxciton também ocorra, mas em uma menor extensão. A espécie radicalar OH^{\bullet} , formada pela oxidação da água por espécies h^+ , não parece ter papel relevante nesse processo reacional. A oxidação dos radicais superóxido pelas lacunas (h^+) para a formação de O_2^* foi uma das hipóteses levantadas, no entanto, já existem estudos envolvendo foto-oxidação de sulfetos orgânicos, os quais mostram que as lacunas não são eficientes para esta reação em específico [359].

Figura 4.3 – Porcentagem de remoção de sulfeto inorgânico em 4 h de reação, a 25°C, usando como fotocatalisador o material $npNb^{(V)}OCoO$ e diferentes supressores de radicais/portadores de carga.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

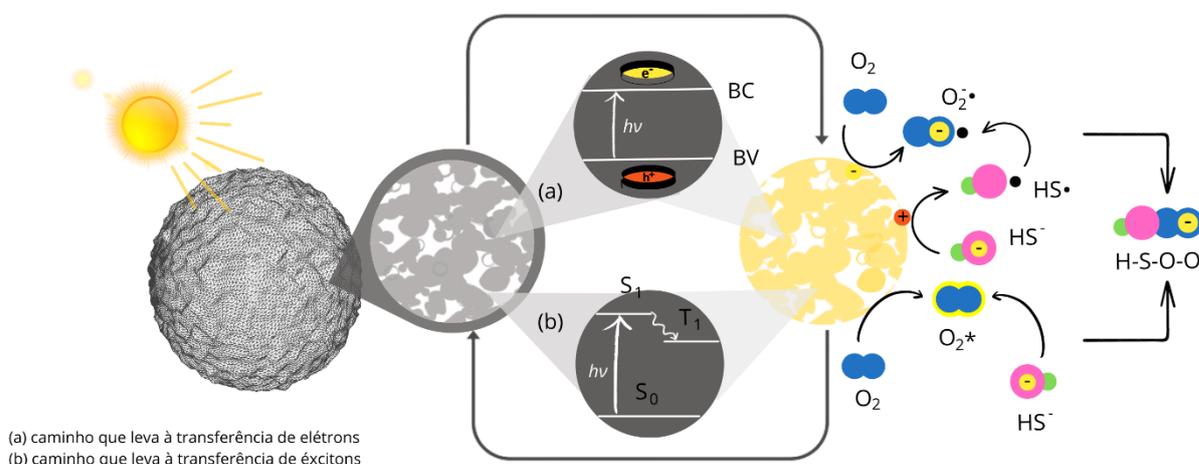
Da esquerda para a direita: reação sem sequestrador; reações com supressores de elétrons, oxigênio singlete, lacunas, radical superóxido e radical hidroxila.

Apesar de o caminho de transferência de elétrons seja o mecanismo principal, o alto desempenho catalítico dos materiais modificados na oxidação do sulfeto inorgânico pode ser atribuído a um mecanismo integrado catalisado pelas duas espécies reativas de oxigênio mais relevantes ($O_2^{\bullet-}$ e O_2^*). Isso também já foi reportado para espécies de sulfetos orgânicos [359–364]. A inibição quase total da reação pela supressão das lacunas chama a atenção para um terceiro possível mecanismo. O papel crucial das lacunas nos resultados obtidos parece nos levar a um caminho diferente do proposto para sulfetos orgânicos.

Embora a possível formação da espécie intermediária $HS-O-O^-$ nos leve à formação de diversas espécies oxigenadas de enxofre (como $S_2O_3^{2-}$ e SO_4^{2-} , por exemplo), ela não explica a formação de polissulfetos inorgânicos (S_n^{2-} e S_n^-), onde n varia de 2 a 6, que também são produtos da oxidação do S^{2-} . Portanto, algum outro intermediário deve ser a espécie principal na formação de ambos os produtos (polissulfetos e oxoânions de enxofre).

Com base nos resultados obtidos e mostrados na Figura 4.3, a supressão das lacunas parece interromper quase totalmente a fotorreação. Dito isto, podemos propor que a espécie intermediária principal dessa fotorreação seria o radical HS^{\bullet} , que se forma através da oxidação das espécies majoritárias (HS^-) em solução pelas lacunas fotogeradas, como mostrado na proposta de mecanismo apresentada na Figura 4.4. O caminho que leva à formação de espécies de polissulfetos deve envolver reações em cadeia da espécie radicalar HS^{\bullet} , seguida de desprotonação (já que o pH está altamente básico). Os oxoânions de enxofre também podem se formar pela reação dessa espécie com radicais superóxido. O mecanismo proposto mostra que a fotoexcitação dos materiais geraria as duas espécies reativas de oxigênio e, nos dois casos, haveria a formação de um intermediário em comum [363,364].

Figura 4.4 – Proposta de mecanismo para a foto-oxidação de sulfeto inorgânico.



Desenho construído pela autora, com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

Embora o uso de diferentes solventes não tenha sido estudado, é de se esperar que o meio reacional influencie fortemente no rendimento da reação, devido a estabilização das espécies intermediárias. Estudos envolvendo a oxidação de sulfetos orgânicos em solventes com diferentes polaridades já foram publicados [361,364]. Solventes mais polares, principalmente os próticos, aceleram a reação de transformação do persulfóxido a sulfóxido, talvez pela estabilização das espécies através de ligações de hidrogênio. O pH do meio reacional também influencia diretamente na eficiência da foto-oxidação. O aumento do pH amplifica a desprotonação do substrato (levando à formação das espécies HS⁻) o que ocasiona o aumento de sua densidade eletrônica, tornando-o mais propenso a doar elétrons e, também, mais susceptível ao ataque das ROS [366,367].

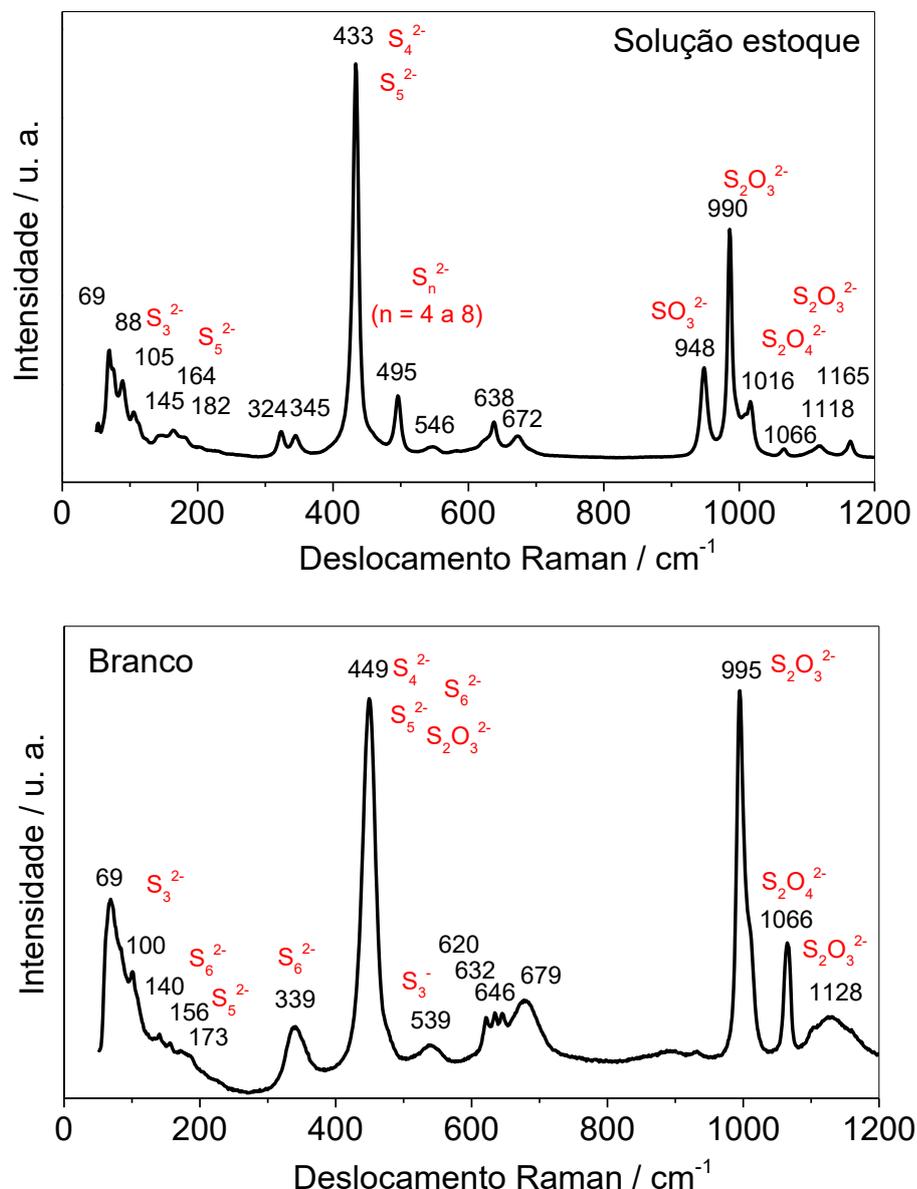
4.4.3. Composição final

A composição da solução final foi estudada por espectroscopia Raman. Também foi analisado o espectro da solução estoque, para que fosse possível comparar quais espécies já estavam presentes e quais foram formadas. A química de soluções aquosas contendo oxoânions de enxofre e polissulfetos é bastante complexa. Normalmente, as soluções contêm cátions e vários ânions, portanto, as interações entre íons acabam influenciando nas frequências vibracionais em comparação aos íons isolados. É difícil distinguir muitas das bandas que aparecem no espectro quando se tem várias espécies juntas, devido à sobreposição e fusão de algumas delas.

A faixa acima de 1200 cm⁻¹ foi omitida por ter apresentado muita fluorescência, não trazendo informações significativas. Assim, as bandas relativas às principais espécies, H₂S e HS⁻ (2590 e 2570 cm⁻¹, respectivamente) [368], não puderam ser observadas. No entanto, é possível identificar algumas espécies formadas após a foto-oxidação do sulfeto inorgânico usando apenas a faixa inicial dos espectros apresentados nas Figura 4.5 e 4.6.

A análise do espectro da solução estoque revelou que o próprio reagente de partida (Na₂S·9H₂O) já apresentava sinais de degradação, evidenciando uma mistura de polissulfetos e oxoânions de enxofre. O sinal mais acentuado em 433 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico das ligações S–S nos polissulfetos S₄²⁻ e S₅²⁻ [369]. A intensidade relativa das bandas indica que essas espécies de polissulfetos estão em maior quantidade que outras espécies de sulfeto mais oxidado. O grau de oxidação da solução estoque é considerado relativamente baixo, portanto, principalmente devido à presença de espécies polissulfetos também conhecidas por serem tóxicas para organismos vivos, ainda é considerada como efluente nocivo.

Figura 4.5 – Espectros Raman para a solução estoque, utilizada nas fotorreações, e para a solução irradiada por luz visível durante 4 h, na ausência de fotocatalisador (branco).

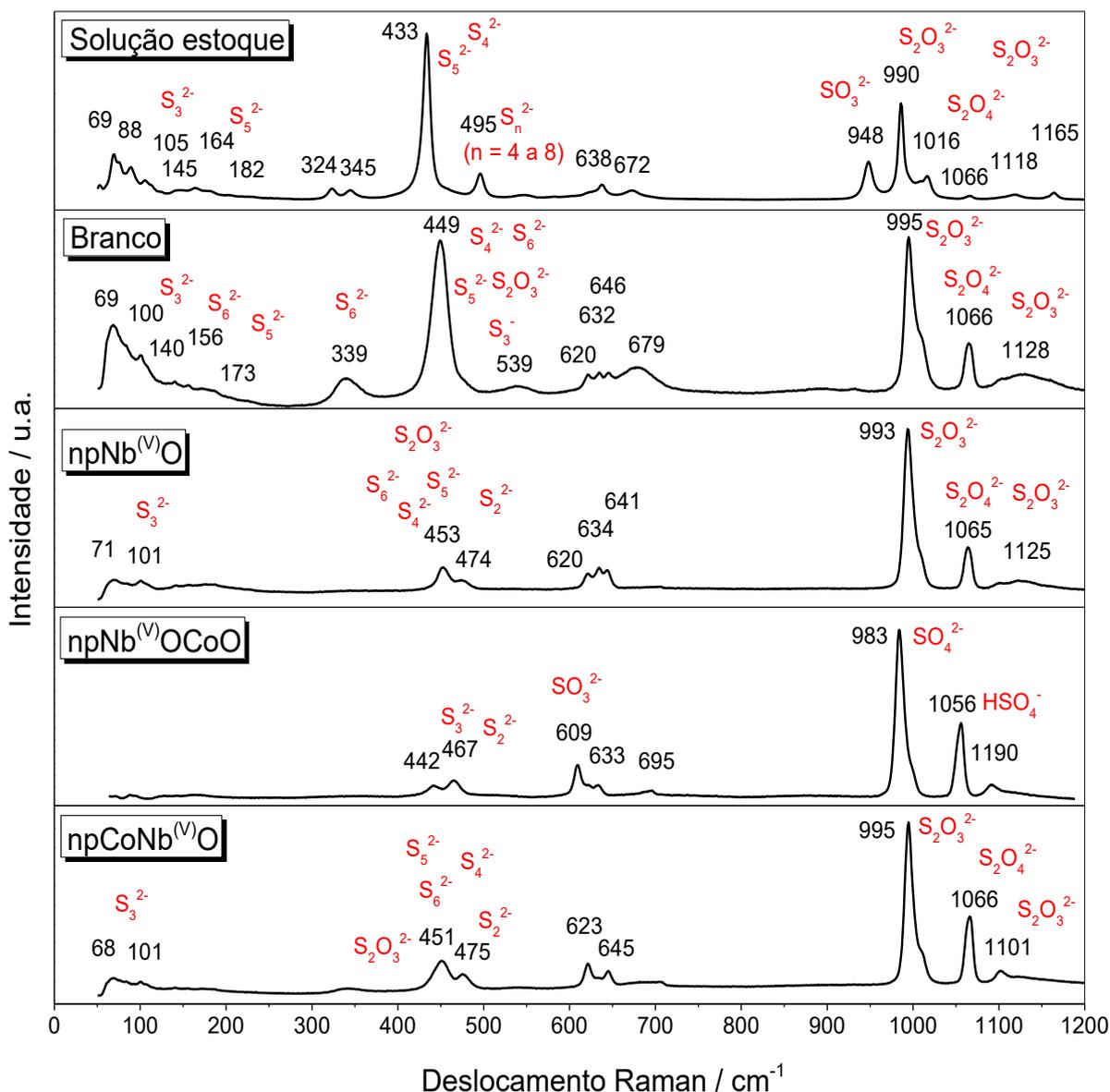


Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

A literatura indica que os polissulfetos S_2^{2-} até S_8^{2-} não apresentam, geralmente, bandas acima de 550 cm^{-1} , enquanto a maioria dos oxoânions de enxofre exibe bandas em frequências acima desse valor [368–372]. As ligações centrais S–S em polissulfetos (S_x , $x \geq 4$) são centros eletrofílicos suscetíveis a ataques por nucleófilos, sendo mais fracas e ligeiramente mais longas que as ligações terminais. Como exemplo, a energia de dissociação da ligação S–S central no polissulfeto S_4^{2-} é de 146 kJ mol^{-1} , enquanto as energias correspondentes para as ligações em S_3^{2-} e S_2^{2-} são 184 e 293 kJ mol^{-1} , respectivamente [373–375]. Essa fragilidade das ligações internas se deve, em grande parte, à natureza de base de Lewis dos átomos de enxofre

monovalentes nas extremidades, que enfraquecem as ligações adjacentes. Como resultado, os ânions S_x^{2-} podem reagir com o oxigênio molecular no organismo, formando espécies como $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 e radicais à base de enxofre (S_x^{\bullet}). Além disso, os polissulfetos inorgânicos têm a capacidade de reagir com as ligações dissulfeto nas proteínas, seja convertendo o dissulfeto em tiol ou inserindo-se nas ligações, causando danos às células [374].

Figura 4.6 – Espectros Raman de todas as soluções (estoque e reacionais), após filtração e secagem.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Nesse contexto, podemos usar essa degradação parcial da solução estoque como algo vantajoso, já que esta solução se aproxima mais de um efluente real, com mistura de espécies, ao contrário de uma solução contendo apenas o substrato. Os produtos encontrados na reação controle (branco) já mostram maior grau de oxidação da solução, via fotólise.

O sinal relativo ao estiramento simétrico das ligações S–S, que agora é observado em 449 cm^{-1} e coincide com os valores característicos das espécies S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [368,369,371], apresenta uma intensidade relativa tão elevada quanto o sinal identificado em 995 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento simétrico das ligações S–O presentes no tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) [370,371]. No entanto, é importante ressaltar que a quantidade de sinais relativamente intensos associados aos polissulfetos ainda é significativamente superior àqueles relacionados aos ânions de enxofre com alto grau de oxidação. Assim, fica evidente que a simples irradiação com luz visível não é capaz de promover uma degradação substancial dos substratos, como também foi corroborado pelos resultados das cinéticas de degradação.

O espectro obtido para os produtos de degradação da fotorreação utilizando o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ apresenta algumas semelhanças com o espectro obtido para os produtos após o uso do material não modificado. No entanto, um aspecto crucial é o aumento na intensidade do sinal em 1066 cm^{-1} em comparação ao sinal em 995 cm^{-1} . Conforme mencionado anteriormente, o sinal em 995 cm^{-1} está associado ao íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, cujo estado de oxidação do enxofre é igual a +2. Por outro lado, o sinal em 1066 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da ligação S–O na espécie $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, na qual o enxofre possui um estado de oxidação mais elevado ($\text{NOX} = +3$) [372,376,377]. Na solução em que o fotocatalisador $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$ foi utilizado, é possível observar uma relação de intensidade entre esses sinais de, aproximadamente, 3:1. No entanto, ao utilizarmos o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ como fotocatalisador, essa relação se amplia para 3:2, fornecendo fortes indícios da presença substancial de espécies mais oxidadas em solução.

O espectro referente ao uso do material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ é bastante parecido com o do material sem modificações, porém, o que chama a atenção é o aumento no sinal em 1066 cm^{-1} em relação ao sinal em 995 cm^{-1} . Como já dito, o último sinal refere-se ao íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, cujo estado de oxidação do enxofre é igual a +2. Já o sinal em 1066 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento da ligação S–O na espécie $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, onde o enxofre encontra-se mais oxidado ($\text{NOX} = +3$). Enquanto na solução da fotorreação com o material não modificado esses sinais têm intensidade relativa de 3:1, para o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$, essa relação torna-se 3:2, um grande aumento nessas espécies mais oxidadas.

A fotorreação realizada com o material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$ se destaca como a mais promissora, pois, além de possuir as maiores taxas de reação, a análise do espectro Raman revela que a maioria das espécies de polissulfetos foi degradada de forma eficaz. Os gráficos cinéticos também corroboram com a retirada praticamente completa do substrato após o tempo de reação. O ponto chave são as intensidades relativas das bandas no espectro da Figura 4.7

indicando que as espécies predominantes de enxofre em solução apresentam estados de oxidação iguais a +4 (no caso do íon SO_3^{2-} , cuja deformação angular simétrica gera o sinal em 609 cm^{-1}) [371] e +6 (representado pelos estiramentos simétricos dos grupos SO_4^{2-} e $-\text{SO}_3^-$, proveniente do íon $\text{HO}-\text{SO}_3^-$, que geram bandas em 983 e 1056 cm^{-1} , respectivamente) [368,378]; esses são os estados de oxidação mais elevados para o enxofre. Importante ressaltar que as espécies sulfito, sulfato e hidrogenossulfato são substancialmente menos tóxicas em comparação aos sulfetos e polissulfetos inorgânicos.

O espectro Raman da solução após 4 h de foto-oxidação usando o material fotossensibilizado não foi mostrado, pois apresentou alta fluorescência, provavelmente devido à lixiviação do azul metileno, e não foi possível extrair qualquer informação útil.

Ainda sobre os produtos das fotorreações, é plausível se pensar na formação de enxofre elementar quando do uso dos materiais modificados com cobalto; é possível que essa espécie tenha ficado adsorvida aos materiais fotocatalisadores, uma vez que, ao final das 4 horas de reação, eles apresentavam aspecto escuro, sugerindo a presença de produtos em sua superfície. Para investigar essa hipótese, os materiais foram submetidos a uma nova análise por espectroscopia Raman após as reações fotocatalíticas. No entanto, a presença de muitas bandas sobrepostas dificultou a identificação de qualquer composto adsorvido de forma conclusiva. A complexidade das bandas sobrepostas pode estar relacionada à presença de múltiplos produtos formados durante as reações, tornando a identificação específica do enxofre elementar um desafio.

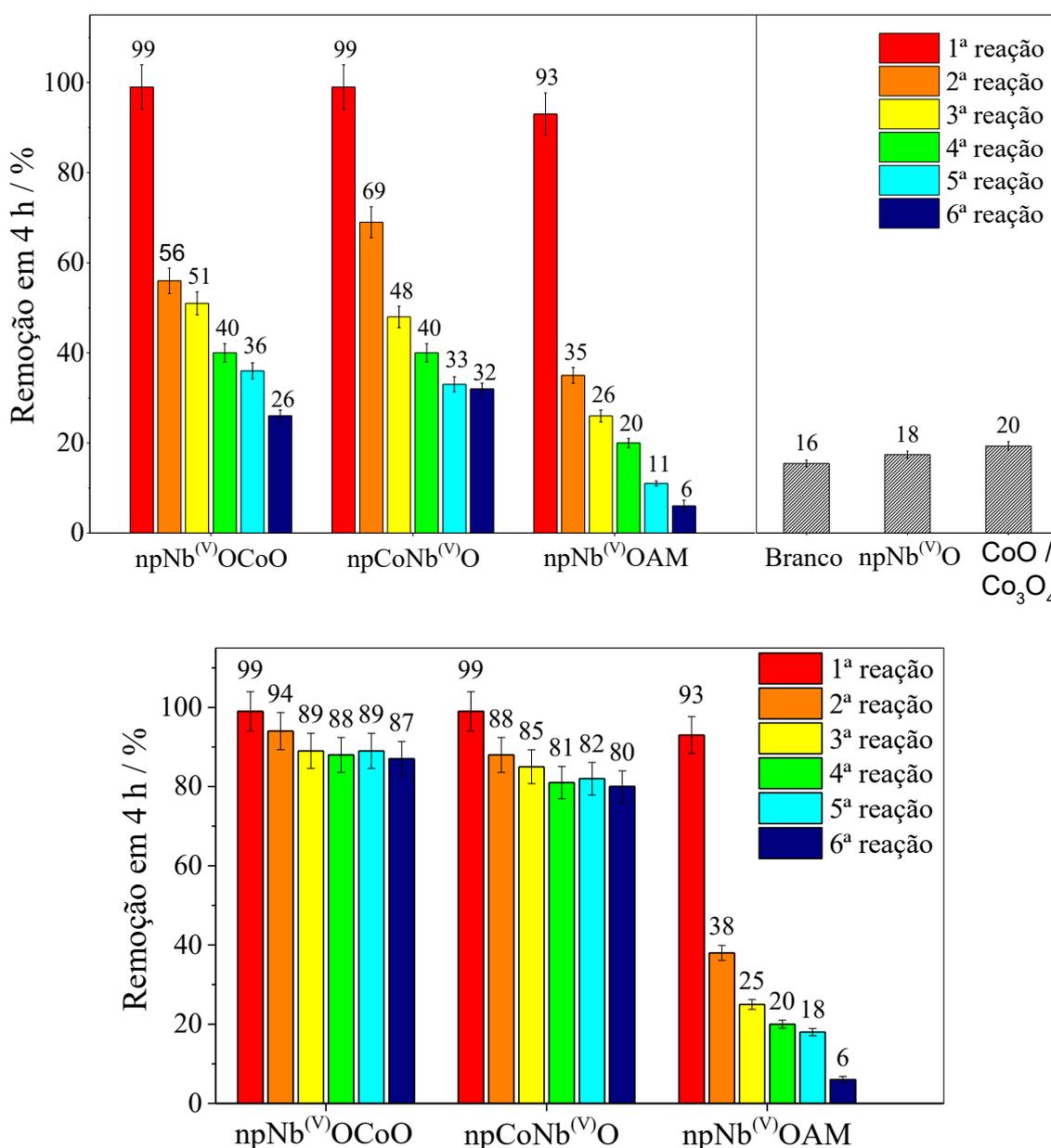
4.4.4. Reuso

A capacidade de reuso dos materiais foi estudado de duas maneiras: (a) sem submetê-los a qualquer tratamento e (b) fazendo uma lavagem simples com água entre as reações. Os resultados são mostrados na Figuras 4.7.

Para o reuso sem nenhum tratamento entre as reações, os resultados mostram uma redução significativa na atividade fotocatalítica dos materiais ao longo dos ciclos. No caso dos materiais contendo cobalto, isso ocorre devido à inativação dos sítios ativos através da adsorção de produtos de reação a eles, principalmente as espécies de sulfato, como já foi reportado na literatura [379,380]. Uma evidência dessa adsorção pôde ser observada pela mudança na coloração dos fotocatalisadores modificados com cobalto, inicialmente esverdeados e, ao final das reações, pretos. Portanto, esses materiais possuem algumas limitações físico-químicas, como perda de área de superfície e porosidade, que afetam seu tempo de vida e desempenho

[381]. Apesar da redução das atividades fotocatalíticas, esses materiais ainda apresentam melhor desempenho na fotorreação, nos 5 ciclos subsequentes, quando comparados às reações sem fotocatalisador (branco), usando o material sem modificações ($\text{npNb}^{(V)}\text{O}$) e mesmo com o uso dos óxidos $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ puros como fotocatalisadores.

Figura 4.7 – Resultados da remoção de sulfeto inorgânico após 5 ciclos de reuso (a) sem tratamento dos materiais entre reações e (b) com lavagem dos materiais entre reações, usando água.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

A direita, no gráfico em (a), estão os valores de referência do branco e dos óxidos precursores.

Durante os reusos com o material fotossensibilizado, o corante azul de metileno foi quase completamente lixiviado ao longo dos ciclos de reação. Isso foi visível, pois o material perdeu praticamente toda sua coloração azul à medida que as reações ocorriam e as soluções

foram ficando azuladas, em proporção. Portanto, já era esperado que a atividade desse material fosse muito reduzida.

Apesar disso, observa-se um notável aumento na atividade dos fotocatalisadores contendo cobalto quando são submetidos a etapas de lavagem com água entre os ciclos de reuso. Esse procedimento possibilita a quase completa regeneração dos materiais, restaurando sua eficácia. Esse fenômeno é atribuído à remoção dos compostos adsorvidos que ocupavam e inativavam os sítios ativos dos fotocatalisadores; após a lavagem, os materiais praticamente recuperaram suas colorações iniciais. Além disso, é considerável que mesmo após passarem por cinco ciclos de reação, os fotocatalisadores contendo espécies de cobalto mantêm uma atividade fotocatalítica igual ou superior a 80%. Os resultados experimentais indicam que esses materiais atingem um equilíbrio em relação à perda de atividade, demonstrando uma estabilidade relevante ao longo dos ciclos de reuso. Essa constância na performance é um indicativo promissor para a aplicação prática desses materiais em processos de degradação de sulfetos inorgânicos.

Já o material fotossensibilizado possui o mesmo comportamento apresentado anteriormente, perdendo de maneira considerável sua atividade já na segunda reação do ciclo devido a lixiviação do fotossensibilizador, como já mencionado.

4.5. Conclusões parciais

As conclusões extraídas das análises cinéticas e de desempenho dos materiais fotocatalisadores modificados quimicamente para a eliminação de sulfeto inorgânico em solução aquosa fornecem informações valiosas sobre sua efetividade e, também, limitações. Os testes estatísticos revelaram que as reações fotocatalisadas seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, um fenômeno comum em muitas reações de fotocatalise. Essa descoberta sugere uma relação direta entre a concentração dos reagentes e a velocidade da reação, uma característica importante para entender e controlar o processo de remoção de sulfeto.

Entre os materiais investigados, o $\text{npNb}^{(V)}\text{OCoO}$ se destacou, demonstrando taxas de reação superiores em todas as temperaturas testadas, apesar de sua menor área superficial específica em comparação com seu análogo $\text{npCoNb}^{(V)}\text{O}$. Esse fenômeno foi atribuído à presença predominante de espécies Co^{+3} em sua superfície, que desempenham um papel essencial na aceleração da reação. Além disso, a presença de uma junção p-n nesse material auxilia no transporte de portadores de carga, reduzindo sua taxa de recombinação e aumentando

a eficiência do fotocatalisador. É relevante destacar que não houve detecção de lixiviação de espécies de cobalto em nenhum dos materiais avaliados, o que sugere sua robustez frente ao processo de remoção de sulfeto. Além disso, os dois materiais contendo cobalto apresentaram 84% de eficiência fotocatalítica relativa e capacidade de reuso significativa.

Por outro lado, o material $\text{npNb}^{(V)}\text{OAM}$ revelou-se menos eficaz devido à alta taxa de lixiviação da molécula corante, resultando no comprometimento de sua capacidade de remoção de sulfeto. Esse fato ressalta a importância da seleção criteriosa do material fotocatalisador para assegurar sua eficiência e estabilidade ao longo do tempo.

Todos os materiais ativos demonstraram habilidade para gerar espécies menos tóxicas durante a fotodegradação do sulfeto inorgânico, sugerindo que o processo fotocatalítico pode representar uma alternativa mais sustentável e amigável ao meio ambiente quando comparado aos métodos convencionais de tratamento de efluentes. Os resultados obtidos até aqui fornecem evidências sólidas do potencial fotocatalítico dos materiais sintetizados na aplicação da fotocatalise heterogênea como uma abordagem eficaz, economicamente vantajosa e ecologicamente correta.

Apesar dos resultados promissores, a complexidade das reações fotocatalíticas e a necessidade de técnicas analíticas avançadas para a caracterização completa dos produtos destacam a importância de pesquisas adicionais nesta área. A compreensão mais aprofundada do comportamento dos materiais e a otimização de seu desempenho são cruciais para o desenvolvimento de aplicações práticas e eficazes na remoção de contaminantes em ambientes industriais e de tratamento de águas.

5. GERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS FOTOSSINTÉTICOS: FOTORREDUÇÃO DE CO₂ E REAÇÃO DE EVOLUÇÃO DE H₂

5.1. A crise energética e ambiental

Os recursos fósseis muito abundantes são, atualmente, amplamente explorados para atender às crescentes demandas energéticas e de produtos químicos [382]. Contudo, é importante salientar que a geração de dióxido de carbono decorrente desses processos contribui significativamente para uma série de problemas ambientais, tais como o aquecimento global e a acidificação dos oceanos [383,384].

No contexto brasileiro, observa-se um aumento concomitante da poluição, associado ao desenvolvimento do país, que tem como base econômica a construção civil e indústrias do setor primário. As dimensões territoriais do Brasil dificultam a efetividade da fiscalização ambiental, fator que propicia a ausência de controle e a ampliação da emissão de poluentes. Nas grandes metrópoles e áreas industriais, a emissão de poluentes atmosféricos é exacerbada pela elevada concentração populacional e pela intensa atividade automobilística, industrial e outras atividades humanas [385]. O desenvolvimento da construção civil, mediante a redução da área de solo permeável e o aumento de estruturas de concreto, exerce um impacto significativo sobre o meio ambiente, consumindo quase metade dos recursos naturais não renováveis [386,387].

Paralelamente, projeções apontam para um substancial aumento na demanda global de energia até 2030, estimando-se um consumo de até 22,5 trilhões de watts (22,5 TW), ao passo que a incidência de energia solar na Terra, estimada em 120.000 TW, supera em muito essa demanda, sem emissão de carbono [388].

Diante da crise energética e ambiental, há uma imposição para o incremento da sustentabilidade, especialmente por meio do aumento da participação de energias renováveis. Os combustíveis solares, ou seja, combustíveis produzidos pelo uso da luz solar, despontam como uma via promissora para a geração sustentável de energia. Dentre as reações-chave, destacam-se a produção de H₂ a partir da água ou reforma de carboidratos [389], bem como a produção de moléculas combustíveis C₁/C₁₊ mediante a conversão de CO₂ pela rota fotocatalítica [383,390].

Inspirados pelo processo fotossintético, os processos de fotorredução de CO₂ emergem como solução promissora para a produção sustentável de combustíveis, como o metano, e

diversos produtos químicos, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis e mitigando a poluição ambiental [105,391–393].

Diante dos desafios ambientais e políticos decorrentes da dependência dos combustíveis fósseis e da perspectiva de declínio das reservas de petróleo, surge a necessidade urgente de explorar novas fontes de energia e produtos químicos renováveis. Para lidar com essa questão complexa, têm sido empreendidos esforços significativos para diversificar as fontes de energia, especialmente no setor de transporte, visando alcançar soluções mais limpas e sustentáveis.

Embora a busca por alternativas seja crucial, é importante reconhecer que diferentes regiões podem ter preferências distintas quanto aos combustíveis utilizados, como etanol, biodiesel, gasolina ou metanol. Além disso, muitas dessas opções exigem tecnologias específicas para operarem de forma eficiente.

Nesse cenário, o hidrogênio desponta como uma alternativa promissora, uma vez que pode ser produzido a partir de diversos materiais brutos e é gerado como subproduto em processos que utilizam combustíveis alternativos mencionados anteriormente. Essa versatilidade torna o hidrogênio uma opção universal e atrativa como combustível [394]. Entretanto, a conversão de moléculas complexas presentes em biocombustíveis e derivados petroquímicos em hidrogênio requer uma série de etapas bem controladas. O uso de catalisadores é essencial para facilitar esse processo, garantindo alta eficiência e pureza do produto.

A compreensão aprofundada dos mecanismos e estruturas eletrônicas dos materiais catalisadores em escala nanométrica é fundamental para otimizar seu desempenho. O avanço nesse campo pode ser crucial para impulsionar a tecnologia catalítica e oferecer soluções mais eficientes e sustentáveis para os desafios energéticos e ambientais que enfrentamos atualmente [68].

O desenvolvimento e modificação de catalisadores é um dos métodos mais funcionais para melhorar a eficiência da fotorredução de CO₂ em produtos combustíveis, por exemplo. Para alcançar um melhor desempenho na conversão fotoquímica de CO₂, a fabricação precisa de catalisadores com estrutura adequada ainda é urgentemente necessária [395].

O mercado de energia é complexo e cada país é influenciado por uma infinidade de fatores no que diz respeito a suas próprias demandas de eletricidade e gás. O que se tem hoje é uma rede de indústrias do setor energético que está à mercê de eventos nacionais e

internacionais, capazes de causar muitas incertezas no mercado. Isto por si só já é capaz de causar grande oscilação no mercado de energia.

Após um longo período relativamente calmo no mercado de gás natural, a volatilidade voltou bem acentuada no segundo semestre de 2021. A forte demanda estabelece o piso para os preços e a volubilidade deve continuar, devido às tensões geopolíticas, especialmente entre Rússia, UE e EUA, entre outros fatores, o que deixa o mercado “apreensivo”. Os preços mais altos acabam se tornando uma questão política em muitos mercados do mundo [396].

A pandemia de Covid-19 e os bloqueios subsequentes reduziram a demanda global por energia, mas o custo-base das commodities aumentou, em 2022, cerca de 283%, considerando períodos anteriores a março de 2021, segundo a OEM (*Open Energy Market*)[397], à medida que a vida voltava “ao normal”. No início da pandemia, alguns países decidiram reduzir seu armazenamento de gás e, portanto, esgotaram suas reservas existentes nos dois últimos anos. Porém, com o fim dos bloqueios, a necessidade por energia voltou a crescer e, desde então, esses países estão lutando para suprir a nova demanda.

A invasão russa à Ucrânia agravou a crise, pois eventos globais angustiantes tendem a impactar os mercados de energia devido às incertezas que causam. Quando a Rússia ameaçou desligar o fornecimento de gás, os preços explodiram. Como a Europa está relutante em usar combustíveis fósseis da Rússia, todos os países estão competindo pelas mesmas fontes não russas. A atual crise energética resultou em um enorme aumento no preço de atacado de gás e eletricidade. Um aumento dessa magnitude nunca foi reportado antes. Segundo a OEM, em 2022, os preços no atacado de gás natural estavam entre 400 – 800% maiores do que no início de 2021 [396].

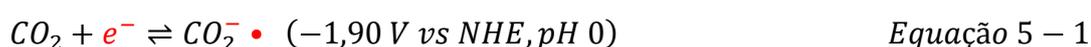
Por outro lado, há sinais inconfundíveis de mudança. Em 2020, mesmo com as economias afundando sob o peso dos bloqueios impostos pelo Covid-19, o uso de fontes renováveis de energia, como eólica e fotovoltaica, aumentaram em um ritmo maior do que nas últimas duas décadas e as vendas de veículos elétricos estabeleceram novos recordes [398]. Uma nova economia energética está surgindo, impulsionada por ações políticas, inovação tecnológica e a crescente urgência da necessidade de combater as mudanças climáticas. Infelizmente, não há garantias de que essas mudanças possam assegurar um futuro mais sustentável, ou que sejam capazes de reverter a crise climática, mas é inegável que o mercado energético de amanhã promete ser bem diferente do que temos hoje. Os governos continuarão a olhar favoravelmente para as iniciativas de produção de combustíveis verdes como uma forma

de turbinar a recuperação econômica pós-Covid e, também, como uma jogada de médio prazo para limitar o aumento das emissões de carbono.

5.2. Fotorredução competitiva: CO₂ versus H₂O

O CO₂ é uma das moléculas mais estáveis e quimicamente inertes com geometria linear [399]. A quebra das ligações C=O, que possuem uma energia de dissociação (aproximadamente +750 kJ mol⁻¹) maior do que muitas outras ligações envolvendo o carbono, como C–H (+430 kJ mol⁻¹) e C–C (+336 kJ mol⁻¹), e angulação da estrutura linear precisam de uma grande entrada de energia e catalisadores apropriados [400–402]. Além disso, o carbono está em seu maior estado de oxidação (+4) e a redução do CO₂ pode gerar uma grande variedade de produtos, com o carbono em diferentes estados mais reduzidos, como CO, CH₄ e outros hidrocarbonetos maiores na fração gasosa, bem como vários compostos oxigenados de carbono na fase líquida, como CH₃OH e HCOOH [403].

O mecanismo mais reconhecido de fotorredução de CO₂ envolve a formação de um intermediário CO₂^{δ-}• (Equação 5 – 1), cujo potencial de equilíbrio é extremamente negativo (-1,9 V *versus* NHE) [404–406], como etapa determinante da reação. Portanto, é necessário um alto excesso de potencial para converter uma molécula de CO₂ e os potenciais reais aplicados para reações de redução são, geralmente, significativamente menores do que esse.



A alta energia requerida para essa reação de ativação do CO₂ decorre da grande reorganização necessária para que a molécula linear passe a um ânion radical de geometria angular [407]. A imensa maioria dos semicondutores utilizados como possíveis fotocatalisadores para esta reação não possuem bandas de condução com energia suficiente para gerar esse ânion radical, como pode ser visto, para alguns materiais, na Figura 3.5 (página 30) [408,409]. A dificuldade termodinâmica na ativação da molécula de CO₂ resultaria na baixa eficiência da reação de fotorredução.

Para contornar essa situação, outra rota mecanística envolvendo uma série de processos de transferência de elétrons acoplados a prótons (*proton-coupled electron transfer* – PCET) pode ser tomada. A transferência de elétrons acoplados a prótons evita a drástica reorganização dos átomos, o que reduz a grande energia de ativação da etapa, e a formação de intermediários extremamente instáveis [410,411]. Porém, apesar dessa rota contornar, relativamente, a dificuldade termodinâmica citada anteriormente, sua dependência cinética de parâmetros como

concentração de prótons e densidade de elétrons disponíveis na superfície do fotocatalisador, pode causar, também, uma baixa eficiência na fotorredução. Por exemplo, para a formação dos dois principais produtos-alvo da fotorredução de CO_2 , CH_4 e CH_3OH , é necessária a transferência de 8 e 6 elétrons, respectivamente. Isso acaba favorecendo a reação de transferência de 2 elétrons para a fotorredução da água [412].

Somado a tudo isso, a solubilidade do CO_2 em água é muito baixa ($0,033 \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C e 1 atm, pH neutro) [413] e a adsorção e ativação do CO_2 são, geralmente, mais difíceis do que a de moléculas de H_2O . Assim, a redução de H_2O em H_2 é cineticamente mais favorável e se torna uma grande concorrente da fotorredução de CO_2 , o que leva a um baixo rendimento para os produtos contendo carbono [412,414,415].

Atualmente, os fotomateriais apresentados como possíveis candidatos à fotorredução de CO_2 sofrem dos mesmos problemas já citados até agora, além de seletividade incontrolável e incapacidade de suprimir completamente a reação concorrente de evolução de hidrogênio na presença de água [416–418]. É um consenso entre os pesquisadores da área que existem três etapas cruciais na fotocatalise: (i) a captação de luz solar, (ii) a separação e transporte dos portadores de carga até a superfície e (iii) as reações superficiais. Durante muitos anos, as duas primeiras etapas foram o foco de diversos estudos e conquistas significativas foram alcançadas na otimização desses processos. Ambas são etapas em comum para qualquer tipo de fotocatalise, inclusive a geração de H_2 pela quebra da água e combustíveis orgânicos pela redução de CO_2 [402,416,419–422]. A grande diferença entre esses dois sistemas de fotoconversão está na etapa de reação superficial entre o substrato e os portadores de carga.

Apenas nos últimos anos é que os olhares têm se voltado a melhorar a eficiência do terceiro passo. Porém, a reação de formação de hidrogênio solar tem ganhado mais atenção do que a fotorredução do CO_2 [423].

No processo de fotorredução de CO_2 utilizando H_2O líquida, um aspecto muito importante a ser considerado é o pH da solução. Normalmente, a redução fotocatalítica de CO_2 é realizada em valores de pH acima de 10, para melhorar sua solubilidade em água. Nesses pHs, as espécies predominantes são bicarbonatos (HCO_3^-) e, especialmente, carbonatos (CO_3^{2-}) [424]. Essas espécies, entretanto, são menos redutíveis do que o próprio CO_2 . Já em pHs abaixo de 5, a espécie predominante H_2CO_3 é mais suscetível à redução que o CO_2 , porém o excesso de prótons pode favorecer a produção de H_2 no lugar da redução do carbono [394].

5.3. Uso de SEDs: doadores de elétrons de sacrifício

A geração de combustíveis através do uso de energia solar tem grande potencial para fornecer energia renovável para o futuro e aliviar as sérias questões ambientais que temos enfrentado. A fotocatalise empregando materiais com *bandgap* baixo o suficiente para serem ativados por energia visível (solar) é uma alternativa atraente para contornar algumas reações termodinamicamente desfavoráveis de produção de combustíveis. Por exemplo, a mudança positiva na energia livre de Gibbs (+237 kJ mol⁻¹ para divisão da água formando H₂ e +818,3 kJ mol⁻¹ e +702,2 kJ mol⁻¹ para a redução de CO₂ na síntese de CH₄ e CH₃OH, respectivamente) faz com que a produção de hidrogênio e metano sejam reações com enorme gasto energético, onde seriam necessárias algumas condições extremas, como altas temperaturas e pressões [412,425]. Porém, a fotocatalise viria como uma alternativa interessante, usando condições brandas (atmosféricas) e apenas o gasto da energia solar [426].

A conversão eficiente da energia solar em H₂, através da quebra direta água, empregando apenas fotocatalisadores, é um marco importante para uma economia viável de produção de hidrogênio. No entanto, os fotocatalisadores, geralmente, sofrem de baixa eficiência intrínseca de produção de hidrogênio devido à alta taxa de recombinação dos portadores de cargas gerados pelos fótons. Isso ocorre porque a oxidação da água pelas lacunas é um processo mais lento do que sua redução por elétrons [427]. Assim, compostos orgânicos capazes de capturar as lacunas têm sido amplamente utilizados como redutores de sacrifício, ou doadores de elétrons de sacrifício (os chamados SEDs), para reduzir a recombinação e aumentar a evolução de hidrogênio [39].

Os doadores de sacrifício geralmente empregados, como álcoois, amins, ácido ascórbico e EDTA, são oxidados pelas lacunas fotogeradas no processo de quebra da água. É comum que o H₂ gerado em reações usando esses doadores de sacrifício seja atribuído, exclusivamente, ao processo de redução da água. Por causa disso, o envolvimento direto dos SEDs no acúmulo líquido do produto, muitas vezes, não é verificado. Constantino e Kamat (2022) levantaram uma discussão muito relevante acerca da importância de se avaliar intermediários e produtos dos processos de redução e oxidação e a necessidade de apresentar uma história completa do experimento de fotocatalise [428,429].

Idealmente, seria de se esperar que, no processo de *water splitting*, os produtos fossem exclusivamente H₂ e O₂. No instante em que são introduzidos produtos químicos adicionais para facilitar um processo de transferência de carga, a análise dos produtos e o balanço de massa

tornam-se mais complexos. Apesar do uso frequente desses SEDs nas reações fotocatalíticas, principalmente na de produção de combustíveis, e resultados mostrando a alta eficiência na fotoconversão [430–433], raramente é avaliada a contribuição dos compostos de sacrifício na concentração final dos produtos [428,429]. Não se pode, simplesmente, ignorar o fato de que algumas dessas substâncias de sacrifício, como metanol, HS^- , ácido ascórbico e trietanolamina, por exemplo, podem gerar H_2 , e até CH_4 , como um dos produtos finais de oxidação [434].

Naturalmente, existem compostos que podem ser usados como SEDs e não são capazes de gerar algum dos produtos da fotorreação, como o Na_2SO_3 . A escolha do cocatalisador, ou molécula, capaz de aumentar a performance do material usado como fotocatalisador também deve ser avaliada. Obviamente, compostos pobres em elétrons podem não provocar nenhuma interferência positiva na concentração final dos produtos [435].

O comportamento dos pares elétron-lacuna não é independente em uma reação fotocatalítica e, portanto, tentar influenciar apenas metade de uma reação de oxidorredução, sem levar isso em consideração, podem levar a resultados controversos. Por outro lado, os estudos de geração de hidrogênio usando SEDs mostram que a eficiência da fotorreação pode alcançar valores até duas ordens de magnitude mais altos [434]. Talvez, a chave para que se resolva esses dois empasses seja encontrar doadores que não contribuam diretamente na quantidade líquida do produto de interesse, ou que essa contribuição seja vantajosa. Por exemplo, em sistemas de água contaminada com compostos orgânicos, a sua fotorredução poderia ser assistida pela oxidação desses compostos, que se comportariam como SEDs. Assim, mesmo que isso levasse a um aumento global na quantidade de H_2 evoluído, a degradação desses compostos acaba agregando ainda mais valor ao sistema.

5.4. Metodologia

5.5.1. Estudo da fração gasosa

Para as reações de fotorredução de CO_2 sob irradiação de luz ultravioleta, 300 mg de material foi transferido para um reator contendo 300 mL de água deionizada em pH neutro (entre 6,5 e 7). Esse reator permite que a reação ocorra sob agitação, usando uma chapa magnética. O reator foi, então, fechado e um fluxo de CO_2 foi ligado para que ocorresse a saturação do gás no interior do fotorreator (1 h de fluxo). Depois disso, o reator foi completamente vedado e uma lâmpada UVC de 11W foi utilizada como fonte de irradiação. As reações utilizando fonte de luz visível seguiram os mesmos procedimentos descritos

anteriormente, porém usando um fotorreator muito menor. Usou-se 10 mg de material em cerca de 10 mL de água. O procedimento de saturação com CO₂ foi o mesmo. A lâmpada utilizada foi um LED de 465 nm e 50 W.

As alíquotas gasosas foram recolhidas em determinados intervalos de tempo e as reações duraram um total de 24 h. A fração gasosa foi analisada por cromatografia gasosa usando um CG-2010 da Shimadzu, equipado com detectores FID e TCD. As condições do método utilizado foram: injeção de 100 µL, injetor a 110°C, modo *split*, razão 1:10; detectores a 110°C, fluxos de H₂ e ar comprimido no FID iguais a 40 e 400 mL min⁻¹, respectivamente, e corrente de 25 mA no TCD; coluna Carboxen-1010 (30 m x 0,52 mm x 0,25 µm), com rampa de aquecimento de 35°C para 60°C, a uma taxa de 2°C min⁻¹, e argônio como gás de arraste. O fluxo total foi de 10,8 mL min⁻¹ e o fluxo na coluna, de 1,3 mL min⁻¹.

Para quantificar os gases H₂, CO, CH₄ e CO₂, uma curva de calibração foi feita usando uma mistura contendo 1,007; 1,004 e 2,01% dos três primeiros gases, respectivamente, e CO₂ como balanço. Alíquotas de 10, 30, 50, 100, 150, 200 e 300 µL dessa mistura foram injetados no CG sob as mesmas condições de análise da fração gasosa da fotorreação. O valor da área integrada dos sinais relativos aos gases H₂, CO e CO₂ foi determinada através de medidas do TCD e, para o CH₄, isto foi feito pelo FID. Uma curva da área integrada dos sinais de cada gás *versus* número de mols foi traçada e usada como curva padrão. As curvas e parâmetros estatísticos encontrados são mostrados nos Anexos N, O e P. Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados são apresentados como uma média desses valores.

A reação de fotorredução de CO₂ utilizando a água como molécula doadora de elétrons, além de ser complexa e ter a possibilidade de originar vários produtos de carbono, ainda precisa competir com a fotorredução das próprias moléculas de água. Para cada material, a preferência pela reação de fotorredução de CO₂ ou a evolução de H₂, por meio da redução da água, foi estudada através da influência de dois parâmetros reacionais: (i) comprimento de onda de ativação do fotocatalisador e (ii) tempo de irradiação. Outro aspecto discutido é a seletividade dos produtos formados na fotorredução envolvendo as moléculas de dióxido de carbono.

O reuso dos materiais foi estudado por 5 ciclos reacionais. Sob irradiação UVC, cada ciclo tinha duração de 24 horas, concentrando-se na produção de gás metano; sob irradiação de luz visível, ciclos de 6 horas foram efetuados com foco na análise da produção de H₂. Entre cada ciclo, foram realizadas três etapas de lavagem dos materiais com água.

5.5.2. Estudo da fração líquida

A fração líquida foi recolhida após as 24 h de reação, filtrada em filtro de seringa e analisada usando um cromatógrafo gasoso CG-2010 da Shimadzu, equipado com detector FID. As condições do método utilizado foram: injeção de 200 μL , injetor a 150°C, modo *split*, razão 1:2; detector a 200°C, fluxos de H_2 e ar comprimido no FID iguais a 40 e 400 mL min^{-1} , respectivamente; coluna PoraPlot Q (10 m x 0,32 mm x 10 μm) a 100°C e nitrogênio como gás de arraste. O fluxo total foi de 17,4 mL min^{-1} e o fluxo na coluna, de 2,1 mL min^{-1} .

5.5. Resultados e discussão

As espécies de íons carbonato variam com pH solução. H_2CO_3 é a espécie dominante em $\text{pH} < 6,3$ e o bicarbonato (HCO_3^-) predomina na faixa de pH entre 6,3 e 10,3, já o íon CO_3^{2-} é, praticamente, a única espécie em $\text{pH} > 10,3$ [436]. Portanto, nas condições reacionais utilizadas, a espécie predominante era H_2CO_3 , uma vez que o pH estava levemente ácido (pH 5,5). Olhando o gráfico de potenciais de redução de várias espécies e as energias das bandas de borda para o Nb_2O_5 , parece possível que, tanto a reação de fotorredução de CO_2 , formando vários produtos, quanto a quebra da água, ocorram.

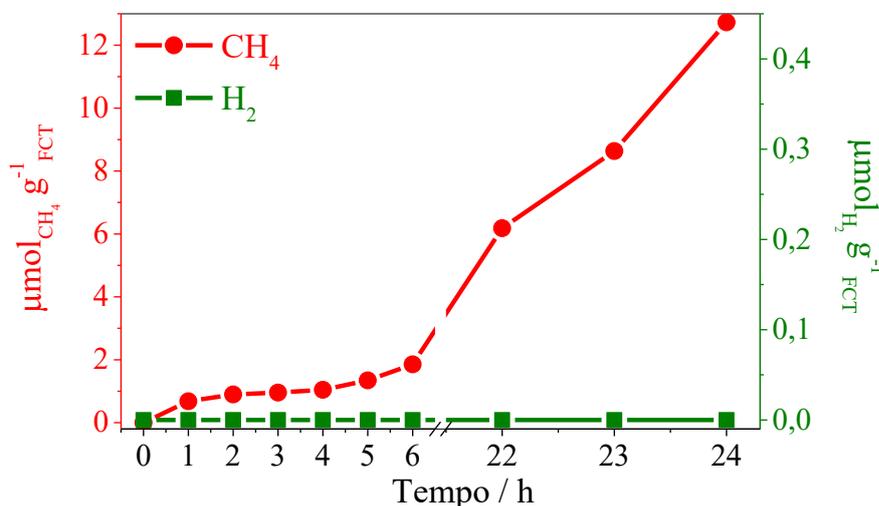
5.6.1. Fração gasosa

A fração gasosa da fotorreação foi quantificada por meio de uma curva padrão envolvendo os gases H_2 , O_2 , CH_4 , CO e CO_2 ; no entanto, CO e O_2 não foram detectados como produtos em nenhuma das fotorreduções. As reações controle (branco) não apresentaram concentração significativa de nenhum dos produtos gasosos formados nas reações de fotocatalise. Os materiais sem modificação química ($\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$ e $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$) apresentam atividade expressiva apenas sob irradiação de luz UV, uma vez que seus *bandgaps* estão em torno de 3,1 eV.

A Figura 5.1 apresenta a tendência cinética da reação após 24 horas de exposição à luz UVC, quando o fotocatalisador $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$ é utilizado. Durante esse período, é evidente que o material demonstra uma clara preferência pela fotorredução do CO_2 , uma vez que não se observou a presença de produtos que indiquem uma reação competitiva de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* - HER) em taxas significativas. Ao longo das 24 horas de irradiação, a concentração do produto gasoso CH_4 aumentou de forma contínua,

atingindo seu máximo de $12,7 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$. Não foram detectadas concentrações significativas de produtos com até 3 carbonos na fração líquida.

Figura 5.1 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz UVC, na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Esse material apresentou alta distribuição de centros ácidos de Lewis, graças a seus domínios octaédricos altamente distorcidos. Um dos mecanismos de fotorredução do CO_2 adsorção da molécula nesses centros eletrofílicos através da coordenação pelos seus oxigênios. Esse caminho pode levar à formação de CH_4 a partir de sucessivas reduções e protonações do intermediário ácido fórmico, produzido por esse mecanismo.

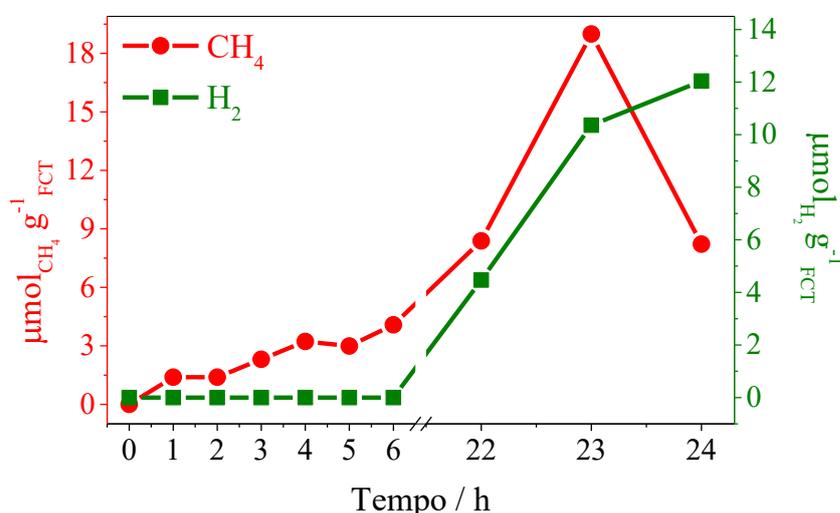
Outro fator é a elevada área superficial específica desse material ($215,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), aliada a sua maior cristalinidade (diminui a recombinação das cargas nos defeitos do material). Esses fatores podem levar a uma elevada densidade de elétrons superficiais quando o fotocatalisador é ativado por luz UV. Isso explicaria sua predileção pela fotorredução do CO_2 e, ainda, a seletividade para a reação envolvendo 8 elétrons, formando CH_4 como produto principal.

O fotocatalisador $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$ exibiu um comportamento distinto do seu análogo, sob a mesma fonte de ativação luminosa, ao longo de 24 h de irradiação, como mostrado na Figura 5.2. Esse material demonstrou alta eficiência quântica ao conduzir tanto a fotorredução do CO_2 , quanto a reação de evolução do hidrogênio, no entanto, não mostra alta seletividade para os produtos de carbono.

A reação de evolução do hidrogênio, por meio da redução da água, não envolveu reações de oxidação e redução simultâneas da molécula, uma vez que não se observou a formação de

gás O₂. Nesse cenário, os produtos de carbono formados desempenham o papel de doadores de elétrons (SEDs) e a redução da água resulta em um aumento do pH da solução.

Figura 5.2 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz UVC, na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador npNb^(V)O.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

A concentração de CH₄ aumenta constantemente durante a reação, atingindo seu valor máximo de 19 μmol g_{cat}⁻¹ em 23 horas. Após as 23 h, a concentração de metano parece sofrer uma acentuada redução, o que suscita duas possibilidades: (i) a molécula está sendo oxidada para formar os produtos encontrados na fração líquida, como metanol e etanol; e (ii) a densidade de portadores de carga na superfície do material diminui com o tempo, a ponto de não haver mais elétrons em quantidade suficiente para a redução do CO₂ a CH₄, tornando as reações de redução que envolvem apenas 2 elétrons predominantes.

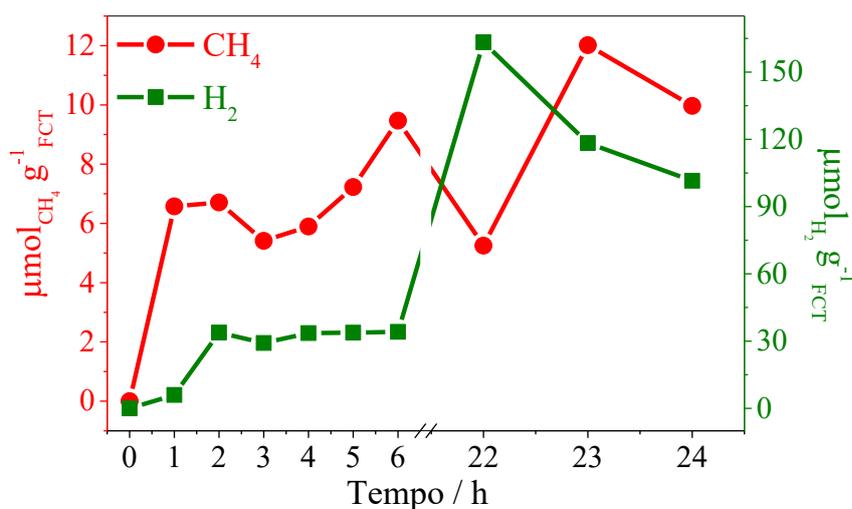
O alto desempenho desse material também pode ser atribuído a sua alta área superficial específica (118,8 m² g⁻¹), além de uma área significativa de mesoporos em sua estrutura (95,3 m² g⁻¹). Fotocatalisadores porosos são altamente vantajosos porque esses espaços ficam mais acessíveis para o transporte de elétrons e de massa através do volume do material durante o processo fotocatalítico. Além disso, esses poros não apenas expõem muitos mais sítios catalíticos, mas também impedem a recombinação dos portadores de carga ao reduzir significativamente a interação entre os sítios [395].

O material npNb^(V)OCoO exibiu um comportamento intrigante que merece uma análise futura mais aprofundada. Durante o período de 24 horas de reação sob irradiação de luz UVC, não se observou a formação significativa de nenhum produto gasoso; igualmente, não foram identificados produtos da reação em fase líquida.

Uma possível explicação para esse comportamento seria a rápida recombinação dos portadores de carga sob a influência desta fonte de irradiação, antes que alcancem a superfície do material. Esse fenômeno pode se relacionar, em parte, à baixa área superficial específica do material ($50,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), seu baixo volume de mesoporos ($0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e a sua baixa cristalinidade a longo alcance. Além disso, existe a possibilidade de que os portadores de carga gerados sejam direcionados, principalmente, para reações de transferência de elétrons internas na estrutura do material, como na redução das espécies Co^{3+} em superfície, por exemplo. É importante salientar que essas hipóteses não foram confirmadas experimentalmente.

Contudo, sob irradiação de luz visível, observa-se uma produção mais significativa de gás H_2 em relação ao material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$, acompanhada por uma quantidade apreciável de gás CH_4 ao longo da reação (Figura 5.3). Curiosamente, não há uma clara preferência por nenhuma das reações, que ocorrem concomitantemente.

Figura 5.3 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz visível, na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$.



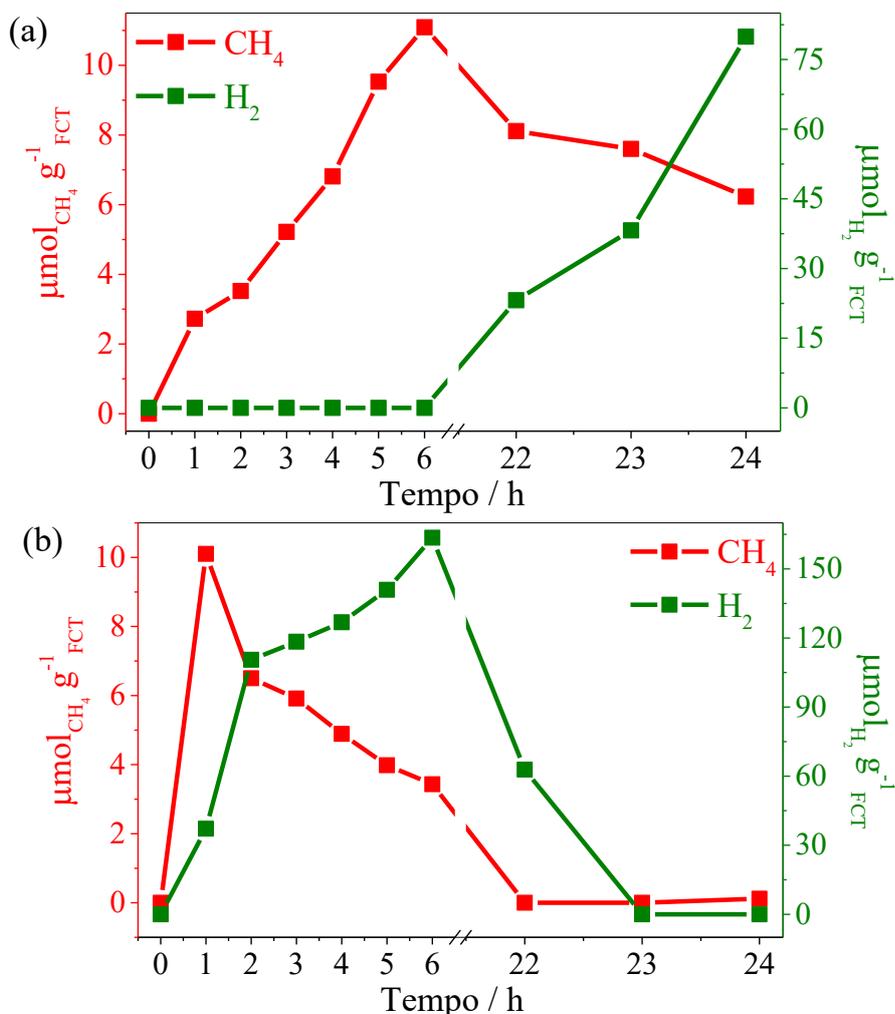
Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Dado que os produtos gasosos parecem estar sendo continuamente produzidos e consumidos ao longo das 24 horas de reação, é plausível considerar que estejam sendo consumidos para a formação de compostos de carbono mais oxidados. Resumidamente, inicialmente ocorre a produção de CH_4 através do uso da água como doadora de elétrons, e esse composto é oxidado ao longo do tempo, promovendo a HER (que chega a produções de $163,7 \mu\text{mol} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ de H_2). Apesar da falta de seletividade para os produtos de carbono ser indesejada, o material não possui predileção por nenhum das fotorreduções, o que pode ser uma vantagem no sentido da produção tanto de produtos mais reduzidos de carbono a partir do CO_2 , quanto da

geração de H₂ verde, utilizando a água como doador de elétrons, sem a necessidade de empregar SEDs externos.

Diferentemente do material anterior, o fotocatalisador npCoNb^(V)O revelou notável atividade sob as duas fontes de irradiação, conforme evidenciado na Figura 5.4. As respostas desse material sob as duas fontes de irradiação parecem exibir uma dicotomia interessante. Por um lado, conforme mostrado na Figura 5.4(a), sob a influência da irradiação UVC, o material exibe uma clara predileção pela fotorredução do CO₂ nas primeiras 6 horas de reação, registrando um valor máximo de 11 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ de CH₄, embora essa prioridade se inverta com o tempo, dando lugar à evolução do H₂. A quantidade do gás CH₄ passa a diminuir, indicando sua oxidação, o que aumenta a taxa de produção de H₂ (79,9 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$, após 24 h).

Figura 5.4 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz (a) UVC e (b) visível (465 nm), na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador npCoNb^(V)O.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

Íons de metais de transição com múltiplos estados de oxidação têm sido amplamente investigados como catalisadores favoráveis para facilitar a conversão fotocatalítica de CO₂

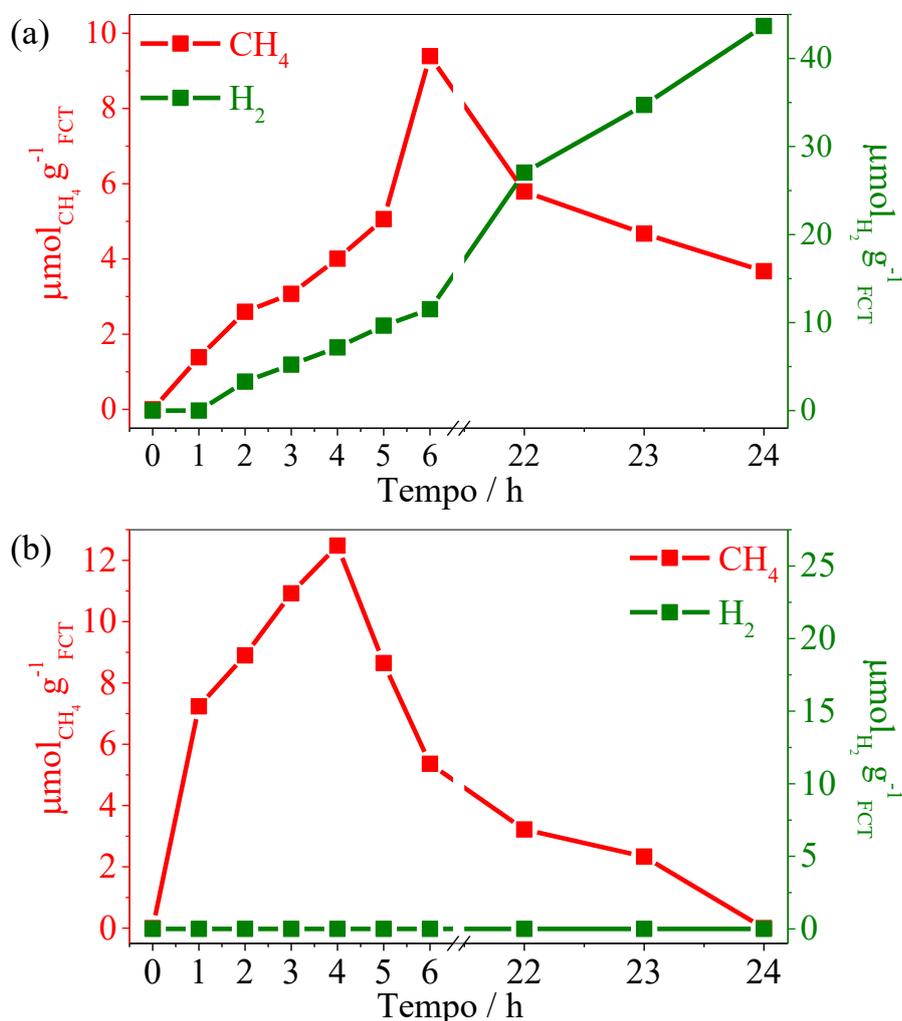
quando irradiados com energias apropriadas. Em particular, os óxidos de cobalto com oxidação mista têm se demonstrado aceleradores no transporte de cargas, além de ajudar na ancoragem e ativação da molécula de CO₂ nos fotocatalisadores [395]. A existência do Co₃O₄ na superfície do material, indicada pela espectroscopia Raman, aliada a alta área superficial específica (133,5 m² g⁻¹) e volume razoável de mesoporos (0,15 cm³ g⁻¹) desse material favorecem a alta densidade de elétrons em superfície nas primeiras horas de irradiação, favorecendo a reação de 8 elétrons. A maior adsorção do CO₂ nos sítios ativos do material pode ser uma possível explicação para a diminuição da densidade de elétrons superficiais ao longo do tempo, favorecendo a reação de 2 elétrons (HER).

Por outro lado, quando o material é ativado por luz visível, a predileção pela HER fica evidente nas 6 primeiras horas, com um valor máximo de H₂ formado igual a 163,5 μmol g_{cat}⁻¹, embora haja uma certa formação de metano, inicialmente, como indica a Figura 5.4(b). A rápida queda na concentração inicial de metano sugere sua oxidação para a formação de produtos mais oxidados de carbono. Em tempos mais elevados de reação, os produtos gasosos não são mais formados. É possível que alguns produtos de reação, além de moléculas de CO₂, tenham se adsorvido ao material, causando sua inativação.

Assim como os outros dois materiais quimicamente modificados, o material fotossensibilizado npNb^(V)OAM também revelou comportamentos distintos frente aos diferentes comprimentos de onda de ativação do fotocatalisador, conforme ilustrado na Figura 5.5. Quando exposto à luz UVC, o material npNb^(V)OAM não demonstra uma preferência aparente entre a fotorredução do CO₂ ou a evolução de H₂ (Figura 5.5(a)), mas possui seletividade em relação a um único produto de carbono, o metano. É notável que há um aumento na concentração de metano nas primeiras 6 horas de reação (9,5 μmol g_{cat}⁻¹) e nenhum produto com até 3 carbonos foi identificado na fração líquida.

Quando o material é ativado de forma indireta por meio da luz visível, através do processo de fotossensibilização, o fotocatalisador apresenta uma clara predileção pela fotorredução do CO₂, como evidenciado na Figura 5.5(b), não produzido concentração apreciável de gás H₂, eliminando o problema da competição entre as reações. Contudo, a seletividade em relação aos produtos de carbono fica reduzida, pois há formação de metano nas primeiras horas (12,5 μmol g_{cat}⁻¹), mas a diminuição em sua concentração após as 4 primeiras horas de reação indica a sua oxidação a formas menos reduzidas de carbono.

Figura 5.5 – Efeito do tempo de irradiação, sob luz (a) UVC e (b) visível (465 nm), na formação de produtos gasosos utilizando o fotocatalisador npNb^(V)OAM.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

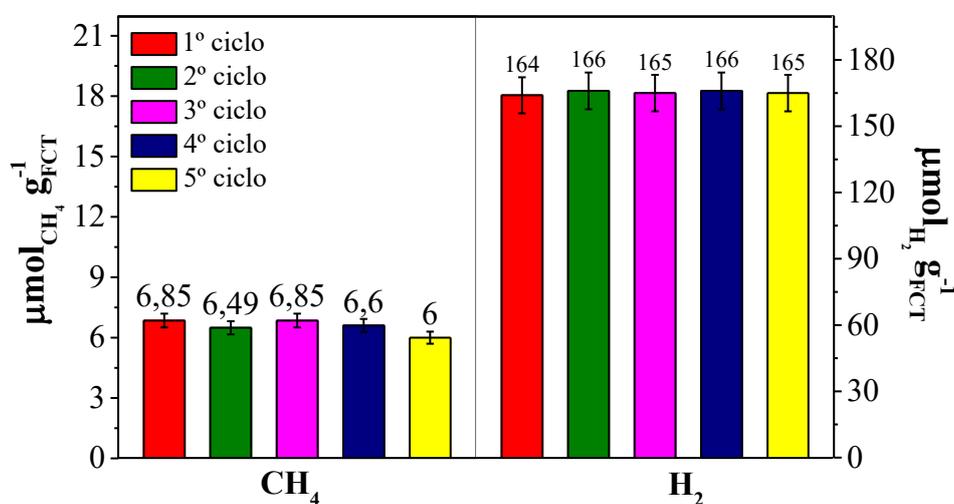
A performance do material fotossensibilizado sofre diminuição considerável ao longo do tempo de reação, principalmente para as reações com luz visível, devido à lixiviação da molécula fotossensibilizadora. Nessa fotorreação, em específico, a liberação de moléculas de azul de metileno em solução acaba não sendo totalmente uma desvantagem, uma vez que a molécula orgânica parece agir como doadora de elétrons no lugar das moléculas de água. A alta predileção desse fotocatalisador pela fotorredução de CO₂ sob irradiação visível, nesse caso, pode ser uma vantagem maior que a inativação do material a longo prazo, uma vez que sua reativação por nova adsorção de moléculas corantes não é um processo custoso e inviável.

Esses valores máximos são relativamente comparáveis a valores conseguidos por alguns autores usando elementos menos abundantes na crosta terrestre. Por exemplo, Fukuzumi e colaboradores (2013) conseguiram rendimentos para evolução de H₂ de, aproximadamente, 80

$\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ usando materiais contendo nanopartículas de Ru, em condições ótimas de pH, alta potência de irradiação e uso de dois tipos de SEDs [437]. A comparação com valores da literatura é muito complicada pela grande diversidade de sistemas fotocatalíticos e condições reacionais, além do uso de doadores de sacrifício e diferentes unidades usadas para expressar os rendimentos. Ainda assim, alguns valores de referência podem ser encontrados na Tabela 5.1.

A partir dessas observações, os materiais foram testados para reuso por 4 ciclos adicionais. Os resultados específicos para o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ estão resumidos na Figura 5.6. A uniformidade nos rendimentos da produção desses gases se deve à notável estabilidade desse material, o que impede a sua inativação ao longo dos ciclos de reutilização, realizando as etapas de lavagem entre os ciclos. Com exceção do fotocatalisador $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$, todos os materiais sintetizados possuem alta estabilidade térmica e mecânica, portanto, todos apresentaram resultados altamente satisfatórios, suportando pelo menos cinco ciclos de reutilização.

Figura 5.6 – Resultados dos testes de reuso a que o material $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ foi submetido. O gás metano foi medido após 24 h de irradiação UVC e o gás hidrogênio após 6 h de irradiação sob luz visível.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

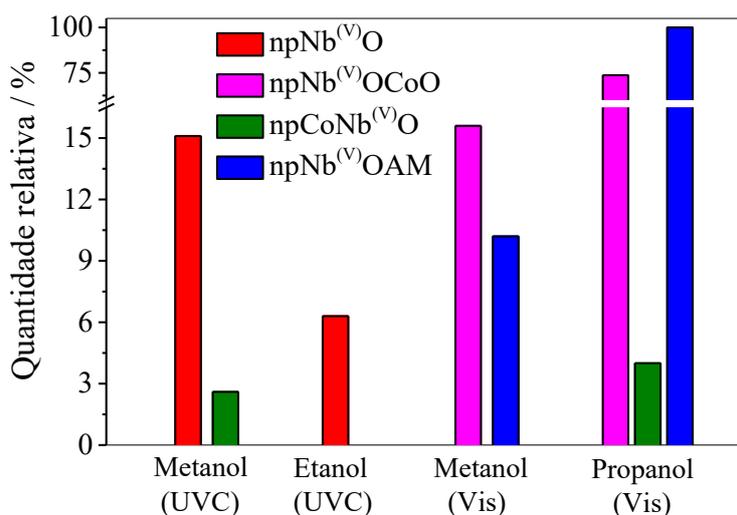
Tabela 5.1 – Comparativo entre quantidades e distribuição dos produtos de fotorredução de CO₂ e HER encontrados na literatura.

Material	Fonte de irradiação	Produtos / $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$			Outros produtos / $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$	Condições reacionais	Ref.
		CO	CH ₄	H ₂			
nsNb ^(V) O	UVC / 11 W	-	12,7	-	-	t = 24 h	-
npNb ^(V) O	UVC / 11 W	-	19,0	12,0	CH ₃ OH e C ₂ H ₅ OH	t = 23 h	-
npNb ^(V) OCoO	465 nm e 50 W	-	12,0	163,3	CH ₃ OH e C ₃ H ₇ OH	t = 23 h	-
npCoNb ^(V) O	465 nm e 50 W	-	10,0	153,5	C ₃ H ₇ OH	t = 6 h	-
npNb ^(V) OAM	465 nm e 50 W	-	11,5	-	CH ₃ OH e C ₃ H ₇ OH	t = 5 h	-
Co ₃ O ₄ 2D poroso com fotossensibilizador baseado em Ru	420 nm / 5 W	400	-	200		CO ₂ em água / acetonitrila / TEOA (SED) (2:3:1)	[395]
In ₂ O _{3-x} (OH) _y / Nb ₂ O ₅	468 nm / 300 W	5600	-	-		CO ₂ e H ₂ T = 60°C; t = 4 h	[438]
HNb ₃ O ₈ <i>nanobelts</i>	468 nm / 300 W	-	14,3	-		CO ₂ em água T = 45°C	[439]
Nb ₂ O ₅ amorfo	UVC / 5 W	2430	1,1	-	HCOOH (8,1) CH ₃ OH (10,7)	CO ₂ em água t = 6 h	[391]
Pt / SiO ₂ / HNb ₃ O ₈	UV	-	5,8	-		CO ₂ e vapor de água T = 60°C; t = 2 h	[440]

5.6.2. Fração líquida

Os estudos deste trabalho que exploram a fotorredução de CO_2 focaram, inicialmente, na produção de metano e no comportamento competitivo entre essa reação e a reação de evolução de hidrogênio. Por essa razão, não foram realizadas análises para entender o comportamento cinético da formação dos produtos na fase líquida. A identificação desses produtos ocorreu apenas após 24 horas de irradiação, para todas as reações fotocatalíticas, e os resultados estão apresentados de forma concisa na Figura 5.7. As quantidades relativas de cada um foram calculadas em relação ao produto líquido mais abundante das fotorreações; esses cálculos foram efetuados com base nas intensidades dos sinais, determinadas por meio da integração de suas áreas correspondentes. As reações controle (branco) não apresentaram nenhum sinal relativo a possíveis produtos formados nessa fotorreação.

Figura 5.7 – Quantidade relativa de produtos líquidos formados após 24 h de irradiação com UVC e luz visível, para cada fotocatalisador sintetizado



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

A identificação dos compostos foi feita com base nos tempos de retenção dos seus padrões correspondentes. Nas reações realizadas com irradiação ultravioleta, o material $\text{npNb}^{(V)}\text{O}$ foi responsável pela maior proporção relativa de metanol, em comparação com os outros materiais. Além disso, também com o uso desse material, foi observada a produção de etanol, um produto de grande interesse na fotorredução de CO_2 , dada a sua utilidade como combustível de alto valor agregado.

A etapa limitante na formação de metanol fotossintético a partir da reação entre CO_2 e H_2O é a dessorção do produto [441]. A ausência ou baixa concentração de metanol na fração líquida coletada após 24 horas de reação pode ser atribuída a possíveis inativações de sítios

ativos nos materiais. Isso ocorre porque o metanol formado, ou mesmo outros produtos, podem não ser liberados da superfície dos fotocatalisadores. Conseqüentemente, a falta de área superficial ativa para a continuação da fotorredução do CO₂ pode levar a nova oxidação do metanol pelas lacunas fotoexcitadas, resultando, por exemplo, na formação de ácido fórmico.

Quando submetidos à ativação por luz visível, os materiais quimicamente modificados revelaram uma tendência peculiar na produção de metano ao longo de 24 horas. Para esses materiais, observou-se uma diminuição na concentração de CH₄, ou uma desaceleração em sua produção, com o aumento do tempo de irradiação, independentemente da evolução de H₂. As análises das frações líquidas correspondentes indicaram a formação de compostos de carbono mais oxidados, particularmente para as reações fotocatalisadas por npNb^(V)OCoO, o qual os produtos gasosos parecem estar sendo continuamente produzidos e consumidos ao longo das 24 horas de reação. Portanto, é plausível considerar que estejam sendo consumidos para a formação dos compostos mais oxidados identificados na fase líquida após o mesmo período, como metanol e propano-1-ol. Ademais, foram detectados sinais de baixa intensidade correspondentes ao padrão de ácido fórmico para todos os materiais, porém suas intensidades estavam apenas ligeiramente acima do limite de detecção do equipamento.

O aumento na taxa da reação de evolução de hidrogênio nas horas finais de algumas das reações fotocatalíticas pode sugerir a oxidação dos produtos formados pela fotorredução de CO₂, resultando em uma mistura de compostos na fração líquida. Portanto, torna-se essencial, em estudos futuros, conduzir um estudo cinético de produção desses produtos nessa fração para identificar o tempo de irradiação necessário para obter o rendimento máximo de um produto de interesse.

5.6.3. Mecanismo

A conversão fotocatalítica de CO₂ pode levar à produção de vários produtos orgânicos de cadeias carbônicas menores; a formação de cada um desses produtos pode ser explicada pela teoria das bandas de energia. A posição relativa dos potenciais de redução das espécies em relação às energias das bandas de valência e condução desempenha um papel crucial nesse processo. Em termos gerais, os elétrons fotoativados podem ser eficazmente utilizados se o potencial da banda de condução do semicondutor for mais negativo do que o potencial de redução da reação desejada. O diagrama de potenciais estimado dos materiais sintetizados, mostrado na Seção 3.3, aponta que o metano e o metanol são os produtos mais prováveis para as fotorreações realizadas neste estudo [165–167,182–187].

O mecanismo da fotorredução de CO_2 envolve um processo multieletrônico induzido pela luz, no qual uma lacuna (h^+) e um elétron ativado pela luz (e^-) são criados e migrados para a superfície catalítica. Nesse ponto, ocorre uma transferência de carga que resulta na quebra das ligações $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, levando à formação de produtos baseados em ligações $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ e $\text{C}-\text{O}$ [442–446]. A fotogeração de portadores de carga positivos e negativos, que migram para a superfície do fotocatalisador, é um passo comum em todos os processos de fotocatalise. Portanto, nas condições em que há presença de água, as reações de fotorredução de CO_2 competem com a reação de evolução de hidrogênio (HER). Em geral, a evolução de hidrogênio prevalece em soluções ácidas, enquanto as reações de redução de CO_2 são mais propensas a ocorrer em meios neutros e alcalinos [412].

Alguns parâmetros afetam o mecanismo da reação de fotorredução, interferindo diretamente na distribuição dos produtos. Características superficiais dos fotocatalisadores, como defeitos e acidez/basicidade, modificações químicas desses materiais e até o pH da solução reacional podem ditar o mecanismo principal. Defeitos superficiais, principalmente vacâncias de oxigênio, estão entre os sítios mais reativos na superfície de óxidos metálicos e podem, ainda, modificar a estrutura e alterar as propriedades eletrônicas e químicas do semicondutor, como foi explicado na Seção 2.3. Existem vários estudos sugerindo a participação dessas vacâncias em muitos tipos de reações químicas, além de poderem desempenhar papéis importantes no controle da adsorção e ativação do CO_2 [406].

Lee *et al.* (2011) usaram microscopia de tunelamento por varredura (STM) para estudar o comportamento das moléculas de CO_2 na presença de vacâncias de oxigênio no TiO_2 e relataram que, na presença dessas vacâncias, um dos átomos de O da molécula de CO_2 estava localizado, em um momento, logo acima do plano das ligações em ponte de oxigênio e, em seguida, a molécula se “inclinou” para ocupar aquele espaço e eliminar o defeito [447]. Essa “atração” entre os defeitos de oxigênio da superfície do material e os átomos de oxigênio das moléculas de CO_2 aumenta a captura e diminui a energia de ativação para a reação de redução.

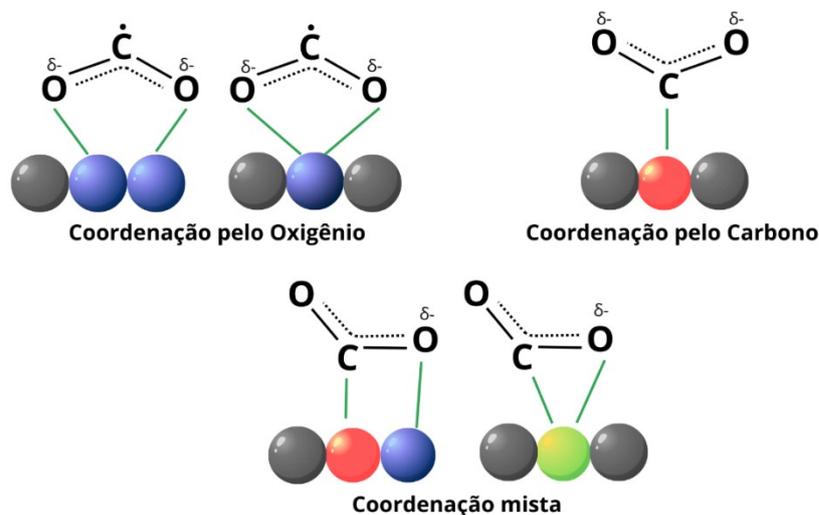
Embora a molécula gasosa de CO_2 tenha uma estrutura linear e não tenha momento de dipolo permanente, cada um de seus átomos de oxigênio tem dois pares de elétrons isolados que podem ser “doados” a centros ácidos de Lewis. Da mesma forma, o átomo de carbono poderia “receber” elétrons de sítios básicos de Lewis, como íons de óxido superficiais dos materiais ($\text{FTC}_{\text{at}}-\text{O}^-$), formando uma espécie semelhante ao carbonato. A partir disso, também é possível que a mesma molécula de CO_2 forme uma coordenação mista, agindo tanto como ácido, quanto como base de Lewis [412]. Todas essas possibilidades são mostradas na Figura

5.8. Caso ocorra a formação da espécie $\text{CO}_2^{\delta-\bullet}$, a fotorredução se torna mais fácil, pois trata-se de uma molécula angular, e o LUMO diminui à medida que uma molécula vai se angulando [417].

O primeiro passo nesse mecanismo consiste na adição de um único elétron e é sempre considerado o passo limitante da reação devido ao alto potencial necessário para transformar a molécula linear na espécie angular $\text{CO}_2^{\delta-\bullet}$. O maior desafio, no entanto, reside no fato de que o potencial da borda da banda de condução da grande maioria dos semicondutores é menos negativo do que o potencial de redução necessário para a formação dessa espécie.

Os três principais modos de adsorção da molécula de CO_2 na superfície dos fotocatalisadores podem levar, cada um, a um caminho diferente de reação e, portanto, uma distribuição diferente de produtos. He e colaboradores (2012) realizaram alguns cálculos para estudar as reações de fotorredução do CO_2 envolvendo a transferência de $2 e^-$ (formando HCOOH e CO) com o uso de TiO_2 na fase anatásio [448]. Os estudos foram divididos em dois mecanismos, de acordo com a ancoragem da molécula de CO_2 na superfície do fotocatalisador.

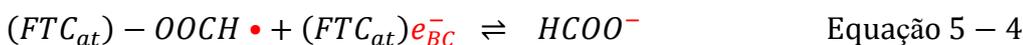
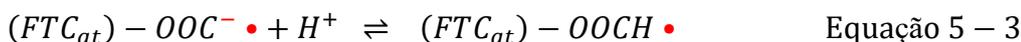
Figura 5.8 – Possíveis estruturas da espécie $\text{CO}_2^{\delta-\bullet}$ adsorvida em um fotocatalisador.



Adaptado de Grattrell *et al.*, 2006.

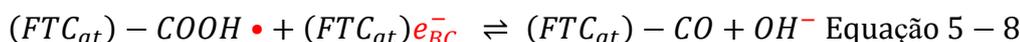
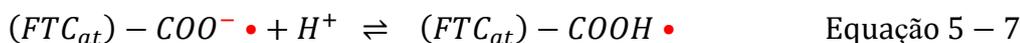
Ilustração da autora com o uso do programa Microsoft PowerPoint 365 (<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/powerpoint>), 2018.

Quando a coordenação ocorre pelos átomos de oxigênio, os cálculos mostraram que o mecanismo segue no sentido de ocorrer uma ligação entre o átomo de carbono e um átomo de hidrogênio, seguida da combinação com um próton, produzindo ácido fórmico. Esse mecanismo está representado nas Equações 5 – 2 a 5. O átomo de hidrogênio pode se originar da redução de um próton por um elétron da banda de condução [448,449].



Nesse caminho, a quebra da ligação C=O não ocorre e o ácido fórmico produzido pode continuar a ser reduzido e hidrogenado para formar diferentes produtos, como metanal e metanol.

Caso a coordenação ocorra pelo átomo de carbono, ou de forma mista, a forma da ancoragem do C na superfície do material dificulta muito sua hidrogenação. Nesse caso, o próton se ligaria a um átomo de O da espécie $CO_2^{\delta-}\bullet$. Isso pode levar à formação de um radical carboxil, que pode se combinar com um hidrogênio radical para formar ácido fórmico. No entanto, o mais provável é que ocorra a clivagem imediata de uma das ligações C=O, deixando uma molécula de monóxido de carbono adsorvida no material. As Equações 5 – 6 a 8 ilustram esse mecanismo.



O monóxido de carbono pode ser facilmente dessorvido, caso o material não seja um bom adsorvente para esta molécula. Assim, o produto principal da reação seria o CO [449]. No entanto, se ele puder ficar adsorvido ao fotomaterial tempo suficiente para sofrer outras reduções, hidrocarbonetos radicais podem ser formados, como $CH\bullet$, carbenos e radicais metila. Esses últimos podem levar à produção de metano, pela combinação com hidrogênios radicais, ou metanol, pela combinação com radicais hidroxila [417]. Por isso, o monóxido de carbono tem sido amplamente estudado como o principal intermediário na formação dos produtos de interesse da fotocatalise de CO_2 .

Se pensarmos na possibilidade de que os materiais estejam formando produtos por meio do intermediário $CO_2^{\delta-}\bullet$ altamente energético, o que não parece ser muito razoável devido às energias das banda dos materiais, o mecanismo capaz de levar à formação dos produtos de redução de CO_2 passa, provavelmente, pela adsorção da molécula aos centros ácidos de Lewis dos materiais – geralmente nos sítios octaédricos com maior distorção, que têm um excesso de carga positiva – através da coordenação pelos seus oxigênios. Isso explicaria a ausência de CO

na fração gasosa e o produto gasoso CH₄ surgiria a partir de sucessivas reduções e protonações do ácido fórmico produzido por esse caminho de reação. É importante ressaltar, aqui, que a compreensão desse mecanismo fotocatalítico é, ainda, muito limitada e o ajuste do modo de ligação superficial do CO₂ não é nada trivial.

Contudo, existem outras possibilidades de mecanismos de reação, que não envolve a formação do intermediário CO₂^{δ•} de alta energia, que são mais prováveis de ocorrerem. Um deles é o mecanismo baseado em processos de múltipla transferência de elétrons acoplados a prótons (PCET). No entanto, alta seletividade e eficiência de conversão de CO₂ são especialmente difíceis de alcançar nesse caso [411].

O processo PCET é um mecanismo mais relevante no contexto fotocatalítico devido à sua capacidade de suprimir a formação de intermediários instáveis. No entanto, a eficácia desse processo está intrinsecamente vinculada à concentração de prótons na solução e à densidade parcial de elétrons na superfície do catalisador heterogêneo. Nesse sentido, reações conduzidas em meio básico, que propiciam a redução da molécula de gás carbônico, não favorecem esse mecanismo, bem como reações em meio ácido propiciam a evolução do hidrogênio, utilizando o mesmo mecanismo.

Para desenvolver um processo eficaz, portanto, fica evidente a necessidade de alinhar as condições ideais de reação, possibilitando a integração eficaz entre substrato, fotocatalisador e fonte de irradiação. Portanto, a escolha das condições reacionais, particularmente do meio utilizado, torna-se uma questão crucial que demanda investigação aprofundada [450].

A complexidade da transferência de mais de dois elétrons surge devido à competição com a reação de evolução do H₂ a partir da água. Antecipa-se, portanto, que a quantidade de mols de hidrogênio por grama de catalisador (em geral, μmol_{H₂} g_{cat}⁻¹) supere significativamente a de metano, refletindo a exigência de quatro vezes mais elétrons para a formação desse último.

Quando os materiais são irradiados com luz UVC, espera-se que a quantidade de portadores de carga gerados seja ampliada, devido à ativação de todas as regiões de absorção dos materiais, quando comparado à irradiação por luz visível [451,452]. No geral, a ativação por fonte luminosa mais energética deve propiciar uma concentração superior de cargas superficiais disponíveis para reações de redução. Entretanto, isso vai depender, também, da estrutura do material.

Para o fotocatalisador sintetizado npNb^(V)OC₂O, a irradiação por luz UVC não demonstrou ativação efetiva do material, já que não foram observadas concentrações relevantes

de produtos após as reações. Uma das possibilidades é que a baixa área superficial específica do material ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), aliada a sua baixa porosidade, como explicado na Seção 3.5.1., pode ter dificultado a separação efetiva dos portadores de carga e impedido sua migração até a superfície antes das recombinações ocorrerem no interior do material.

Tanto os materiais $\text{nsNb}^{(\text{V})}\text{O}$ e $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{O}$, quanto o fotocatalisador $\text{npCoNb}^{(\text{V})}\text{O}$ parecem exibir elevada densidade de elétrons superficiais quando irradiados por UVC, isso explica a produção do produto mais reduzido de carbono, o CH_4 . O comportamento do material fotossensibilizado $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ quando ativado por UVC parece seguir o mesmo padrão de alta densidade de cargas superficiais, contudo, esse fenômeno pode não ocorrer apenas devido à ativação intrínseca do material, mas também à foto-oxidação da molécula de azul de metileno presente. Isso justificaria a alta seletividade desse material para a formação de metano, entre os diversos produtos carbonados possíveis.

A irradiação por luz visível nos materiais modificados com cobalto parece induzir uma significativa concentração de cargas superficiais nas fases iniciais da reação, possibilitando a formação dos produtos provenientes das duas reações competitivas. Entretanto, ao longo do tempo, observa-se uma dificuldade na produção contínua do produto mais reduzido de carbono, com aumento na taxa de evolução de H_2 e a formação de produtos de carbono mais oxidados.

O material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, embora não manifeste uma preferência aparente por nenhuma das fotorreduções, não apresenta uma desativação significativa ao longo do tempo. Esta robustez é atribuída, provavelmente, à criação da junção p-n no material. Resultados obtidos por Chen *et al.* (2018), utilizando esferas ocas de MOFs derivados de ZnO/NiO , corroboram essa observação, indicando que o desempenho na redução fotocatalítica foi prolongado devido a uma maior separação de carga na junção p-n. As análises de XPS realizadas por esses autores previram a formação de um campo elétrico interno, que provocou a difusão e acumulação dos portadores negativos e lacunas carregadas positivamente na parte da junção do tipo p e n, respectivamente. Esse fenômeno resultou em uma elevada concentração de lacunas na banda de valência, desencadeando a oxidação de H_2O , produzindo oxigênio molecular e prótons, que, por sua vez, são usados na produção de metanol e produtos de cadeias carbônicas maiores [453].

A fotoativação indireta do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ inicialmente sugere uma menor concentração de cargas superficiais e uma maior propensão à reação de evolução de hidrogênio. Contrariamente, observa-se o oposto, evidenciando uma notável preferência pela fotorredução de CO_2 . Uma possível explicação reside na lixiviação da molécula fotossensibilizadora, que, apesar de induzir inativação do material ao longo da reação, introduz um doador de elétrons de

sacrifício (SED) no meio reacional, favorecendo a redução do gás carbônico. Essa predileção é corroborada pela presença de maiores quantidades de metanol e propan-1-ol na fração líquida, em comparação com outros materiais analisados.

Ao considerar o tempo de irradiação, verifica-se que, à medida que a reação avança, sítios ativos dos materiais podem tornar-se indisponíveis devido à adsorção de produtos da reação. A densidade de carga superficial, por conseguinte, diminui, impactando nas reações que envolvem maior quantidade de elétrons [417]. Esse fenômeno evidencia a necessidade de uma análise cuidadosa da influência do tempo de irradiação na dinâmica da reação fotoquímica.

As observações ressaltam a alta complexidade associada à ativação dos fotocatalisadores, que é influenciada pela energia proveniente da fonte luminosa. Tais constatações destacam a importância crucial de análises contínuas durante o decorrer das reações, visando uma maior e mais abrangente compreensão das modificações nas densidades de carga superficiais e nos produtos gerados.

5.6. Conclusões parciais

Os resultados apresentados revelam uma variedade de desempenhos dos diferentes materiais sintetizados para a fotorredução de CO_2 , fornecendo *insights* valiosos para investigações futuras nesse campo. Embora as condições ideais para conduzir estes estudos ainda não tenham sido estabelecidas, os resultados obtidos instigam a continuação da pesquisa para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações fotocatalisadas. É notável a relevância desses materiais baseados em nióbio, um composto abundante, especialmente no contexto nacional, cujo desempenho potencialmente competitivo em relação a fotocatalisadores que utilizam elementos mais escassos na crosta terrestre ressalta sua importância estratégica [454].

A seletividade dos produtos na fotorredução de CO_2 está diretamente relacionada às características dos sítios ácidos superficiais dos fotocatalisadores. A presença de uma alta acidez de superfície conduz predominantemente à produção de CO , HCOOH e CH_3COOH , enquanto uma baixa acidez favorece a formação de CH_4 . A predominância de sítios ácidos de Lewis nos materiais utilizados, conforme evidenciado nas caracterizações, explica o maior desempenho na produção de metano, uma vez que esses centros ácidos possuem menor acidez relativa aos sítios de Brønsted [391].

A fonte de irradiação utilizada também desempenha um papel crucial, com comprimentos de onda menores induzindo uma alta concentração de densidade de cargas na superfície dos materiais, resultando em reações competitivas, mas com uma predileção aparente em determinados tempos de irradiação. Por outro lado, as fotorreações ativadas por luz visível mostram-se mais específicas na predileção entre as reduções, produzindo mais H₂ na fase gasosa, especialmente nos materiais modificados com cobalto, embora também apresentem a produção de produtos mais oxidados de carbono na fase líquida.

Em relação aos materiais testados, observou-se que o nsNb^(V)O demonstra uma preferência clara pela produção de CH₄ (12,7 μmol g_{cat}⁻¹), enquanto o npNb^(V)O apresenta alta eficiência quântica, embora com menor seletividade para os produtos de carbono, produzindo 19 μmol g_{cat}⁻¹ de CH₄, além de etanol e metanol na fração líquida. Já o npNb^(V)OCoO, apesar de sua baixa atividade no UV, mostra produção significativa de CH₄ e H₂ sob irradiação visível, com uma produção de 163,7 μmol g_{cat}⁻¹ desse último gás, além da formação de compostos de carbono mais oxidados, como metanol e propano-1-ol.

O material npCoNb^(V)O mostrou predileção inicial pela produção de CH₄, registrando um máximo de 11 μmol g_{cat}⁻¹ nas primeiras 6 horas de reação sob irradiação UVC. No entanto, essa preferência mudou ao longo do tempo, resultando em uma produção de H₂ de 79,9 μmol g_{cat}⁻¹ após 24 horas de reação. Sob luz visível, a preferência foi claramente pela produção de H₂ na fração gasosa, com um máximo de 163,5 μmol g_{cat}⁻¹ nas primeiras 6 horas, embora um certo nível de metano tenha sido inicialmente formado e oxidado a produtos como metanol e propano-1-ol. O npNb^(V)OAM não demonstrou uma preferência entre a fotorredução do CO₂ ou a evolução de H₂ sob luz UVC, mas exibiu seletividade para a produção de metano, com um aumento na concentração desse gás nas primeiras 6 horas de reação (9,5 μmol g_{cat}⁻¹). Quando ativado indiretamente por luz visível, há predileção clara pela fotorredução do CO₂, embora tenha ocorrido uma diminuição na seletividade em relação aos produtos de carbono.

Em conclusão, a distribuição dos produtos nas reações de fotorredução de CO₂ e redução da água é fortemente influenciada pelo desenho estrutural do fotocatalisador, pelo comprimento de onda da irradiação e pelo tempo de exposição à luz. Os resultados destes estudos ressaltam a complexidade das reações fotoquímicas e a importância de uma análise abrangente para compreender os mecanismos subjacentes à seletividade dos produtos, fornecendo uma base sólida para o desenvolvimento futuro de catalisadores mais eficazes e seletivos.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusões

Em virtude das análises e experimentos realizados ao longo deste estudo, é possível traçar conclusões substanciais que abrem novas perspectivas no campo da fotocatalise heterogênea, especialmente no que concerne aos materiais à base de óxido de nióbio(V). O Brasil, como o principal produtor mundial desse composto, emerge como protagonista estratégico, embora, até o momento, não tenha explorado integralmente as potencialidades desse recurso.

As modificações estruturais ($ns\text{Nb}^{(V)}\text{O}$ e $np\text{Nb}^{(V)}\text{O}$) e químicas ($np\text{Nb}^{(V)}\text{OCoO}$, $np\text{CoNb}^{(V)}\text{O}$ e $np\text{Nb}^{(V)}\text{OAM}$) realizadas nos materiais a base de Nb_2O_5 revelaram nuances cruciais para o desempenho fotocatalítico. Os fotocatalisadores sintetizados via rota sol-gel (EISA), apresentaram nanocristalinidade, alta anisotropia e presença de mesoporos, enquanto material hidrotérmico, mostrou uma estrutura cristalina pseudo-hexagonal, com baixo volume de poros em sua estrutura e alta área superficial específica ($215,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). As alterações químicas provocaram o aparecimento de estados interbanda e/ou novas bandas nos materiais, propiciando a absorção de luz visível, estendendo a eficácia da fotocatalise para além da região UV. A proporção entre as espécies Co^{+3} e Co^{+2} variou em cada semicondutor modificado com cobalto, modificando, assim, suas propriedades semicondutoras. Esses resultados destacam a importância da seleção da rota de síntese para otimizar as características do material, impactando no desenvolvimento de tecnologias eficientes para fotorreações solares.

No contexto do tratamento de efluentes aquosos contaminados por sulfetos inorgânicos, a aplicação da fotocatalise por luz visível revelou-se particularmente eficaz quando utilizados os materiais modificados com cobalto, especialmente o fotocatalisador $np\text{Nb}^{(V)}\text{OCoO}$. Esses materiais demonstraram um alto desempenho, evidenciado por sua eficiência fotocatalítica relativa atingindo valores expressivos de 84%. Além dessa eficácia, esses materiais apresentaram bastante robustez através da sua excelente capacidade de reuso, ampliando ainda mais sua aplicabilidade. Ainda, observou-se predominantemente a formação de produtos de menor toxicidade, como espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} .

Isso ressalta o potencial ambientalmente benigno desses materiais em processos de tratamento desses efluentes aquosos. A análise detalhada das propriedades desses materiais revelou uma relação direta entre a quantidade e distribuição das espécies Co^{3+} e Co^{2+} e sua

influência na atividade fotocatalítica. A elevada estabilização do campo ligante, atribuída à maior presença de Co(III) no material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OCoO}$, emergiu como um fator crucial na diminuição da recombinação dos portadores de carga e aumento de sua capacidade como fotocatalisador.

Na avaliação da reação de fotorredução do CO_2 por moléculas de água, a influência da fonte e tempo de irradiação evidenciou-se de maneira decisiva. A exposição a uma fonte de maior energia parece resultar em uma significativa concentração de densidade de cargas na superfície dos materiais, desencadeando reações competitivas sem uma preferência aparente. Esse cenário culminou na produção de produtos gasosos, como CH_4 , pela fotorredução do CO_2 , e H_2 , pela fotorredução da água. Em contraste, as fotorreações ativadas por luz visível revelaram uma seletividade mais específica entre as duas reduções, gerando predominantemente H_2 na fase gasosa. Essa tendência foi particularmente evidente nos materiais modificados com cobalto, os quais também levaram à formação de produtos mais oxidados de carbono, na fase líquida.

Em contrapartida, o material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ se mostrou contrário à essa tendência; quando irradiado por luz visível, a fotorreação demonstra clara preferência pela fotorredução de CO_2 . Uma possível explicação para esse comportamento reside na lixiviação da molécula fotossensibilizadora. Apesar de levar à inativação do material no decorrer da reação, essa lixiviação introduz um doador de elétrons de sacrifício (SED) no meio reacional, favorecendo a redução do gás carbônico. Essa predileção pela fotorredução de CO_2 foi corroborada, também, pela presença de maiores quantidades de metanol e propan-1-ol na fração líquida, estabelecendo distinções marcantes em relação aos outros fotocatalisadores sintetizados.

Assim, os resultados obtidos nas fotorreduções do CO_2 destacam a complexidade e a especificidade desses processos. A influência da fonte de irradiação, aliada às propriedades intrínsecas dos materiais, desencadeia respostas distintas, moldando a natureza e a composição dos produtos gerados. O desempenho diferenciado do material $\text{npNb}^{(\text{V})}\text{OAM}$ enfatiza a importância de considerar não apenas as propriedades fotofísicas dos materiais, mas também os efeitos dinâmicos ao longo da reação.

Aprimorando a produção de tecnologias de "química fina" a partir do nióbio, o Brasil tem a oportunidade de se destacar na perspectiva econômica e tecnológica, em um mercado onde, atualmente, a China, importadora expressiva dos produtos base de nióbio, domina as pesquisas e tecnologias relacionadas a esse minério. Os estudos feitos neste trabalho ressaltam a importância estratégica de ajustes precisos nas propriedades químicas e estruturais dos

materiais à base de óxido de nióbio(V), evidenciando sua eficiência fotocatalítica em processos de remoção de poluentes, abordando desafios multidisciplinares nos campos de energia e tratamento de água, considerando desempenho, durabilidade, custo e toxicidade.

As descobertas consolidam a promissora aplicação desses materiais na fotocatalise por luz visível, representando um avanço significativo em processos ambientalmente sustentáveis. O papel estratégico desses materiais, aliado à necessidade de enfrentar desafios, oferece um horizonte promissor para futuras pesquisas e aplicações, consolidando a relevância do nióbio no contexto nacional e internacional.

6.2. Perspectivas

O futuro da fotocatalise está em produzir fotocatalisadores robustos, ou seja, duráveis, que fazem uso da região espectral visível e tenham alta eficiência quântica, seletivos e, idealmente, sejam capazes trabalhar tanto em sistemas em fluxo, quanto em batelada.

O acoplamento de reações que sejam interessantes para determinadas aplicações e que, ainda, sejam capazes de se “ajudar” mutuamente, seria um passo gigantesco em direção a um futuro sustentável. Por exemplo, efluentes contendo gás sulfídrico (H_2S) dissolvido podem ser usados na geração de H_2 , através da redução da água, e tratamento do sulfeto poluente, através de sua oxidação. A vantagem desse sistema é que o HS^- em solução serve como um doador de elétrons de sacrifício (SED), aumentando o rendimento da evolução de H_2 . Se essa reação pudesse ocorrer em fluxo, talvez um sistema para aplicação em tubulações, que sofrem da corrosão pelo S^{2-} (como em linhas de petróleo e gás natural), fosse promissor no ramo industrial.

Na geração de combustíveis fotossintéticos, há vários fatores que influenciam a seletividade e eficiência da fotorredução de CO_2 , como solvente, concentração dissolvida de CO_2 , pH e seleção de SED. A investigação desses parâmetros, bem como uso de contaminantes comuns de água para assistência da reação, fariam com que a fotogeração de combustíveis verdes estivesse em um futuro não tão distante.

O desenvolvimento de processos assistidos por SEDs requer uma boa compreensão da química de radicais que ocorre a partir da captura das lacunas pelos compostos de sacrifício. Isto pode nos levar a dois resultados benéficos com uma só ação, resultando na purificação de águas e fotossíntese de combustíveis, ao mesmo tempo.

Uma abordagem desafiadora, que pode ser estendida para outros sistemas, é o fato de que os produtos mais reduzidos da fotorredução do CO_2 podem ser utilizados como doadores

de elétrons de sacrifício para melhorar a evolução de hidrogênio. Isso nos permite pensar que um sistema misto, composto por moléculas que precisem ser oxidadas (como poluentes orgânicos, por exemplo) e a fonte de combustível (H_2O e/ou CO_2), seria extremamente interessante do ponto de vista operacional, uma vez que o uso de SEDs não ligados às reações deve, certamente, desencorajar o funcionamento prático dos sistemas fotossintéticos.

REFERÊNCIAS

- [1] E. US Geological Survey & Orienteering S, Mineral Commodity Summaries - 2022, Government Printing Office, 2022. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.
- [2] Ministério de Minas e Energia - MME, Boletim do Setor Mineral - 2021, 2021.
- [3] M. Nogueira, Brazil miner CBMM seeks to sell 45,000 tons of niobium oxide by 2030, (2021) 1. <https://www.reuters.com/article/brazil-mining-batteries-idUSL1N2KF2VE>.
- [4] UN Water, 2018 UN World Water Development Report: Nature-based Solutions for Water, UNESCO, 2018.
- [5] G.N. Constantinov, Novos paradigmas dos créditos ambientais, in: Direito Ambient. o Meio Ambient. Na Contemp. Belo Horiz. Forum, 2010.
- [6] International Energy Agency, World Energy Outlook 2021, Paris, 2021. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>.
- [7] M. Faraday, IV. Experimental researches in electricity — Third series, Philos. Trans. R. Soc. London. 123 (1833) 23–54. <https://doi.org/10.1098/rstl.1833.0006>.
- [8] W. Mönch, Electronic structure of metal-semiconductor contacts, Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] W. Mönch, Metal-semiconductor contacts: electronic properties, Surf. Sci. 299 (1994) 928–944.
- [10] D.K. Ferry, Introduction, Semicond. (Second Ed. (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2480-9ch1>.
- [11] S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of semiconductor devices., 3rd editio, John wiley & sons, 2006.
- [12] J.A. Nelson, The physics of solar cells, Imperial College Press, 2003.
- [13] O.A. Jianu, G.F. Naterer, M.A. Rosen, 19 - Hydrogen cogeneration with Generation IV nuclear power plants, in: I.L.B.T.-H. of G.I.V.N.R. Pioro (Ed.), Woodhead Publ. Ser. Energy, Woodhead Publishing, 2016: pp. 637–659. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100149-3.00019-7>.
- [14] T. Markvart, L. Castañer, Chapter IA-2 - Semiconductor Materials and Modelling, in: Pract. Handb. Photovoltaics (Second Ed., Academic Press, Boston, 2012: pp. 33–62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00002-7>.
- [15] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, A. Sanson, Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials, Opt. Mater. (Amst). 64 (2017) 18–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.014>.
- [16] M. Nowak, Chapter 7: Optical Properties of Semiconductors, in: R. Murri (Ed.), Silicon Based Thin Film Sol. Cells, Bentham Science publishers, 2013: pp. 177–242. <https://doi.org/10.2174/97816080551801130101>.
- [17] T. Markvart, L. Castañer, Chapter IA-1 - Principles of Solar Cell Operation, in: Pract. Handb. Photovoltaics (Second Ed., Academic Press, Boston, 2012: pp. 7–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00001-5>.
- [18] J. Mullerova, P. Sutta, On some ambiguities of the absorption edge and optical band

- gaps of amorphous and polycrystalline semiconductors, *Commun. Lett. Univ. Zilina*. 19 (2017) 9–15. <https://doi.org/10.26552/com.C.2017.3.9-15>.
- [19] J.F. Wager, Real - and reciprocal - space attributes of band tail states, *AIP Adv.* 7 (2017) 125321. <https://doi.org/10.1063/1.5008521>.
- [20] S. Jurecka, I. Jamnicky, Study of the Density Of States Distribution in the SiO₂/Si Structure, *Commun. Lett. Univ. Zilina*. 12 (2010) 58–61.
- [21] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- [22] M. Di, E. Bersch, A.C. Diebold, S. Consiglio, R.D. Clark, G.J. Leusink, T. Kaack, Comparison of methods to determine bandgaps of ultrathin HfO₂ films using spectroscopic ellipsometry, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 29 (2011) 41001.
- [23] N.G.C. Astrath, F. Sato, F. Pedrochi, A.N. Medina, A.C. Bento, M.L. Baesso, C. Persson, A. Ferreira da Silva, Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2402239>.
- [24] H. Helmers, C. Karcher, A.W. Bett, Bandgap determination based on electrical quantum efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4816079>.
- [25] R. Saleh, S.P. Prakoso, A. Fishli, The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 665–670.
- [26] J.L. Gray, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Wiley, 2003.
- [27] A.R. Forouhi, I. Bloomer, D.W. Lynch, *Handbook of optical constants of solids*, vol 2, Academic Press, 1998.
- [28] P. Apell, O. Hunderi, *Handbook of optical constants of solids*, vol 2, Academic Press, 1998.
- [29] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, 1975.
- [30] N.S. Lewis, M.L. Rosenbluth, *Photocatalysis: fundamentals and applications*, Wiley Interscience, 1989.
- [31] R.S. Ajimsha, A.K. Das, B.N. Singh, P. Misra, L.M. Kukreja, Correlation between electrical and optical properties of Cr:ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *Phys. B Condens. Matter*. 406 (2011) 4578–4583. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.024>.
- [32] M.A. Rafea, A.A.M. Farag, N. Roushdy, Controlling the crystallite size and influence of the film thickness on the optical and electrical characteristics of nanocrystalline Cu₂S films, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 257–266. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.035>.
- [33] M. Ghaffari, H. Huang, O.K. Tan, M. Shannon, Band gap measurement of SrFeO₃^{-δ} by ultraviolet photoelectron spectroscopy and photovoltage method, *CrystEngComm*. 14 (2012) 7487–7492. <https://doi.org/10.1039/C2CE25751C>.
- [34] J. Li, Y.C. Zhang, M. Zhang, Low temperature preparation and optical properties of

- $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, *Mater. Lett.* 79 (2012) 136–138.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.003>.
- [35] H. Zhang, Z. Ji, T. Xia, H. Meng, C. Low-Kam, R. Liu, S. Pokhrel, S. Lin, X. Wang, Y.-P. Liao, M. Wang, L. Li, R. Rallo, R. Damoiseaux, D. Telesca, L. Mädler, Y. Cohen, J.I. Zink, A.E. Nel, Use of Metal Oxide Nanoparticle Band Gap To Develop a Predictive Paradigm for Oxidative Stress and Acute Pulmonary Inflammation, *ACS Nano*. 6 (2012) 4349–4368. <https://doi.org/10.1021/nn3010087>.
- [36] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique, *Phys. Status Solidi*. 38 (1970) 363–367.
- [37] I.P. Shapiro, Determination of the forbidden zone width from diffuse reflection spectra, *Opt. i Spektrosk.* 4 (1958) 256–260.
- [38] P. Kanhere, Z. Chen, A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts, *Mol.* 19 (2014). <https://doi.org/10.3390/molecules191219995>.
- [39] X. Yang, T. Xiao, P.P. Edwards, The use of products from CO_2 photoreduction for improvement of hydrogen evolution in water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 6546–6552. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.116>.
- [40] C.S. Turchi, D.F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* 122 (1990) 178–192. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P).
- [41] H. Al-Ekabi, N. Serpone, Kinetic Studies In Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO_2 Supported on a Glass Matrix, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5726–5731. <https://doi.org/10.1021/j100331a036>.
- [42] J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO_2 /UV radiation: comparison and modelling of reaction kinetic, *J. Hazard. Mater.* 83 (2001) 255–264. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00194-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00194-7).
- [43] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [44] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [45] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- [46] X. Li, G. Liu, J. Zhao, Two competitive primary processes in the photodegradation of cationic triarylmethane dyes under visible irradiation in TiO_2 dispersions, *New J. Chem.* 23 (1999) 1193–1196. <https://doi.org/10.1039/a906765e>.
- [47] G. Liu, X. Li, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photooxidation pathway of sulforhodamine - B. Dependence on the absorption mode on TiO_2 exposed to visible light radiation, *Environmental Science Technol.* 34 (2000) 3982–3990.
- [48] N. Gaurina-Medjimurec, Handbook of Research on Advancements in Environmental Engineering: Advances in Environmental Engineering and Green Technologies, IGI Global, 2015. <https://doi.org/10.17794/rgn.2015.2.11>.

- [49] S. Chen, L.-W. Wang, Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of Photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3659–3666. <https://doi.org/10.1021/cm302533s>.
- [50] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *Int. J. Hydrogen Energy.* 27 (2002) 991–1022. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00022-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00022-8).
- [51] H. Gerischer, Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 1422–1428. <https://doi.org/10.1116/1.569800>.
- [52] G.R. Buettner, The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, alpha-tocopherol, and ascorbate., *Arch. Biochem. Biophys.* 300 (1993) 535–543. <https://doi.org/10.1006/abbi.1993.1074>.
- [53] K. Krumova, G. Cosa, Overview of Reactive Oxygen Species, in: S. Nonell, C. Flors, S. Nonell, C. Flors (Eds.), *Singlet Oxyg. Appl. Biosci. Nanosci.*, The Royal Society of Chemistry, 2016: p. 0. <https://doi.org/10.1039/9781782622208-00001>.
- [54] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere.* 93 (2013) 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.
- [55] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today.* 53 (1999) 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
- [56] M.K. Silva, R.G. Marques, N.R.C.F. Machado, O.A.A. Santos, Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries, *Brazilian J. Chem. Eng.* 19 (2002) 359–363. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322002000400001>.
- [57] L.C. Macedo, E.D. Pauli, B.P. Manechini, Remediação de águas residuais por fotocatalise heterogênea : estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica, *Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas.* 27 (2006) 11–21.
- [58] O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Pariz, C. Ribeiro, Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea, *Quim. Nova.* 38 (2015) 106–117.
- [59] C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee, Hierarchical porous materials: catalytic applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3876–3893. <https://doi.org/10.1039/C2CS35378D>.
- [60] R. Turco, A. Aronne, P. Carniti, A. Gervasini, L. Minieri, P. Pernice, R. Tesser, R. Vitiello, M. Di Serio, Influence of preparation methods and structure of niobium oxide-based catalysts in the epoxidation reaction, *Catal. Today.* 254 (2015) 99–103.
- [61] B. Li, H. Cao, ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3346–3349. <https://doi.org/10.1039/C0JM03253K>.
- [62] P. Daskalaki, V.M., Antoniadou, M., Puma, G.L., Kondarides, D.I., Lianos, Solar light-responsive Pt/CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater, *Environmental Sci.*

- Tech Nol. 44 (2010) 7200–7205.
- [63] S. Luo, Y. Xiao, L. Yang, C. Liu, F. Su, Y. Li, Q. Cai, G. Zeng, Simultaneous detoxification of hexavalent chromium and acid orange 7 by a novel Au/TiO₂ heterojunction composite nanotube arrays, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.019>.
- [64] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [65] F. Hashemzadeh, A. Gaffarinejad, R. Rahimi, Porous p-NiO/n-Nb₂O₅ nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr(VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.038>.
- [66] S.T. Pantelides, The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors, *Rev. Mod. Phys.* 50 (1978) 797.
- [67] M. Ziolek, Niobium-containing catalysts - the state of the art, *Catal. Today.* 78 (2003) 47–64. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00340-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00340-1).
- [68] F.M. Pinto, V.Y. Suzuki, R.C. Silva, F.A. La Porta, Oxygen Defects and Surface Chemistry of Reducible Oxides, *Front. Mater.* 6 (2019). <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00260>.
- [69] T. Bielz, H. Lorenz, W. Jochum, R. Kaindl, F. Klauser, B. Klotzer, S. Penner, Hydrogen on In₂O₃: reducibility, bonding, defect formation, and reactivity, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 9022–9029. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp1017423>.
- [70] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, Electron localization determines defect formation on ceria substrates, *Science.* 309 (2005) 752–755. <https://doi.org/10.1126/science.1111568>.
- [71] J. Huang, S. He, J.L. Goodsell, J.R. Mulcahy, W. Guo, A. Angerhofer, W.D. Wei, Manipulating Atomic Structures at the Au/TiO₂ Interface for O₂ Activation, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 6456–6460. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13453>.
- [72] Z. Wei, W. Wang, W. Li, X. Bai, J. Zhao, E.C.M. Tse, D.L. Phillips, Y. Zhu, Steering Electron-Hole Migration Pathways Using Oxygen Vacancies in Tungsten Oxides to Enhance Their Photocatalytic Oxygen Evolution Performance, *Angew. Chemie Int. Ed.* 60 (2021) 8236–8242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202016170>.
- [73] W. Wei, Z. Wei, R. Li, Z. Li, R. Shi, S. Ouyang, Y. Qi, D.L. Philips, H. Yuan, Subsurface oxygen defects electronically interacting with active sites on In₂O₃ for enhanced photothermocatalytic CO₂ reduction, *Nat. Commun.* 13 (2022) 3199. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30958-5>.
- [74] Y. Bi, H. Hu, S. Ouyang, Z. Jiao, G. Lu, J. Ye, Selective growth of Ag₃PO₄ submicrocubes on Ag nanowires to fabricate necklace-like heterostructures for photocatalytic applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14847–14850. <https://doi.org/10.1039/C2JM32800C>.
- [75] J. Xue, M. Fujitsuka, T. Majima, Near Bandgap Excitation Inhibits the Interfacial Electron Transfer of Semiconductor/Cocatalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 5920–5924. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20247>.
- [76] H. Huang, J. Lin, L. Fan, X. Wang, X. Fu, J. Long, Heteroatomic Ni, Sn Clusters-

- Grafted Anatase TiO₂ Photocatalysts: Structure, Electron Delocalization, and Synergy for Solar Hydrogen Production, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 10478–10492. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02256>.
- [77] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer, Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment, *Chem. Rev.* 113 (2013) 3949–3985. <https://doi.org/10.1021/cr3004949>.
- [78] M.D. Rasmussen, L.M. Molina, B. Hammer, Adsorption, diffusion, and dissociation of molecular oxygen at defected TiO₂(110): A density functional theory study, *J. Chem. Phys.* 120 (2003) 988–997. <https://doi.org/10.1063/1.1631922>.
- [79] G. Zhou, J. Hanson, R.J. Gorte, A thermodynamic investigation of the redox properties of ceria-titania mixed oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 335 (2008) 153–158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.011>.
- [80] M. Nolan, J.E. Fearon, G.W. Watson, Oxygen vacancy formation and migration in ceria, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 3069–3074. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.045>.
- [81] A. Hagfeldt, U.B. Cappel, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, E.A. Gibson, Chapter IE-1 - Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells, in: A. McEvoy, T. Markvart, L.B.T.-P.H. of P. (Second E. Castañer (Eds.), *Pract. Handb. Photovoltaics* (Second Ed., Academic Press, Boston, 2012: pp. 479–542. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385934-1.00015-5>.
- [82] O.F. Lopes, E.C. Paris, C. Ribeiro, Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 800–808.
- [83] S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Reaction Mechanism of Selective Photooxidation of Amines over Niobium Oxide : Visible-Light-Induced Electron Transfer between Adsorbed Amine and Nb₂O₅, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 442–450.
- [84] C. Chen, X. Li, W. Ma, J. Zhao, H. Hadaka, N. Serpone, Effect of Transition Metal Ions on the TiO₂-Assisted Photodegradation of Dyes under Visible Irradiation: A Probe for the Interfacial Electron Transfer Process and Reaction Mechanism, *J. Phys. Chem. B*. 106 (2002) 318–324. <https://doi.org/10.1021/jp0119025>.
- [85] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595–6663.
- [86] S.E. Koops, B.C. O'Regan, P.R.F. Barnes, J.R. Durrant, Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4808–4818.
- [87] G. Benkö, J. Kallioinen, J.E.I. Korppi-Tommola, A.P. Yartsev, V. Sundström, Photoinduced ultrafast dye-to-semiconductor electron injection from nonthermalized and thermalized donor states, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 489–493.
- [88] S. Ye, R. Wang, M.-Z. Wu, Y.-P. Yuan, A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 15–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173>.
- [89] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure*

- Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/doi:10.1515/pac-2014-1117>.
- [90] C. Perego, R. Millini, Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3956–3976. <https://doi.org/10.1039/C2CS35244C>.
- [91] B. Lebeau, A. Galarneau, M. Linden, Introduction for 20 years of research on ordered mesoporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3661–3662. <https://doi.org/10.1039/c3cs90005c>.
- [92] P.M. Visakh, A. Hajipour, *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero-to Three-Dimensional Materials and Their Composites*, John Wiley & Sons, 2016.
- [93] L. Zhang, L. Jin, B. Liu, J. He, Templated Growth of Crystalline Mesoporous Materials: From Soft/Hard Templates to Colloidal Templates, *Front. Chem.* 7 (2019). <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2019.00022>.
- [94] B. Szcześniak, J. Choma, M. Jaroniec, Major advances in the development of ordered mesoporous materials, *Chem. Commun.* 56 (2020) 7836–7848.
- [95] H. Yang, D. Zhao, Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1217–1231.
- [96] A.-H. Lu, F. Schüth, Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids, *Comptes Rendus Chim.* 8 (2005) 609–620.
- [97] O.D. Velev, A.M. Lenhoff, Colloidal crystals as templates for porous materials, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 5 (2000) 56–63.
- [98] B.P. Bastakoti, S. Ishihara, S.-Y. Leo, K. Ariga, K.C.-W. Wu, Y. Yamauchi, Polymeric micelle assembly for preparation of large-sized mesoporous metal oxides with various compositions, *Langmuir.* 30 (2014) 651–659.
- [99] B. Jiang, C. Li, Ö. Dag, H. Abe, T. Takei, T. Imai, M. Hossain, A. Shahriar, M. Islam, K. Wood, Mesoporous metallic rhodium nanoparticles, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–8.
- [100] X. Chen, T. Yu, X. Fan, H. Zhang, Z. Li, J. Ye, Z. Zou, Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8500–8506. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.035>.
- [101] J. Kärger, R. Valiullin, Mass transfer in mesoporous materials: the benefit of microscopic diffusion measurement, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4172–4197. <https://doi.org/10.1039/c3cs35326e>.
- [102] Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%, *Nat. Mater.* 15 (2016) 611–615.
- [103] S. Chen, T. Takata, K. Domen, Particulate photocatalysts for overall water splitting, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 1–17.
- [104] S. Wang, Y. Wang, S.-Q. Zang, X.W. (David) Lou, Hierarchical Hollow Heterostructures for Photocatalytic CO₂ Reduction and Water Splitting, *Small Methods.* 4 (2020) 1900586. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smt.201900586>.
- [105] K. Su, H. Liu, Z. Gao, P. Fornasiero, F. Wang, Nb₂O₅ - Based Photocatalysts, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2003156. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adv.202003156>.
- [106] W. Hou, S.B. Cronin, A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis,

- Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 1612–1619.
- [107] Y. Qu, X. Duan, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2568–2580.
- [108] K. Maeda, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 12 (2011) 237–268.
- [109] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review, *Water, Air, Soil Pollut.* 215 (2011) 3–29.
- [110] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'shea, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349.
- [111] Y.N. Tan, C.L. Wong, A.R. Mohamed, An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO₂ in the Degradation of Organic Pollutants, *Int. Sch. Res. Not.* 2011 (2011). <https://doi.org/doi:10.5402/2011/261219>.
- [112] J. Gamage, Z. Zhang, Applications of photocatalytic disinfection, *Int. J. Photoenergy.* 2010 (2010).
- [113] O.K. Dalrymple, E. Stefanakos, M.A. Trotz, D.Y. Goswami, A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 27–38.
- [114] R.I. Bickley, V. Vishwanathan, Photocatalytically induced fixation of molecular nitrogen by near UV radiation, *Nature.* 280 (1979) 306–308.
- [115] J. Lasek, Y.-H. Yu, J.C.S. Wu, Removal of NO_x by photocatalytic processes, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 14 (2013) 29–52.
- [116] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Build. Environ.* 38 (2003) 645–654.
- [117] T.R. Cook, D.K. Dogutan, S.Y. Reece, Y. Surendranath, T.S. Teets, D.G. Nocera, Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6474–6502.
- [118] M. Tahir, N.S. Amin, Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25 (2013) 560–579.
- [119] Y. Izumi, Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 171–186.
- [120] Research and Market, Photocatalyst Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2022-2027, 2022.
- [121] C.K. Gupta, A.K. Suri, Extractive Metallurgy of Niobium, 1st ed., CRC Press, Inc, 1993.
- [122] I. Nowak, M. Ziolk, Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- [123] H.-R. Fan, K.-F. Yang, F.-F. Hu, S. Liu, K.-Y. Wang, The giant Bayan Obo REE-Nb-

- Fe deposit, China: controversy and ore genesis, *Geosci. Front.* 7 (2016) 335–344. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.005>.
- [124] R. Grill, A. Gnadenberger, Niobium as mint metal: production, properties, processing, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 24 (2006) 275–282.
- [125] Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral 2015, Ministério Das Minas e Energ. - MME. 35 (2015) 88–89.
- [126] A.R.A.R. Alves, A. dos R.A. dos R. Coutinho, The evolution of the niobium production in Brazil, *Mater. Res.* 18 (2015) 106–112. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.276414>.
- [127] K. Tanabe, Catalytic Applications of Niobium Compounds, *Catal. Today.* 78 (2003) 65–77. <https://doi.org/10.1002/chin.200404235>.
- [128] T. Ushikubo, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe, Preparation of highly acidic hydrated niobium oxide, *Catal. Today.* 16 (1993) 291–295. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80068-C](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80068-C).
- [129] R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross, L.C.A. Vandenoetelaar, J.H.J.M. Helwegen, M.R. Anantharaman, H.H. Brongersma, A low-energy ion scattering (LEIS) study of the influence of the vanadium concentration on the activity of vanadium-niobium oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane, *J. Catal.* 157 (1995). <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1323>.
- [130] G. Brauer, Die oxyde des niobs, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 248 (1941) 1–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zaac.19412480101>.
- [131] L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, M.C. Guerreiro, T.C. Ramalho, J.D. Fabris, M.C. Pereira, K. Sapag, A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms, *Appl. Catal. A Gen.* 316 (2007) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.027>.
- [132] Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral 2016, 2016.
- [133] J.M.G. de Lima, Relatório técnico 20: perfil da mineração do nióbio, 2010.
- [134] L. Li, J. Deng, R. Yu, J. Chen, Z. Wang, X. Xing, Niobium pentoxide hollow nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 11894–11900. <https://doi.org/10.1039/c3ta12599h>.
- [135] E.I. Ko, J.G. Weissman, Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, *Catal. Today.* 8 (1990) 27–36.
- [136] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects, *Prog. Mater. Sci.* 80 (2016) 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- [137] N. Schwartz, M. Gresh, S. Karlik, Niobium solid electrolytic capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 750–758.
- [138] H.W. Ling, T.L. Kolski, Niobium solid electrolyte capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 69–70.
- [139] B.M. Gatehouse, A.D. Wadsley, The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 1545–1554.
- [140] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, The modifications of niobium pentoxide, *Angew. Chemie Int. Ed.* 5 (1966) 40–52.

- [141] J.G. Allpress, J. V Sanders, A.D. Wadsley, Electron microscopy of high-temperature Nb₂O₅ and related phases, *Phys. Status Solidi B.* 25 (1968) 541–550.
- [142] E.R. Pollard Jr, Electronic properties of niobium monoxide., Massachusetts Institute of Technology, 1968.
- [143] D. Bach, EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors, Universität Karlsruhe, 2009.
- [144] T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, 2nd editio, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1990.
- [145] L.L.Y. Chang, B. Phillips, Phase Relations in Refractory Metal-Oxygen Systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 527–533.
- [146] R. Brayner, F. Bozon-Verduraz, Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>.
- [147] C. Valencia-Balvín, S. Pérez-Walton, G.M. Dalpian, J.M. Osorio-Guillén, First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide, *Comput. Mater. Sci.* 81 (2014) 133–140.
- [148] J.M. Jehng, I.E. Wachs, Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides, *Chem. Mater.* 3 (1991) 100–107. <https://doi.org/10.1021/cm00013a025>.
- [149] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Physics, Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [150] T. Ikeya, M. Senna, Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments, *J. Non. Cryst. Solids.* 105 (1988) 243–250.
- [151] L.A. Aleshina, V.P. Malinenko, A.D. Phouphanov, N.M. Jakovleva, The short-range order of anodic amorphous oxide films of Ta and Nb, *J. Non. Cryst. Solids.* 87 (1986) 350–360.
- [152] D. Bach, H. Störmer, R. Schneider, D. Gerthsen, J. Verbeeck, EELS investigations of different niobium oxide phases, *Microsc. Microanal.* 12 (2006) 416–423.
- [153] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, S. Chi Edman Tsang, Nanostructured Nb₂O₅ catalysts, *Nano Rev.* 3 (2012) 17631. <https://doi.org/10.3402/nano.v3i0.17631>.
- [154] H.T. Kreissl, M.M.J. Li, Y.-K. Peng, K. Nakagawa, T.J.N. Hooper, J. V Hanna, A. Shepherd, T.-S. Wu, Y.-L. Soo, S.C.E. Tsang, Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 12670–12680. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06856>.
- [155] M.I. de Sairre, É.S. Bronze-Uhle, P.M. Donate, Niobium(V) oxide: a new and efficient catalyst for the transesterification of β-keto esters, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 2705–2708.
- [156] H.S. Oliveira, L.D. Almeida, V.A.A. de Freitas, F.C.C. Moura, P.P. Souza, L.C.A. Oliveira, Nb-doped hematite: highly active catalyst for the oxidation of organic dyes in water, *Catal. Today.* 240 (2015) 176–181.
- [157] B. Liu, H. Wang, Y. Chen, J. Wang, L. Peng, L. Li, Pt nanoparticles anchored on Nb₂O₅ and carbon fibers as an enhanced performance catalyst for methanol oxidation,

- J. Alloys Compd. 682 (2016) 584–589. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.291>.
- [158] Y. Izumi, Recent advances (2012 – 2015) in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels using solar energy: feasibility for a new energy, (2015).
- [159] X. Jiao, K. Zheng, Q. Chen, X. Li, Y. Li, W. Shao, J. Xu, J. Zhu, Y. Pan, Y. Sun, Y. Xie, Photocatalytic Conversion of Waste Plastics into C₂ Fuels under Simulated Natural Environment Conditions, *Angew. Chemie Int. Ed.* 59 (2020) 15497–15501. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201915766>.
- [160] S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, Selective Amine Oxidation Using Nb₂O₅ Photocatalyst and O₂, *ACS Catal.* 1 (2011) 1150–1153. <https://doi.org/10.1021/cs200318n>.
- [161] C. Prasad, X. Yang, Q. Liu, H. Tang, A. Rammohan, S. Zulfiqar, G. V Zyryanov, S. Shah, Recent advances in MXenes supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 85 (2020) 1–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.003>.
- [162] W. Liu, J. Shen, X. Yang, Q. Liu, H. Tang, Dual Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ ternary composite photocatalyst for solar oxygen evolution from water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 369–378. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.156>.
- [163] T. Xiong, H. Wang, Y. Zhou, Y. Sun, W. Cen, H. Huang, Y. Zhang, F. Dong, KCl-mediated dual electronic channels in layered g-C₃N₄ for enhanced visible light photocatalytic NO removal, *Nanoscale.* 10 (2018) 8066–8074. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C8NR01433G>.
- [164] F. Le Formal, S.R. Pendlebury, M. Cornuz, S.D. Tilley, M. Grätzel, J.R. Durrant, Back Electron-Hole Recombination in Hematite Photoanodes for Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 2564–2574. <https://doi.org/10.1021/ja412058x>.
- [165] E.M.P. Steinmiller, K.-S. Choi, Photochemical deposition of cobalt-based oxygen evolving catalyst on a semiconductor photoanode for solar oxygen production, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106 (2009) 20633–20636. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910203106>.
- [166] V. Ramakrishnan, H. Kim, J. Park, B. Yang, Cobalt oxide nanoparticles on TiO₂ nanorod/FTO as a photoanode with enhanced visible light sensitization, *RSC Adv.* 6 (2016) 9789–9795. <https://doi.org/10.1039/C5RA23200G>.
- [167] J. Jia, P. O'Brien, L. He, Q. Qiao, T. Fei, L. Reyes, T. Burrow, Y. Dong, K. Liao, M. Varela, S. Pennycook, M. Hmadeh, A. Helmy, N. Kherani, D. Perovic, G. Ozin, Visible and Near-Infrared Photothermal Catalyzed Hydrogenation of Gaseous CO₂ over Nanostructured Pd@Nb₂O₅, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1600189. <https://doi.org/10.1002/advs.201600189>.
- [168] Y.-P. Yuan, L.-S. Yin, S.-W. Cao, G.-S. Xu, C.-H. Li, C. Xue, Improving photocatalytic hydrogen production of metal-organic framework UiO-66 octahedrons by dye-sensitization, *Appl. Catal. B Environ.* 168 (2015) 572–576. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.007>.
- [169] B. Yang, K. Lv, Q. Li, J. Fan, M. Li, Photosensitization of Bi₂O₂CO₃ nanoplates with amorphous Bi₂S₃ to improve the visible photoreactivity towards NO oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 495 (2019) 143561. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143561>.
- [170] D.J. Martin, N. Umezawa, X. Chen, J. Ye, J. Tang, Facet engineered Ag₃PO₄ for

- efficient water photooxidation, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3380–3386.
<https://doi.org/10.1039/C3EE42260G>.
- [171] L. Hao, H. Huang, Y. Zhang, T. Ma, Oxygen Vacant Semiconductor Photocatalysts, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2100919.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202100919>.
- [172] W. Li, D. Zhao, An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials, *Chem. Commun.* 49 (2013) 943–946. <https://doi.org/10.1039/c2cc36964h>.
- [173] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature.* 396 (1998) 152–155. <https://doi.org/10.1038/24132>.
- [174] Y. Zhu, T. Wan, X. Wen, D. Chu, Y. Jiang, Tunable Type I and II heterojunction of CoO_x nanoparticles confined in g- C_3N_4 nanotubes for photocatalytic hydrogen production, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 814–822.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.015>.
- [175] S. Zhu, X. Li, X. Jiao, W. Shao, L. Li, X. Zu, J. Hu, J. Zhu, W. Yan, C. Wang, Y. Sun, Y. Xie, Selective CO_2 Photoreduction into C_2 Product Enabled by Charge-Polarized Metal Pair Sites, *Nano Lett.* 21 (2021) 2324–2331.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00383>.
- [176] J.Y. Choi, C.K. Lim, B. Park, M. Kim, A. Jamal, H. Song, Surface activation of cobalt oxide nanoparticles for photocatalytic carbon dioxide reduction to methane, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 15068–15072. <https://doi.org/10.1039/C9TA04323C>.
- [177] E.G. Seebauer, M.C. Kratzer, Charged semiconductor defects: structure, thermodynamics and diffusion, Springer Science & Business Media, New York, 2008.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-84882-059-3>.
- [178] L. Qiao, H.Y. Xiao, H.M. Meyer, J.N. Sun, C.M. Rouleau, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, I.N. Ivanov, M. Yoon, W.J. Weber, M.D. Biegalski, Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co_3O_4 , *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 4628–4633. <https://doi.org/10.1039/c3tc30861h>.
- [179] M.A. Aegerter, Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 68 (2001) 401–422. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00372-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00372-X).
- [180] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Revised values of effective ionic radii, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26 (1970) 1046–1048.
- [181] J.E. Huheey, R.L. EAK, *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*, 1993.
- [182] M.T. Dejpasand, E. Saievar-Iranizad, A. Bayat, A. Montaghemi, S.R. Ardekani, Tuning HOMO and LUMO of three region (UV, Vis and IR) photoluminescent nitrogen doped graphene quantum dots for photodegradation of methylene blue, *Mater. Res. Bull.* 128 (2020) 110886.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110886>.
- [183] D.A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*, Cambridge University Press, 1982.
- [184] W. Zhang, Y. Hu, L. Ma, G. Zhu, Y. Wang, X. Xue, R. Chen, S. Yang, Z. Jin, Progress and Perspective of Electrocatalytic CO_2 Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels

- and Chemicals, *Adv. Sci.* 5 (2017) 1700275. <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>.
- [185] W.H. Koppenol, D.M. Stanbury, P.L. Bounds, Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water, *Free Radic. Biol. Med.* 49 (2010) 317–322.
- [186] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, Stoichiometric water splitting into H₂ and O₂ using a mixture of two different photocatalysts and an IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator under visible light irradiation, *Chem. Commun.* (2001) 2416–2417.
- [187] M. Tahir, N.S. Amin, Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manag.* 76 (2013) 194–214. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.046>.
- [188] J.B. de Paiva Júnior, Um estudo das propriedades superficiais de MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ mediante a reação de decomposição do isopropanol, USP, 2006.
- [189] K.S.W. Sing, 7 - Assessment of Surface Area by Gas Adsorption, in: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G.B.T.-A. by P. and P.S. (Second E. Maurin (Eds.)), *Adsorpt. by Powders Porous Solids Princ. Methodol. Appl.*, Academic Press, Oxford, 2014: pp. 237–268. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00007-3>.
- [190] N.T. do Prado, L.C.A. Oliveira, Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: high efficiency in oxidation reactions, *Appl. Catal. B Environ.* 205 (2017) 481–488.
- [191] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, VCH Weinheim, 1997.
- [192] D.J. Parrillo, R.J. Gorte, W.E. Farneth, A calorimetric study of simple bases in H-ZSM-5: a comparison with gas-phase and solution-phase acidities, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12441–12445.
- [193] S. Landi, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro, C.J. Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid State Commun.* 341 (2022) 114573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>.
- [194] T.M. Mok, S.K. O’Leary, The dependence of the Tauc and Cody optical gaps associated with hydrogenated amorphous silicon on the film thickness: of experimental limitations and the impact of curvature in the Tauc and Cody plots, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 113525. <https://doi.org/10.1063/1.2817822>.
- [195] L. Yang, S.J. Miklavcic, Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media, *J. Opt. Soc. Am. A.* 22 (2005) 1866–1873. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.22.001866>.
- [196] PIKE Technologies, *Diffuse Reflectance - Theory and Applications*, Pike Technol. (2011) 2. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.019>.
- [197] M.L. Myrick, M.N. Simcock, M. Baranowski, H. Brooke, S.L. Morgan, J.N. McCutcheon, The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited, *Appl. Spectrosc. Rev.* 46 (2011) 140–165. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.537004>.
- [198] R.H. Ellerbrock, H.H. Gerke, C. Böhm, In situ DRIFT characterization of organic matter composition on soil structural surfaces, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73 (2009) 531–540.
- [199] S.N. Thennadil, Relationship between the Kubelka-Munk scattering and radiative

- transfer coefficients, *JOSA A*. 25 (2008) 1480–1485.
- [200] F. Curiel, W.E. Vargas, R.G. Barrera, Visible spectral dependence of the scattering and absorption coefficients of pigmented coatings from inversion of diffuse reflectance spectra, *Appl. Opt.* 41 (2002) 5969–5978.
- [201] M. Milosevic, S.L. Berets, A review of FT-IR diffuse reflection sampling considerations, *Appl. Spectrosc. Rev.* 37 (2002) 347–364.
<https://doi.org/10.1081/ASR-120016081>.
- [202] A. Escobedo-Morales, I.I. Ruiz-López, M. deL. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, J.E. Moreno-Orea, Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy, *Heliyon*. 5 (2019) e01505.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01505>.
- [203] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, G.M. Stepanyan, E.A. Khachaturyan, H. Wang, J.A. Turner, Photoelectrochemistry of semiconductor electrodes made of solid solutions in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, *Sol. Energy*. 80 (2006) 1098–1111. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.10.005>.
- [204] S.E. Ibrahim, Y.S. Rammah, I.Z. Hager, R. El-Mallawany, UV and electrical properties of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{/Sm}_2\text{O}_3\text{/Pr}_6\text{O}_{11}\text{/Er}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. (2018) 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.019>.
- [205] G.G. Bessegato, J.C. Cardoso, M. Valnice, B. Zanoni, M.V.B. Zanoni, Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO_2 nanotube anodes, *Catal. Today*. 240 (2015) 100–106.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.073>.
- [206] L. Yang, B. Kruse, S.J. Miklavcic, Revised Kubelka-Munk theory. II. Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media, *J. Opt. Soc. Am. A*. 21 (2004) 1942–1952. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.21.001942>.
- [207] K. Talukdar, B.-M. Jun, Y. Yoon, Y. Kim, A. Fayyaz, C.M. Park, Novel Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{/Fe}_3\text{O}_4$ -activated biochar photocatalyst with enhanced visible-light catalytic performance toward degradation of bisphenol A, *J. Hazard. Mater.* 398 (2020) 123025.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123025>.
- [208] C. Rotaru, S. Nastase, N. Tomozeiu, Amorphous phase influence on the optical bandgap of polysilicon, *Phys. Status Solidi*. 171 (1999) 365–370.
- [209] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 46107. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.3103603>.
- [210] B. Gu, N.H. Kwong, R. Binder, Relation between the interband dipole and momentum matrix elements in semiconductors, *Phys. Rev. B*. 87 (2013) 125301.
- [211] J. Tauc, Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors, *Mat. Res. Bull.* 5 (1970) 721–730. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90112-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1).
- [212] P. Liu, P. Longo, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Optical bandgap of single- and multi-layered amorphous germanium ultra-thin films, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 14304.
<https://doi.org/10.1063/1.4939296>.
- [213] S. Cosentino, M. Miritello, I. Crupi, G. Nicotra, F. Simone, C. Spinella, A. Terrasi, S.

- Mirabella, Room-temperature efficient light detection by amorphous Ge quantum wells, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 1–7.
- [214] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [215] I. Nowak, M. Jaroniec, “Hard” vs. “soft” templating synthesis of mesoporous Nb₂O₅ catalysts for oxidation reactions, *Top. Catal.* 49 (2008) 193–203. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9084-1>.
- [216] X. Wang, G. Chen, C. Zhou, Y. Yu, G. Wang, N-Doped Nb₂O₅ Sensitized by Carbon Nitride Polymer – Synthesis and High Photocatalytic Activity under Visible Light, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 1742–1749. <https://doi.org/10.1002/ejic.201101285>.
- [217] E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Niobia-supported nanoscaled bulk-NiO catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile, *Catal. Letters.* 143 (2013) 31–42.
- [218] L. Ye, S. Xie, B. Yue, L. Qian, S. Feng, S.C. Tsang, Y. Li, H. He, Crystalline three-dimensional cubic mesoporous niobium oxide, *CrystEngComm.* 12 (2010) 344–347. <https://doi.org/10.1039/B913268F>.
- [219] M. Ristić, S. Popović, S. Musić, Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2658–2663.
- [220] G. Falk, M. Borlaf, M.J. López-Muñoz, J.C. Fariñas, J.B. Rodrigues Neto, R. Moreno, Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3271–3278. <https://doi.org/DOI:10.1557/jmr.2017.93>.
- [221] M. V Cagnoli, A.M. Alvarez, N.G. Gallegos, J.F. Bengoa, C.D.D. De Souza, M. Schmal, S.G. Marchetti, Mössbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb₂O₅ catalysts for the Fischer – Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 326 (2007) 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.04.005>.
- [222] B.D. Fahlman, Nanomaterials, in: B.D. Fahlman (Ed.), *Mater. Chem.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2007: pp. 275–356. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6120-2_6.
- [223] Y. Zhou, Z. Qiu, M. Lü, A. Zhang, Q. Ma, Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1363–1368. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.06.053>.
- [224] P.P. George, V.G. Pol, A. Gedanken, Synthesis and characterization of Nb₂O₅@C core-shell nanorods and Nb₂O₅ nanorods by reacting Nb(OEt)₅ via RAPET (reaction under autogenic pressure at elevated temperatures) technique, *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2006) 17. <https://doi.org/10.1007/s11671-006-9023-7>.
- [225] H.Y. Lin, H.C. Yang, W.L. Wang, Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting, *Catal. Today.* 174 (2011) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.052>.
- [226] F.M. Reguera, L.R.R. de Araujo, M.C. Picardo, F. de O. Bello, C.F. Scofield, N.M.R. Pastura, W. de A. Gonzalez, The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production, *Mater. Res.* 7 (2004) 343–348. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S1516-14392004000200021>.

- [227] D.A.G. Aranda, J. de A. Gonçalves, J.S. Peres, A.L.D. Ramos, C.A.R. de Melo, O.A.C. Antunes, N.C. Furtado, C.A. Taft, The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions, *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 709–716. <https://doi.org/10.1002/poc.1520>.
- [228] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [229] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, G. Maurin, P. Llewellyn, 1. Introduction, in: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G.B.T.-A. by P. and P.S. (Second E. Maurin (Eds.), *Adsorpt. by Powders Porous Solids Princ. Methodol. Appl.*, Academic Press, Oxford, 2014: pp. 1–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>.
- [230] M. Thommes, K.A. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption.* 20 (2014) 233–250.
- [231] P.A. Monson, Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory, *Microporous Mesoporous Mater.* 160 (2012) 47–66.
- [232] Z.A. AlOthman, A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials, *Materials (Basel).* 5 (2012) 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>.
- [233] D. Bertoldo Menezes, Espectroscopia Raman de baixa frequência - THz-Raman, *HOLOS.* 2 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.15628/holos.2020.4396>.
- [234] P.J. Larkin, M. Dabros, B. Sarsfield, E. Chan, J.T. Carriere, B.C. Smith, Polymorph Characterization of Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) Using Low-Frequency Raman Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 68 (2014) 758–776. <http://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-68-7-758>.
- [235] A.G. Kalampounias, G.N. Papatheodorou, S.N. Yannopoulos, A temperature dependence Raman study of the 0.1Nb₂O₅ – 0.9TeO₂ glass-forming system, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 725–731. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.11.001>.
- [236] T.S. Grigera, V. Martín-Mayor, G. Parisi, P. Verrocchio, Phonon interpretation of the ‘boson peak’ in supercooled liquids, *Nature.* 422 (2003) 289–292.
- [237] S.N. Taraskin, Y.L. Loh, G. Natarajan, S.R. Elliott, Origin of the boson peak in systems with lattice disorder, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1255.
- [238] A.I. Chumakov, I. Sergueev, U. Van Bürck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Ruffer, O. Leupold, W. Petry, Collective nature of the boson peak and universal transboson dynamics of glasses, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 245508.
- [239] W.A. Phillips, A.C. Anderson, *Amorphous solids: low-temperature properties*, Springer, 1981.
- [240] A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, 1968. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ed046pA628.1>.
- [241] M.R. Joya, J.J. Barba Ortega, A.M. Raba Paez, J.G. Da Silva Filho, P.D. Cavalcante Freire, Synthesis and Characterization of Nano-Particles of Niobium Pentoxide with Orthorhombic Symmetry, *Metals (Basel).* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/met7040142>.

- [242] A.A. McConnell, J.S. Aderson, C.N.R. Rao, Raman spectra of niobium oxides, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 32 (1976) 1067–1076. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0584-8539\(76\)80291-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80291-7).
- [243] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, Determination of niobium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy, *Solid State Ionics.* 45 (1991) 201–213. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90153-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90153-3).
- [244] T. Murayama, J. Chen, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 4250–4257. <https://doi.org/10.1039/C4CY00713A>.
- [245] K. Skrodzky, M.M. Antunes, X. Han, S. Santangelo, G. Scholz, A.A. Valente, N. Pinna, P.A. Russo, Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts, *Commun. Chem.* 2 (2019) 129. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0231-3>.
- [246] C. Tang, C. Wang, S. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochim. Acta.* 473 (2008) 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>.
- [247] E. Kroumova, M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, H. Wondratschek, Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies, *Phase Transitions.* 76 (2003) 155–170. <https://doi.org/10.1080/0141159031000076110>.
- [248] C. Xu, Y. Liu, G. Xu, G. Wang, Fabrication of CoO nanorods via thermal decomposition of CoC_2O_4 precursor, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 567–571. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01640-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01640-8).
- [249] N.F. Azevedo Neto, A.R. Zanatta, J.H.D. da Silva, A combined spectroscopic investigation of cobalt oxide films prepared by DC reactive sputtering, *Vib. Spectrosc.* 126 (2023) 103524. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2023.103524>.
- [250] S.R. Gawali, A.C. Gandhi, S.S. Gaikwad, J. Pant, T.-S. Chan, C.-L. Cheng, Y.-R. Ma, S.Y. Wu, Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles: a thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties, *Sci. Rep.* 8 (2018) 249. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18563-9>.
- [251] V G Hadjiev, M N Iliev, I V Vergilov, The Raman spectra of Co_3O_4 , *J. Phys. C Solid State Phys.* 21 (1988) L199. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007>.
- [252] Y. Li, W. Qiu, F. Qin, H. Fang, V.G. Hadjiev, D. Litvinov, J. Bao, Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 4511–4516. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11185>.
- [253] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 111–119. <https://doi.org/10.1021/jp908548f>.
- [254] T. Pauporté, L. Mendoza, M. Cassir, M.C. Bernard, J. Chivot, Direct Low-Temperature Deposition of Crystallized CoOOH Films by Potentiostatic Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C49. <https://doi.org/10.1149/1.1842044>.
- [255] G.-N. Xiao, S.-Q. Man, Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 447 (2007) 305–309. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.09.045>.

- [256] R.R. Naujok, R. V Duevel, R.M. Corn, Fluorescence and Fourier Transform surface-enhanced Raman scattering measurements of methylene blue adsorbed onto a sulfur-modified gold electrode, *Langmuir*. 9 (1993) 1771–1774. <https://doi.org/10.1021/la00031a026>.
- [257] Z. Niu, Y. Fang, Surface-enhanced Raman scattering system of sample molecules in silver-modified silver film, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 66 (2007) 712–716. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.04.021>.
- [258] Z.L. Wang, J.S. Yin, Y.D. Jiang, EELS analysis of cation valence states and oxygen vacancies in magnetic oxides, *Micron*. 31 (2000) 571–580.
- [259] Z.L. Wang, J. Bentley, N.D. Evans, Valence state mapping of cobalt and manganese using near-edge fine structures, *Micron*. 31 (2000) 355–362.
- [260] H.K. Schmid, W. Mader, Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems, *Micron*. 37 (2006) 426–432.
- [261] L.F. Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H.Y. Hwang, D.A. Muller, Nanometer scale electronic reconstruction at the interface between LaVO_3 and LaVO_4 , *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 256803.
- [262] S. Turner, S. Lazar, B. Freitag, R. Egoavil, J. Verbeeck, S. Put, Y. Strauven, G. Van Tendeloo, High resolution mapping of surface reduction in ceria nanoparticles, *Nanoscale*. 3 (2011) 3385–3390.
- [263] H. Tan, S. Turner, E. Yücelen, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, 2D atomic mapping of oxidation states in transition metal oxides by scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 107602.
- [264] H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, G. Van Tendeloo, Ultramicroscopy Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS, *Ultramicroscopy*. 116 (2020) 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.03.002>.
- [265] H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, G. Van Tendeloo, G. Van Tendeloo, Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS, *Ultramicroscopy*. 116 (2012) 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.03.002>.
- [266] L.K. Noda, R.M. de Almeida, N.S. Gonçalves, L.F.D. Probst, O. Sala, TiO_2 with a high sulfate content—thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity, *Catal. Today*. 85 (2003) 69–74.
- [267] A.E. Lewandowska, M.A. Bañares, In situ TPR/TPO-Raman studies of dispersed and nano-scaled mixed V-Nb oxides on alumina, *Catal. Today*. 118 (2006) 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.014>.
- [268] P. Yang, S. Fan, Z. Chen, G. Bao, S. Zuo, C. Qi, Synthesis of Nb_2O_5 based solid superacid materials for catalytic combustion of chlorinated VOCs, *Appl. Catal. B Environ.* 239 (2018) 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.061>.
- [269] R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross, Catalytic selective oxidation, in: S.T. Oyama, J.W. Hightower (Eds.), *ACS Symp. Ser.*, Wiley Online Library, 1993: p. 380. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/0-306-46945-6>.
- [270] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Unraveling the contribution of structural phases in Ni-Nb-O mixed oxides in ethane oxidative dehydrogenation, *Catal. Today*. 192 (2012) 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.022>.

- [271] P. Yang, S. Zuo, Z. Shi, F. Tao, R. Zhou, Elimination of 1,2-dichloroethane over (Ce, Cr)_xO₂/MO_y catalysts (M = Ti, V, Nb, Mo, W and La), *Appl. Catal. B Environ.* 191 (2016) 53–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.017>.
- [272] T.W. Swaddle, *Inorganic chemistry: an industrial and environmental perspective*, Elsevier, 1997.
- [273] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin, Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts, *J. Catal.* 204 (2001) 98–109. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3387>.
- [274] R. Raciti, R. Bahariqushchi, C. Summonte, A. Aydinli, A. Terrasi, S. Mirabella, Optical bandgap of semiconductor nanostructures: methods for experimental data analysis, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 234304. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4986436>.
- [275] M.E. Sánchez-Vergara, J.C. Alonso-Huitron, A. Rodriguez-Gómez, J.N. Reider-Burstin, Determination of the optical GAP in thin films of amorphous dilithium phthalocyanine using the Tauc and Cody models, *Molecules.* 17 (2012). <https://doi.org/10.3390/molecules170910000>.
- [276] Z. Weibin, W. Weidong, W. Xueming, C. Xinlu, Y. Dawei, S. Changle, P. Liping, W. Yuying, B. Li, The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 1206–1210. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sia.5253>.
- [277] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, S. Khasa, Influence of Nb₂O₅ on the optical band gap and electrical conductivity of Nb₂O₅· BaO· B₂O₃, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2009: p. 012041. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012041>.
- [278] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductors*, New York: Plenum, 1974. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7>.
- [279] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy, Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films, *AIP*, 1994. <https://doi.org/10.1063/1.356306>.
- [280] T. Brillouin, N. Daude, C. Gout, C. Jouanin, Electronic band structure of titanium dioxide, *Phys. Rev. B.* 15 (1977) 3229.
- [281] K. Vos, H.J. Krusemeyer, Low temperature electroreflectance of TiO₂, *Solid State Commun.* 15 (1974) 949–952.
- [282] E. V Arkhipova, M.G. Zuev, L.A. Perelyaeva, Phase relations and spectral properties of new phases in Sc₂O₃-V₂O₅-Nb₂O₅-Ta₂O₅ system, *J. Alloys Compd.* 414 (2006) 48–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.07.018>.
- [283] N. Elkhoshkhany, R. Abbas, R. El-Mallawany, A.J. Fraih, Optical Properties of quaternary TeO₂-ZnO-Nb₂O₅-Gd₂O₃ glasses, *Ceram. Int.* 40 (2014) 14477–14481. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.006>.
- [284] Y. Zou, Y. Hu, A. Uhrich, Z. Shen, B. Peng, Z. Ji, M. Muhler, G. Zhao, X. Wang, X. Xu, Steering accessible oxygen vacancies for alcohol oxidation over defective Nb₂O₅ under visible light illumination, *Appl. Catal. B Environ.* 298 (2021) 120584. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120584>.
- [285] J. Sancho-Parramon, V. Janicki, H. Zorc, Compositional dependence of absorption coefficient and band-gap for Nb₂O₅ - SiO₂ mixture thin films, *Thin Solid Films.* 516

- (2008) 5478–5482. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.028>.
- [286] G.W. Pratt, R. Coelho, Optical Absorption of CoO and MnO above and below the Néel Temperature, *Phys. Rev.* 116 (1959) 281–286. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.116.281>.
- [287] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 235114. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235114>.
- [288] M. Suksomboon, K. Kongsawatvoragul, S. Duangdangchote, M. Sawangphruk, Reducing the Energy Band Gap of Cobalt Hydroxide Nanosheets with Silver Atoms and Enhancing Their Electrical Conductivity with Silver Nanoparticles, *ACS Omega.* 6 (2021) 20804–20811. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01908>.
- [289] T. Tanaka, Optical constants of polycrystalline 3d transition metal oxides in the wavelength region 350 to 1200 nm, *Jpn. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 1043. <https://doi.org/10.1143/JJAP.18.1043>.
- [290] C.-S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama, Electrical conductivity of Co₃O₄ films prepared by chemical vapour deposition, *Mater. Chem. Phys.* 53 (1998) 225–230. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00044-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00044-3).
- [291] P.R. Athey, F.K. Urban III, M.F. Tabet, W.A. McGahan, Optical properties of cobalt oxide films deposited by spray pyrolysis, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14 (1996) 685–692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1116/1.580372>.
- [292] N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24287–24293. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp065659r>.
- [293] V.N. Kuznetsov, N. Serpone, Visible light absorption by various titanium dioxide specimens, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 25203–25209. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp064253b>.
- [294] J.A. Serafim, R. Afonso, A.C. Lucilha, L.A. de Oliveira, P.R.C. da Silva, M.R. da Silva, E.R. Sartori, L.H. Dall’Antonia, Vanadato de bismuto sintetizado por combustão em solução na presença de diferentes combustíveis: síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica, *Quim. Nov.* 37 (2014) 1158–1164. <https://doi.org/https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140191>.
- [295] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process, *Mater. Lett.* 78 (2012) 135–138.
- [296] J.-W. Jun, Y.-W. Suh, D.J. Suh, Y.-K. Lee, Strong metal-support interaction effect of Pt/Nb₂O₅ catalysts on aqueous phase hydrodeoxygenation of 1,6-hexanediol, *Catal. Today.* 302 (2018) 108–114.
- [297] J.M.F. Lucas, S. Soreto Teixeira, S.R. Gavinho, P.R. Prezas, C.C. Silva, A.J.M. Sales, M.A. Valente, A.F. Almeida, F.N. Freire, C.C.M. Salgueiro, Niobium oxide prepared by sol-gel using powder coconut water, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 11346–11353.
- [298] I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, P.-E. Werner, B.-O. Marinder, M. Sundberg, A new high-pressure modification of Nb₂O₅, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 2015–211.
- [299] L.E. Milagre, V.F. Almeida, S.S. Vieira, T.A. Ribeiro-Santos, M.C.M. De Castro,

- M.H. Araujo, A.P.C. Teixeira, Nitrogen-doped carbonaceous materials obtained by CVD process from mesoporous silica for sulfides oxidation, *Catal. Today*. 344 (2020) 32–40. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.025>.
- [300] S.S. Prabha, R.J. Rathish, R. Dorothy, G. Brindha, M. Pandiarajan, A. Al-Hashem, S. Rajendran, Corrosion problems in petroleum industry and their solution, *Eur. Chem. Bull.* 3 (2014) 300–307.
- [301] D. Wöhrle, O. Suvorova, R. Gerdes, O. Bartels, L. Lapok, N. Baziakina, S. Makarov, A. Slodek, Efficient oxidations and photooxidations with molecular oxygen using metal phthalocyanines as catalysts and photocatalysts, *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 8 (2004) 1020–1041. <https://doi.org/10.1142/S1088424604000398>.
- [302] L. Zhang, S. Wu, Z. Liang, H. Zhao, H. Zou, G. Chu, Hydrogen sulfide removal by catalytic oxidative absorption method using rotating packed bed reactor, *Chinese J. Chem. Eng.* 25 (2017) 175–179. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2016.08.032>.
- [303] M. Avrahami, R.M. Golding, The oxidation of the sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* (1968) 647–651.
- [304] A. Sarti, R.S. Côrtes, J.S. Hirasawa, E.C. Pires, E. Foresti, Post-treatment of effluents from the sulfate reduction process by anaerobic sequencing batch biofilm reactors, *Desalination*. 237 (2009) 243–253. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.034>.
- [305] K.Y. Chen, J.C. Morris, Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by oxygen, *Environ. Sci. Technol.* 6 (1972) 529–537.
- [306] K.Y. Chen, J.C. Morris, *Advances in Water Pollution Research*, in: 5th Int. Conf. Water Pollut. Res. San Fr. 1970, Pergamon Press Oxford, New York, 1972.
- [307] J.B. Lefers, W.T. Koetsier, W.P.M. Van Swaaij, The oxidation of sulphide in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 15 (1978) 111–120.
- [308] S. Dannenberg, M. Kroder, W. Dilling, H. Cypionka, Oxidation of H₂, organic compounds and inorganic sulfur compounds coupled to reduction of O₂ or nitrate by sulfate-reducing bacteria, *Arch. Microbiol.* 158 (1992) 93–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00245211>.
- [309] M. Balintova, S. Demcak, M. Holub, Sulphate removal from mine water–precipitation and bacterial sulphate reduction, in: *Proc. Int. Conf. Eng. Sci. Technol. Tatranská Štrba, High Tatras Mt. Slovak Repub.*, 2015: pp. 239–244.
- [310] W.A.M. Fernando, I.M.S.K. Ilankoon, T.H. Syed, M. Yellishetty, Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review, *Miner. Eng.* 117 (2018) 74–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004>.
- [311] T.A. Ribeiro-Santos, F.F. Henriques, J. Villarreal-Rocha, M.C.M. de Castro, W.F. Magalhães, D. Windmüller, K. Sapag, R.M. Lago, M.H. Araujo, Hydrophobic channels produced by micelle-structured CTAB inside MCM-41 mesopores: A unique trap for the hazardous hormone ethinyl estradiol, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 1203–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.029>.
- [312] B.R.S. Lemos, I.F. Teixeira, J.P. De Mesquita, R.R. Ribeiro, C.L. Donnici, R.M. Lago, Use of modified activated carbon for the oxidation of aqueous sulfide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 1386–1393. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.011>.

- [313] B.R.S. Lemos, I.F. Teixeira, B.F. Machado, M.R.A. Alves, J.P. de Mesquita, R.R. Ribeiro, R.R. Bacsa, P. Serp, R.M. Lago, Oxidized few layer graphene and graphite as metal-free catalysts for aqueous sulfide oxidation, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 9491. <https://doi.org/10.1039/c3ta10541e>.
- [314] D. Nguyen-Thanh, K. Block, T.J. Bandosz, Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron, *Chemosphere*. 59 (2005) 343–353. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.022>.
- [315] F. Shen, J. Liu, Z. Zhang, Y. Dong, C. Gu, Density functional study of hydrogen sulfide adsorption mechanism on activated carbon, *Fuel Process. Technol.* 171 (2018) 258–264. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.026>.
- [316] Q. Feng, S. Wen, J. Deng, W. Zhao, Combined DFT and XPS investigation of enhanced adsorption of sulfide species onto cerussite by surface modification with chloride, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 8–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.017>.
- [317] N. Ariffin, M.M.A.B. Abdullah, M.R.R.M.A. Zainol, M.F. Murshed, M.A. Faris, R. Bayuaji, Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer, in: *MATEC Web Conf.*, EDP Sciences, 2017: p. 1023.
- [318] H. Sadegh, G.A.M. Ali, Potential applications of nanomaterials in wastewater treatment: nanoadsorbents performance, in: *Res. Anthol. Synth. Charact. Appl. Nanomater.*, IGI Global, 2021: pp. 1230–1240.
- [319] G. Crini, E. Lichtfouse, Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 145–155. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [320] L. Blinová, M. Sirotiak, Utilization of Waste-Based Sorbents for Removal of Pharmaceuticals from Water: A Review, *Res. Pap. Fac. Mater. Sci. Technol. Slovak Univ. Technol.* 29 (2021) 22–36. <https://doi.org/10.2478/rput-2021-0002>.
- [321] S.-J. Park, S.-I. Nam, E.-S. Choi, Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter, *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 301–308. <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/wst.2001.0561>.
- [322] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 686–692. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es990341g>.
- [323] A. Bagreev, H. Rahman, T.J. Bandosz, Study of H₂S adsorption and water regeneration of spent coconut-based activated carbon, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4587–4592. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/es001150c>.
- [324] M.Y. Shin, D.W. Park, J.S. Chung, Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur in the presence of excess water, *Catal. Today*. 63 (2000) 405–411. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00485-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00485-5).
- [325] P. Hardy, J.E. Burgess, S. Morton, R.M. Stuetz, Simultaneous activated sludge wastewater treatment and odour control, *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 189–196. <https://doi.org/https://doi.org/10.2166/wst.2001.0537>.
- [326] R. Portela, S. Suárez, S.B. Rasmussen, N. Arconada, Y. Castro, A. Durán, P. Ávila, J.M. Coronado, B. Sánchez, Photocatalytic-based strategies for H₂S elimination, *Catal. Today*. 151 (2010) 64–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.056>.

- [327] M.C. Canela, R.M. Alberici, W.F. Jardim, Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 112 (1998) 73–80. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00261-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00261-X).
- [328] W.F. Jardim, C.P. Huang, Gas Phase Photocatalytic Destruction of H₂S Using UV/TiO₂, in: *Chem. Oxid. Technol. Nineties, Vol 6*, Technomic Publishing Company, 1997: pp. 254–284.
- [329] K. Suzuki, S. Satoh, T. Yoshida, Photocatalytic deodorization on TiO₂ coated honeycomb ceramics, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku.* 59 (1991) 521–523. <https://doi.org/https://doi.org/10.5796/kogyobutsurikagaku.59.521>.
- [330] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.* 216 (2003) 505–516. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00104-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00104-5).
- [331] I. Dincer, Renewable energy and sustainable development: a crucial review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 157–175. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00011-8).
- [332] A. Olivo, V. Trevisan, E. Ghedini, F. Pinna, C.L. Bianchi, A. Naldoni, G. Cruciani, M. Signoretto, CO₂ photoreduction with water: Catalyst and process investigation, *J. CO₂ Util. Util.* 12 (2015) 86–94.
- [333] O. Ola, M.M. Maroto-valer, S. Mackintosh, Turning CO₂ into valuable chemicals, *Energy Procedia.* 37 (2013) 6704–6709. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.603>.
- [334] Z.M. Magriotis, S.S. Vieira, A.A. Saczk, N.A. V Santos, N.R. Stradiotto, Removal of dyes by lignocellulose adsorbents originating from biodiesel production, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 2199–2210. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.012>.
- [335] I.F.B. Silva, A.R. Martins, K. Krambrock, M.G. Rosmaninho, I. Binatti, F.C.C. Moura, Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 388 (2020) 112168. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112168>.
- [336] H. Hosseini, F. Eric, XPS & FTIR Study of Adsorption Characteristics Using Cationic and Anionic Collectors on Smithsonite, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 05 (2006) 21–45. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2006.51002>.
- [337] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.022>.
- [338] O. Dutuit, A. Tabche-Fouhaile, I. Nenner, H. Frohlich, P.M. Guyon, Photodissociation processes of water vapor below and above the ionization potential, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 584–596.
- [339] M.-B. Kime, D. Makgoale, Characterization of Copper-Cobalt Ores and Quantification of Cu²⁺, Co²⁺, Co³⁺, and Fe³⁺ in Aqueous Leachates Using UV/Visible Spectrophotometry, *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 1648–1655. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1230102>.
- [340] I. Mori, Y. Fujita, K. Fujita, Y. Nakahashi, T. Tanaka, S. Ishihara, Highly sensitive spectrophotometric determination of cobalt using o-hydroxyhydroquinonephthalein and hydrogen peroxide in the presence of mixed surfactants, *Fresenius' Zeitschrift Für Anal. Chemie.* 330 (1988) 619–623.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00473779>.
- [341] M. Matzapetakis, M. Dakanali, C.P. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, N. Moon, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, Synthesis, spectroscopic, and structural characterization of the first aqueous cobalt(II)-citrate complex: toward a potentially bioavailable form of cobalt in biologically relevant fluids, *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* 5 (2000) 469–474. <https://doi.org/10.1007/PL00021448>.
- [342] R.S. Drago, *Physical methods in inorganic chemistry*, Saunders, Philadelphia, 1965.
- [343] E. Jacobsen, A.R. Selmer-Olsen, Spectrophotometric determination of cobalt with 1,2-diaminocyclohexanetetraacetic acid, *Anal. Chim. Acta.* 25 (1961) 476–481. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)81598-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)81598-1).
- [344] M.U. Sander, K. Luther, J. Troe, Excitation energy dependence of the photoionization of liquid water, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11489–11492.
- [345] A. Kumar, M. Kołaski, H.M. Lee, K.S. Kim, Photoexcitation and Photoionization Dynamics of Water Photolysis, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 5502–5508. <https://doi.org/10.1021/jp711485b>.
- [346] H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, Wiley New York, 1978.
- [347] R.A. Crowell, D.M. Bartels, Multiphoton ionization of liquid water with 3.0 – 5.0 eV photons, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17940–17949.
- [348] P. Han, D.M. Bartels, Hydrogen/deuterium isotope effects in water radiolysis. 4. The mechanism of (H)_{aq} (e⁻)_{aq} interconversion, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4899–4906.
- [349] C.G. Elles, I.A. Shkrob, R.A. Crowell, S.E. Bradforth, Excited state dynamics of liquid water: Insight from the dissociation reaction following two-photon excitation, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164503.
- [350] K.J. Hartig, N. Getoff, Reactivity of hydrogen atoms with liquid water, *J. Photochem.* 18 (1982) 29–38.
- [351] V. Birkedal, E.S.Y. Madsen, C. Petersen, M. Johnsen, A. Seegert, S.K. Jensen, S.R. Keiding, J. Thøgersen, Observation of a persistent infrared absorption following two photon ionization of liquid water, *Chem. Phys.* 328 (2006) 119–124.
- [352] D.N. Nikogosyan, A.A. Oraevsky, V.I. Rupasov, Two-photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation, *Chem. Phys.* 77 (1983) 131–143.
- [353] W.A. Goddard III, W.J. Hunt, The Rydberg nature and assignments of excited states of the water molecule, *Chem. Phys. Lett.* 24 (1974) 464–471.
- [354] M. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Elsevier, 2012.
- [355] A. Rauk, S. Collins, The ground and excited states of hydrogen sulfide, methanethiol, and hydrogen selenide, *J. Mol. Spectrosc.* 105 (1984) 438–452.
- [356] K. Maver, I. Arčon, M. Fanetti, S. Emin, M. Valant, U.L. Štangar, Improved photocatalytic activity of anatase-rutile nanocomposites induced by low-temperature sol-gel Sn-modification of TiO₂, *Catal. Today.* 361 (2021) 124–129.
- [357] M. Edelmannová, L. Dubnová, M. Reli, V. Meinhardová, P. Huo, U. Lavrenčič Štangar, L. Čapek, K. Kočí, The role of fluorine in F-La/TiO₂ photocatalysts on photocatalytic decomposition of methanol-water solution, *Materials (Basel).* 12 (2019) 2867.

- [358] T. Čižmar, U. Lavrenčič Štangar, M. Fanetti, I. Arčon, Effects of Different Copper Loadings on the Photocatalytic Activity of TiO₂-SiO₂ Prepared at a Low Temperature for the Oxidation of Organic Pollutants in Water, *ChemCatChem*. 10 (2018) 2982–2993.
- [359] J. Li, Y. Chen, X. Yang, S. Gao, R. Cao, Visible-light-mediated high-efficiency catalytic oxidation of sulfides using wrinkled C₃N₄ nanosheets, *J. Catal.* 381 (2020) 579–589.
- [360] W. Sheng, H. Hao, F. Huang, F. Zhang, X. Lang, 2D Ti-based metal-organic framework photocatalysis for red light-driven selective aerobic oxidation of sulfides, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 133071.
- [361] J. Jiang, R. Luo, X. Zhou, Y. Chen, H. Ji, Photocatalytic Properties and Mechanistic Insights into Visible Light-Promoted Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides via Tin Porphyrin-Based Porous Aromatic Frameworks, *Adv. Synth. Catal.* 360 (2018) 4402–4411.
- [362] L.-Q. Wei, B.-H. Ye, Cyclometalated Ir–Zr Metal–Organic Frameworks as Recyclable Visible-Light Photocatalysts for Sulfide Oxidation into Sulfoxide in Water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 41448–41457.
- [363] E.L. Clennan, Persulfoxide: key intermediate in reactions of singlet oxygen with sulfides, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 875–884.
- [364] S.M. Bonesi, I. Manet, M. Freccero, M. Fagnoni, A. Albini, Photosensitized oxidation of sulfides: discriminating between the singlet-oxygen mechanism and electron transfer involving superoxide anion or molecular oxygen, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 4844–4857.
- [365] Y. Zhi, K. Li, H. Xia, M. Xue, Y. Mu, X. Liu, Robust porous organic polymers as efficient heterogeneous organo-photocatalysts for aerobic oxidation reactions, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 8697–8704.
- [366] L. Ge, P. Zhang, C. Halsall, Y. Li, C.-E. Chen, J. Li, H. Sun, Z. Yao, The importance of reactive oxygen species on the aqueous phototransformation of sulfonamide antibiotics: kinetics, pathways, and comparisons with direct photolysis, *Water Res.* 149 (2019) 243–250.
- [367] M.C. Dodd, M.-O. Buffle, U. von Gunten, Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-Specific Reaction Kinetics and Application to Ozone-Based Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1969–1977. <https://doi.org/10.1021/es051369x>.
- [368] C. Schmidt, T.M. Seward, Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H₂S, HS⁻, SO₂, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, S₃⁻ and, *Chem. Geol.* 467 (2017) 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.022>.
- [369] G.J. Janz, E. Roduner, J.W. Coutts, J.R. Downey, Raman Studies of Sulfur-Containing Anions in Inorganic Polysulfides. Potassium Polysulfides, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1751–1754. <https://doi.org/10.1021/ic50162a002>.
- [370] L. Rintoul, K. Crawford, H.F. Shurvell, P.M. Fredericks, Surface-enhanced Raman scattering of inorganic oxoanions, *Vib. Spectrosc.* 15 (1997) 171–177. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(97\)00034-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-2031(97)00034-9).
- [371] S.A. Khan, R.W. Hughes, P.A. Reynolds, Raman spectroscopic determination of oxoanions in aqueous polysulfide electrolyte solutions, *Vib. Spectrosc.* 56 (2011) 241–

244. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.03.001>.
- [372] H.L. Wu, L.A. Huff, A.A. Gewirth, In situ raman spectroscopy of sulfur speciation in lithium-sulfur batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 1709–1719. <https://doi.org/10.1021/am5072942>.
- [373] E.L. Clennan, K.L. Stensaas, Recent progress in the synthesis, properties and reactions of trisulfanes and their oxides, *Org. Prep. Proced. Int.* 30 (1998) 551–600.
- [374] U. Münchberg, A. Anwar, S. Mecklenburg, C. Jacob, Polysulfides as biologically active ingredients of garlic, *Org. Biomol. Chem.* 5 (2007) 1505–1518. <https://doi.org/10.1039/B703832A>.
- [375] T.L. Pickering, K.J. Saunders, A. V Tobolsky, Disproportionation of organic polysulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2364–2367.
- [376] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong, X. Hong, Insights into Li-S battery cathode capacity fading mechanisms: irreversible oxidation of active mass during cycling, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1816. <https://doi.org/10.1149/2.020211jes>.
- [377] H. Takahashi, N. Kaneko, K. Miwa, Raman and infrared studies of the structure of the dithionite ion in aqueous solution and force-constants of $S_2O_x^{2-}$ type ions, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 38 (1982) 1147–1153. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0584-8539\(82\)80155-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0584-8539(82)80155-4).
- [378] W. Rudolph, Structure and Dissociation of the Hydrogen Sulphate Ion in Aqueous Solution over a Broad Temperature Range: A Raman Study, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 194 (1996) 73–95. https://doi.org/doi:10.1524/zpch.1996.194.Part_1.073.
- [379] N. González-García, J.A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral, TiO_2 deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide, *Appl. Catal. B Environ.* 52 (2004) 69–77. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.03.016>.
- [380] R. Portela, M.C. Canela, B. Sánchez, F.C. Marques, A.M. Stumbo, R.F. Tessinari, J.M. Coronado, S. Suárez, H_2S photodegradation by TiO_2/M -MCM-41 ($M=Cr$ or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 643–650. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.020>.
- [381] H. Wasajja, R.E.F. Lindeboom, J.B. van Lier, P.V. Aravind, Techno-economic review of biogas cleaning technologies for small scale off-grid solid oxide fuel cell applications, *Fuel Process. Technol.* 197 (2020) 106215. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.106215>.
- [382] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas, Alternative energy technologies, *Nature*. 414 (2001) 332–337. <https://doi.org/10.1038/35104599>.
- [383] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, F.C. Krebs, The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 43–81. <https://doi.org/10.1039/b912904a>.
- [384] Z. Zhao, K. Chong, J. Jiang, K. Wilson, X. Zhang, F. Wang, Low-carbon roadmap of chemical production: a case study of ethylene in China, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 97 (2018) 580–591. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.008>.
- [385] L.L.N.; Guarieiro, P.C.; Vasconcellos, M.C. Solci, Artigo Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review,

- Rev. Virtual Quim. 3 (2011). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110047>.
- [386] M.P. Zari, Ecosystem services analysis for the design of regenerative built environments, *Build. Res. Inf.* 40 (2012) 54–64. <https://doi.org/10.1080/09613218.2011.628547>.
- [387] A. Opoku, Biodiversity and the built environment: Implications for the Sustainable Development Goals (SDGs), *Resour. Conserv. Recycl.* 141 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2018.10.011>.
- [388] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Photochemical Conversion of Solar Energy, *ChemSusChem*. 1 (2008) 26–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.200700087>.
- [389] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply, *ChemCatChem*. 9 (2017) 1523–1544. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>.
- [390] K.C. Christoforidis, T. Montini, M. Fittipaldi, J.J.D. Jaén, P. Fornasiero, Photocatalytic Hydrogen Production by Boron Modified TiO₂/Carbon Nitride Heterojunctions, *ChemCatChem*. 11 (2019) 6408–6416. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201901703>.
- [391] G.T.S.T. da Silva, A.E. Nogueira, J.A. Oliveira, J.A. Torres, O.F. Lopes, C. Ribeiro, Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction, *Appl. Catal. B Environ.* 242 (2019) 349–357. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.017>.
- [392] K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, A critical review of CO₂ photoconversion: catalysts and reactors, *Catal. Today*. 224 (2014) 3–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>.
- [393] C. Liu, Q. Zhang, W. Hou, Z. Zou, 2D Titanium/Niobium Metal Oxide-Based Materials for Photocatalytic Application, *Sol. RRL*. 4 (2020) 2000070. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/solr.202000070>.
- [394] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catal. Today*. 139 (2009) 244–260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>.
- [395] W. Chen, B. Han, C. Tian, X. Liu, S. Liang, H. Deng, Z. Lin, MOFs-derived ultrathin holey Co₃O₄ nanosheets for enhanced visible light CO₂ reduction, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 996–1003. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.045>.
- [396] L. Gomez, Top Energy & Power Trends to Watch in 2022, Frost & Sullivan. (2022) Entrevista cedida a Jonathan Robinson. <https://www.frost.com/frost-perspectives/top-energy-power-trends-to-watch-in-2022/> (accessed February 15, 2022).
- [397] G. Melville, Energy crisis 2022: impact on business and practical steps you can take, *Carbon Intell.* (2022). <https://carbon.ci/insights/energy-crisis-2022/>.
- [398] IEA, Global EV Outlook 2021, Paris, 2021. <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>.
- [399] W. Taifan, J.-F. Boily, J. Baltrusaitis, Surface chemistry of carbon dioxide revisited, *Surf. Sci. Rep.* 71 (2016) 595–671.
- [400] C. Song, Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical

- processing, *Catal. Today*. 115 (2006) 2–32.
- [401] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C.P. Kubiak, Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 541–569.
- [402] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* 52 (2016) 35–59.
- [403] J. Hong, W. Zhang, J. Ren, R. Xu, Photocatalytic reduction of CO₂: a brief review on product analysis and systematic methods, *Anal. Methods*. 5 (2013) 1086–1097.
- [404] P.S. Surdhar, S.P. Mezyk, D.A. Armstrong, Reduction potential of the carboxyl radical anion in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3360–3363.
- [405] B.A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M.R. Thorson, W. Zhu, D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, R.I. Masel, Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials, *Science* (80-.). 334 (2011) 643–644.
- [406] V.P. Indrakanti, J.D. Kubicki, H.H. Schobert, Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 745–758. <https://doi.org/10.1039/B822176F>.
- [407] W. Li, Electrochemical reduction of CO₂ to small organic molecule fuels on metal catalysts, in: *Adv. CO₂ Convers. Util.*, ACS Publications, 2010: pp. 55–76.
- [408] H.A. Schwarz, R.W. Dodson, Reduction potentials of CO₂ and the alcohol radicals, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 409–414.
- [409] E.E. Benson, C.P. Kubiak, A.J. Sathrum, J.M. Smieja, Electrochemical and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 89–99.
- [410] M.H. V Huynh, T.J. Meyer, Proton-coupled electron transfer, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5004–5064.
- [411] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature*. 277 (1979) 637–638.
- [412] X. Chang, T. Wang, J. Gong, CO₂ photoreduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2177–2196.
- [413] K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, M. Watanabe, High efficiency electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on a gas diffusion electrode containing Pt catalysts, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L57.
- [414] J.L. White, M.F. Baruch, J.E. Pander III, Y. Hu, I.C. Fortmeyer, J.E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, Light-driven heterogeneous reduction of carbon dioxide: photocatalysts and photoelectrodes, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12888–12935. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>.
- [415] Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, Photocatalytic conversion of carbon dioxide with water into methane: platinum and copper(I) oxide co-catalysts with a core-shell structure, *Angew. Chemie*. 125 (2013) 5888–5891.
- [416] W. Tu, Y. Zhou, Z. Zou, Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: state-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects, *Adv. Mater.* 26

- (2014) 4607–4626.
- [417] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 7372–7408. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.
- [418] L. Yuan, Y.-J. Xu, Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels, *Appl. Surf. Sci.* 342 (2015) 154–167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.050>.
- [419] L. Li, J. Yan, T. Wang, Z.-J. Zhao, J. Zhang, J. Gong, N. Guan, Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–10.
- [420] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535.
- [421] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043.
- [422] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges, *Adv. Mater.* 24 (2012) 229–251.
- [423] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7787–7812.
- [424] E. Bahadori, A. Tripodi, A. Villa, C. Pirola, L. Prati, G. Ramis, I. Rossetti, High Pressure Photoreduction of CO₂: Effect of Catalyst Formulation, Hole Scavenger Addition and Operating Conditions, *Catalysts*. 8 (2018) 430. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:53481614>.
- [425] X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel, *Sci. China Mater.* 57 (2014) 70–100.
- [426] A. Corma, H. Garcia, Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: possibilities and challenges, *J. Catal.* 308 (2013) 168–175.
- [427] C.P.K. Udawatta, J. Bandara, C.S.K. Rajapakse, Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O, (2005).
- [428] P. V Kamat, S. Jin, Semiconductor photocatalysis: “tell us the complete story!,” *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 622–623.
- [429] F. Costantino, P. V Kamat, Do Sacrificial Donors Donate H₂ in Photocatalysis?, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 242–246. <https://doi.org/10.1021/acsendergylett.1c02487>.
- [430] J. Fu, C. Bie, B. Cheng, C. Jiang, J. Yu, Hollow CoS_x Polyhedrons Act as High-Efficiency Cocatalyst for Enhancing the Photocatalytic Hydrogen Generation of g-C₃N₄, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 2767–2779. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04461>.
- [431] P. Kalisman, Y. Nakibli, L. Amirav, Perfect photon-to-hydrogen conversion efficiency, *Nano Lett.* 16 (2016) 1776–1781. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04813>.
- [432] L.J. Zhang, S. Li, B.K. Liu, D.J. Wang, T.F. Xie, Highly Efficient CdS/WO₃ Photocatalysts: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism for Their Enhanced

- Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light, *ACS Catal.* 4 (2014) 3724–3729. <https://doi.org/10.1021/cs500794j>.
- [433] Y. Wang, M.K. Bayazit, S.J.A. Moniz, Q. Ruan, C.C. Lau, N. Martsinovich, J. Tang, Linker-controlled polymeric photocatalyst for highly efficient hydrogen evolution from water, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1643–1651. <https://doi.org/10.1039/C7EE01109A>.
- [434] A.S. Hainer, J.S. Hodgins, V. Sandre, M. Vallieres, A.E. Lanterna, J.C. Scaiano, Photocatalytic Hydrogen Generation Using Metal-Decorated TiO₂: Sacrificial Donors vs True Water Splitting, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 542–545. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00152>.
- [435] S.P. Pitre, T.P. Yoon, J.C. Scaiano, Titanium dioxide visible light photocatalysis: surface association enables photocatalysis with visible light irradiation, *Chem. Commun.* 53 (2017) 4335–4338.
- [436] A. Lais, M.A. Gondal, M.A. Dastageer, F.F. Al-Adel, Experimental parameters affecting the photocatalytic reduction performance of CO₂ to methanol: a review, *Int. J. Energy Res.* 42 (2018) 2031–2049. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.3965>.
- [437] S. Fukuzumi, D. Hong, Y. Yamada, Bioinspired photocatalytic water reduction and oxidation with earth-abundant metal catalysts, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3458–3467.
- [438] H. Wang, J. Jia, L. Wang, K. Butler, R. Song, G. Casillas, L. He, N.P. Kherani, D.D. Perovic, L. Jing, A. Walsh, R. Dittmeyer, G.A. Ozin, Heterostructure Engineering of a Reverse Water Gas Shift Photocatalyst, *Adv. Sci.* 6 (2019) 1902170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.201902170>.
- [439] X. Li, H. Pan, W. Li, Z. Zhuang, Photocatalytic reduction of CO₂ to methane over HNb₃O₈ nanobelts, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 103–108. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.044>.
- [440] X. Li, W. Li, Z. Zhuang, Y. Zhong, Q. Li, L. Wang, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane over SiO₂-Pillared HNb₃O₈, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 16047–16053. <https://doi.org/10.1021/jp303365z>.
- [441] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šolcová, Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 494–502.
- [442] Y. Wang, D. He, H. Chen, D. Wang, Catalysts in electro-, photo- and photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 40 (2019) 117–149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.02.002>.
- [443] X. Meng, Z. Zhang, X. Li, Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: a review, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 24 (2015) 83–101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.003>.
- [444] G. Zhao, X. Huang, X. Wang, X. Wang, Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: a critical review, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 21625–21649. <https://doi.org/10.1039/C7TA07290B>.
- [445] N.-N. Vu, S. Kaliaguine, T.-O. Do, Critical aspects and recent advances in structural engineering of photocatalysts for sunlight-driven photocatalytic reduction of CO₂ into fuels, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1901825.

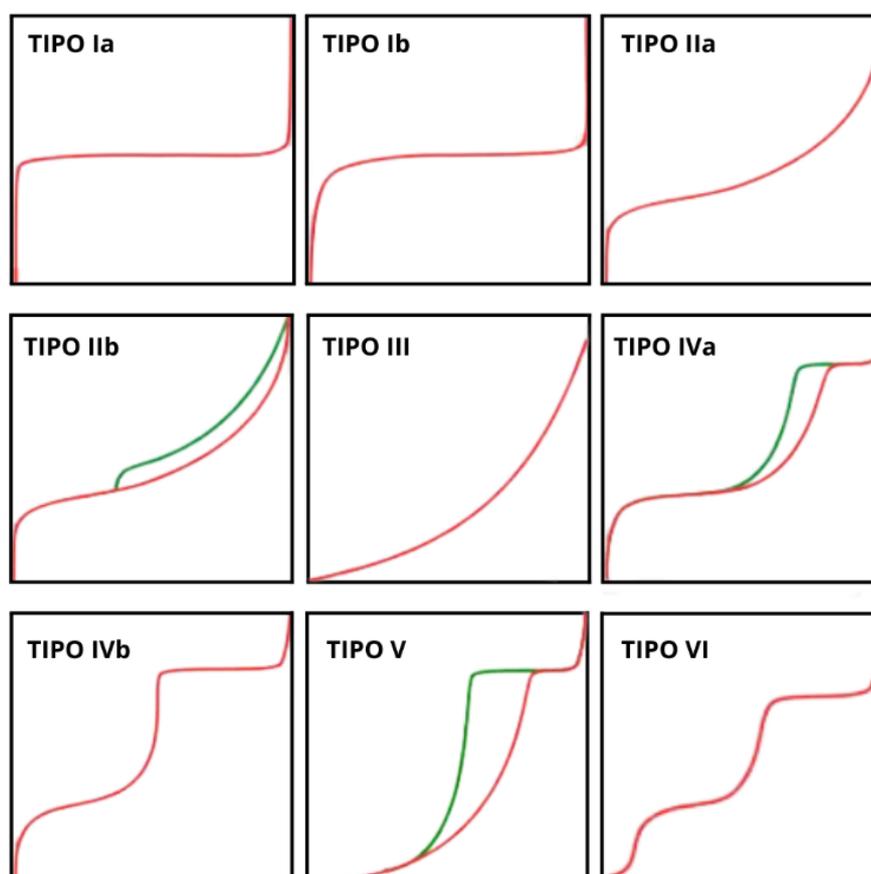
- <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201901825>.
- [446] D. Ješić, D. Lašič Jurković, A. Pohar, L. Suhadolnik, B. Likozar, Engineering photocatalytic and photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions: mechanisms, intrinsic kinetics, mass transfer resistances, reactors and multi-scale modelling simulations, *Chem. Eng. J.* 407 (2021) 126799. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126799>.
- [447] J. Lee, D.C. Sorescu, X. Deng, Electron-induced dissociation of CO₂ on TiO₂ (110), *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10066–10069.
- [448] H. He, P. Zapol, L.A. Curtiss, Computational screening of dopants for photocatalytic two-electron reduction of CO₂ on anatase (101) surfaces, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6196–6205.
- [449] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 1–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.013>.
- [450] A. Olivo, E. Ghedini, M. Signoretto, M. Compagnoni, I. Rossetti, Liquid vs. Gas Phase CO₂ Photoreduction Process: Which Is the Effect of the Reaction Medium?, *Energies.* 10 (2017) 1394. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:43103288>.
- [451] R. Chen, S. Pang, H. An, J. Zhu, S. Ye, Y. Gao, F. Fan, C. Li, Charge separation via asymmetric illumination in photocatalytic Cu₂O particles, *Nat. Energy.* 3 (2018) 655–663. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0194-0>.
- [452] P. Zhang, T. Wang, X. Chang, J. Gong, Effective Charge Carrier Utilization in Photocatalytic Conversions., *Acc. Chem. Res.* 49 5 (2016) 911–921. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:26711531>.
- [453] S. Chen, J. Yu, J. Zhang, Enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity of MOF-derived ZnO/NiO porous hollow spheres, *J. CO₂ Util.* 24 (2018) 548–554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.013>.
- [454] X. Lim, Chemistry on the Fast Track, *Nature.* 537 (2016) 156–158.

ANEXOS

ANEXO A – Parâmetros estatísticos dos cálculos envolvendo os métodos BET e t-plot.

	r (BET)	c (BET)	r (t-plot)
nsNb ^(V) O	0.999963	136.184	0.999616
npNb ^(V) O	0,999911	135,635	0,999990
npNb ^(V) OCoO	0.999585	289.318	0.999286
npCoNb ^(V) O	0.999719	293.890	0.999921
npNb ^(V) OAM	0.999881	155.039	0.999940

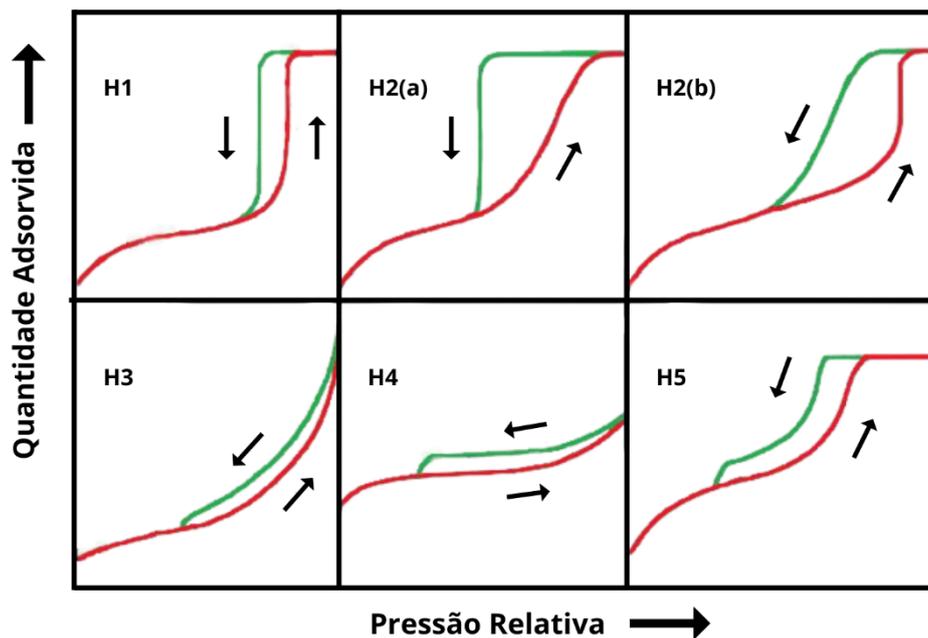
ANEXO B – Classificação das isotermas de fisiossorção, segundo a IUPAC.



Adaptado de Thommes *et al.*, 2015.

Curvas construídas pela autora, com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

ANEXO C – Tipos de histereses, segundo a IUPAC.



Adaptado de Thommes *et al.*, 2015.

Curvas construídas pela autora, com o uso do programa Canva (<https://www.canva.com/>), 2020.

ANEXO D – Cálculos de fluorescência de raios X (XRF)

Os cálculos de teor em porcentagem de mol de determinado metal em relação à quantidade de mol de metal total na amostra foram feitos usando a aproximação de que a massa molar da amostra seria muito próxima à massa molar do Nb₂O₅ puro (265,809 g mol⁻¹).

Como o teor dado por esta espectroscopia é em miligrama de elemento por litro de solução, é necessário convertê-lo em ppm (miligrama de metal por quilograma de amostra). Para isso, utiliza-se o fator de diluição (f_d), que é dado por:

$$f_d = \frac{V_{\text{solução}}(L)}{m_{\text{amostra}}(kg)} \quad \text{Equação A - 1}$$

$$\text{Teor (ppm)} = \text{Teor (mg}_{\text{Metal}} \cdot L_{\text{solução}}^{-1}) \times f_d (L_{\text{solução}} \cdot kg_{\text{amostra}}^{-1}) \quad \text{Equação A - 2}$$

Esse teor em ppm foi convertido em mol de metal por mol de amostra usando a massa molar dos metais e, de maneira aproximada, a massa molar do Nb₂O₅ como massa molar da amostra final, uma vez que o suporte está em quantidade muito maior nos materiais.

Assim:

$$\text{Teor (mmol}_{\text{Metal}} \cdot kg_{\text{amostra}}^{-1}) = \frac{\text{Teor (mg}_{\text{Metal}} \cdot kg_{\text{amostra}}^{-1})}{MM_{\text{Metal}}(g \cdot mol^{-1})} \quad \text{Equação A - 3}$$

Na síntese, usou-se 0,01 mol de metais total. No caso do material sem modificação, 0,01 mol de Nb equivale a 0,005 mol de Nb₂O₅. Assim, a massa de material produzida foi 1,329 g de Nb₂O₅. Portanto:

$$0,005 \text{ mol de Nb}_2\text{O}_5 - 1,329 \text{ g}$$

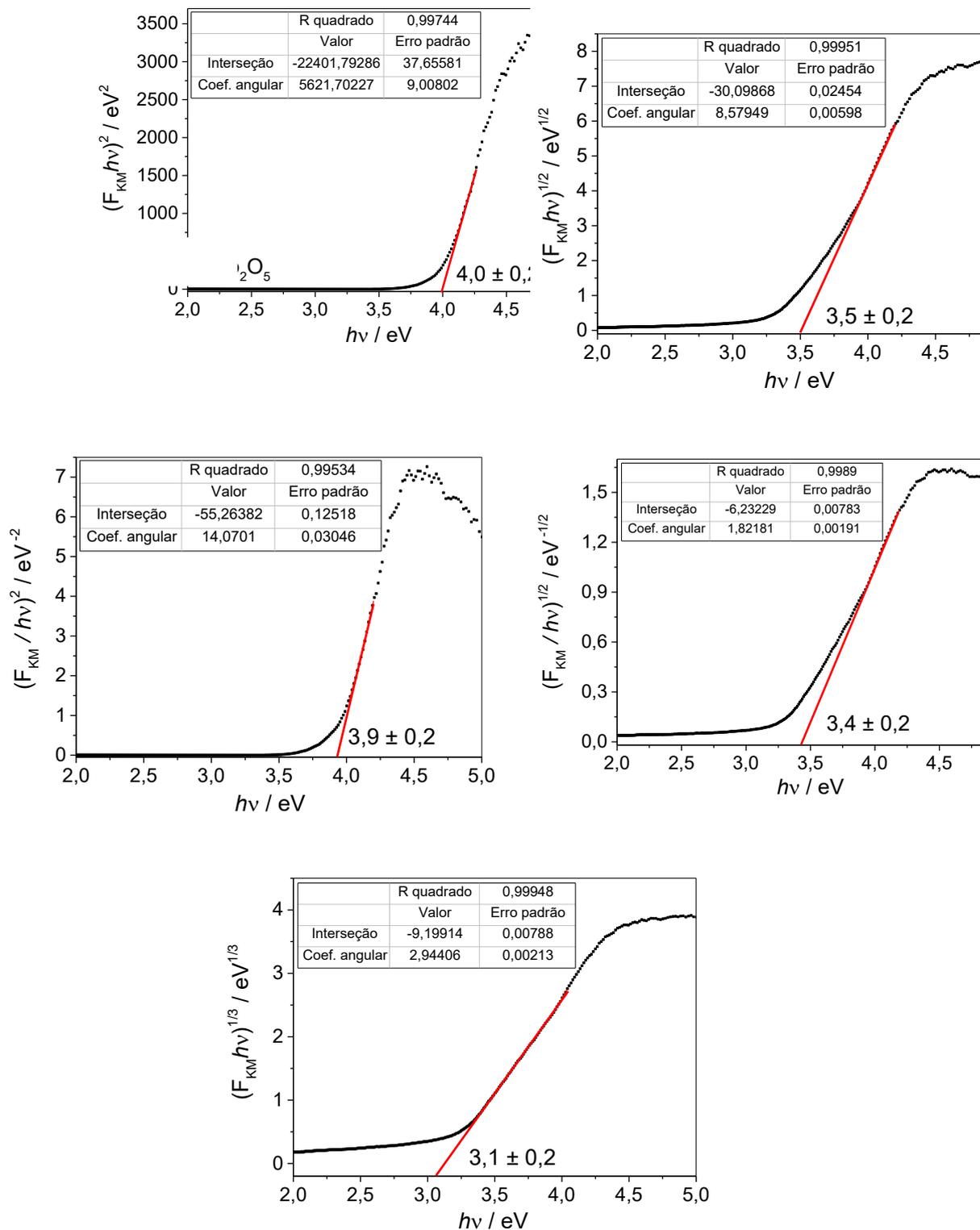
$$x \text{ mol de Nb}_2\text{O}_5 - 1000 \text{ g}$$

onde x é igual a 3,76 mols de Nb₂O₅, o que equivale a 7,52 mols de metal total. Usando esse valor, podemos encontrar a relação mol/mol nas amostras:

$$\begin{aligned} \% \text{ mol}_{\text{Metal}} &= \text{Teor (mol}_{\text{Metal}} \cdot \text{mol}_{\text{Metal na amostra}}^{-1}) \times 100 \\ &= \frac{\text{Teor (mmol}_{\text{Metal}} \cdot kg_{\text{amostra}}^{-1})}{7,52 \text{ mol}_M \text{ na amostra } kg_{\text{amostra}}^{-1}} \end{aligned} \quad \text{Equação A - 4}$$

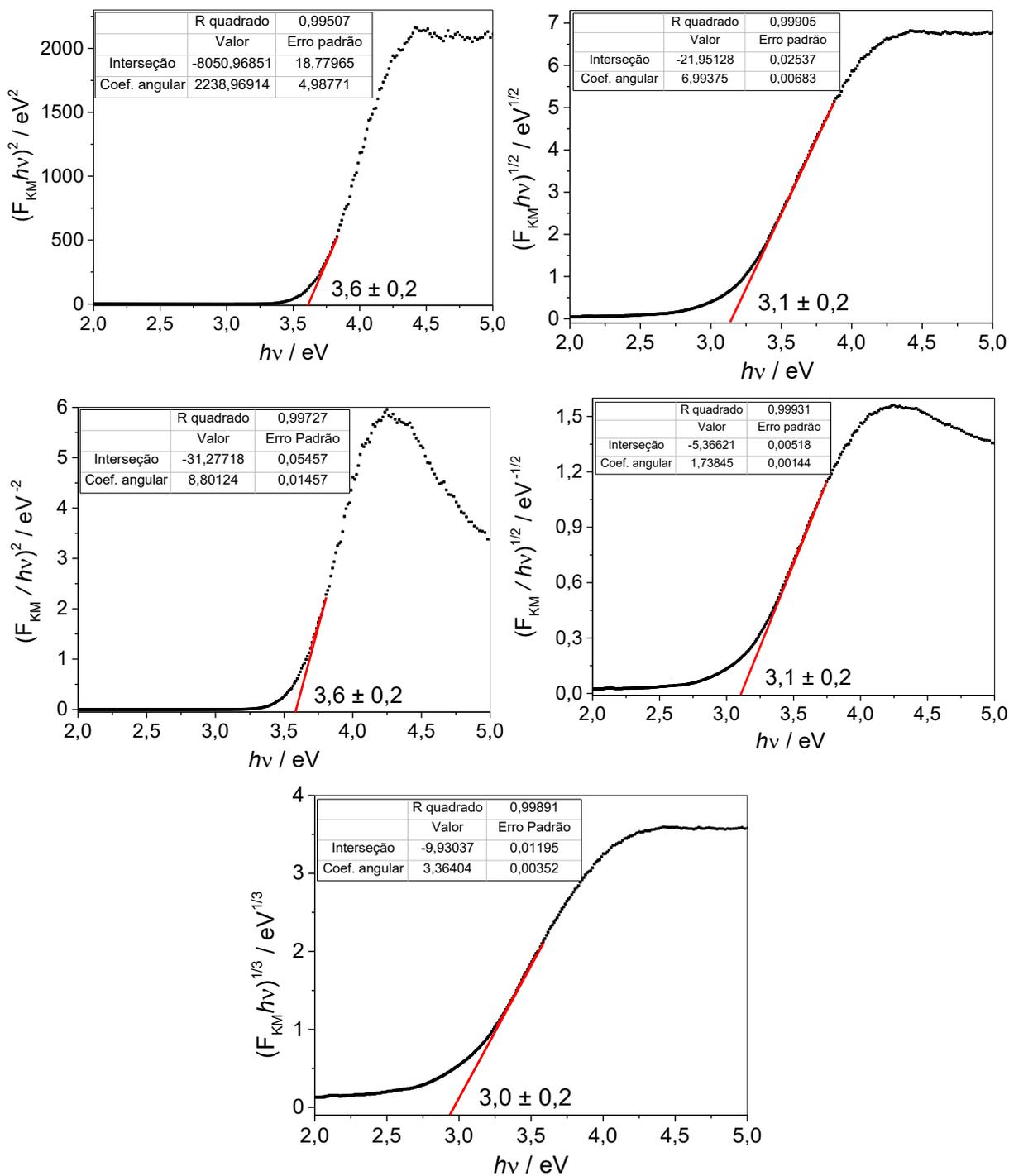
Material	Fator de diluição (L _{solução} /kg _{amostra})	Elemento	Teor (análise)				Teor (final)				
			mg _M /L _{solução}	ppm	mmol _M /kg _{amostra}	mol _M /mol _{M tot}	% mol _M				
nsNb ^(VI) O	60	Nb	26.737,628	33.714,943	1604257,68	2022896,58	17267,54	21773,58	2,29	2,89	259,43
npNb ^(VI) O	60	Nb	6.028,470	6.635,998	361708,20	398159,88	3893,27	4285,62	0,52	0,57	54,35
npNb ^(VI) OCoO	60	Nb	14.922,552	17.901,911	895353,12	1074114,66	9637,19	11561,31	1,28	1,54	140,86
	60	Co	241,336	279,910	14480,16	16794,60	245,71	284,98	0,03	0,04	3,53
npCoNb ^(VI) O	60	Nb	8.119,606	8.119,606	487176,36	487176,36	5243,76	5243,76	0,70	0,70	69,69
	60	Co	191,542	200,773	11492,52	12046,38	195,01	204,41	0,03	0,03	2,65

ANEXO E – Métodos de Tauc, Cody e Sokolov aplicado ao material nsNb^(V)O.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO F – Métodos de Tauc, Cody e Sokolov aplicado ao material npNb^(V)O.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO G – Modelo de correção: método da *baseline*

O método da *baseline* se justifica pela seguinte análise matemática: (i) quando o sistema é composto por dois componentes e o semiconductor tem gap direto ($p = 1/2$), a equação de Tauc se torna:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_{SC}(h\nu) + \alpha_{MO}(h\nu) = A_T(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Equação A - 5}$$

$$(\alpha_{SC}(h\nu) + \alpha_{MO}(h\nu))^2 = A_T(h\nu - E_g) \quad \text{Equação A - 6}$$

$$\begin{aligned} (\alpha_{SC}(h\nu))^2 + 2\alpha_{SC}(h\nu)\alpha_{MO}(h\nu) + (\alpha_{MO}(h\nu))^2 \\ = A_T(h\nu - E_g) \end{aligned} \quad \text{Equação A - 7}$$

Analogamente, um sistema de dois componentes tendo um semiconductor de gap indireto ($p = 2$), a equação de Tauc seria:

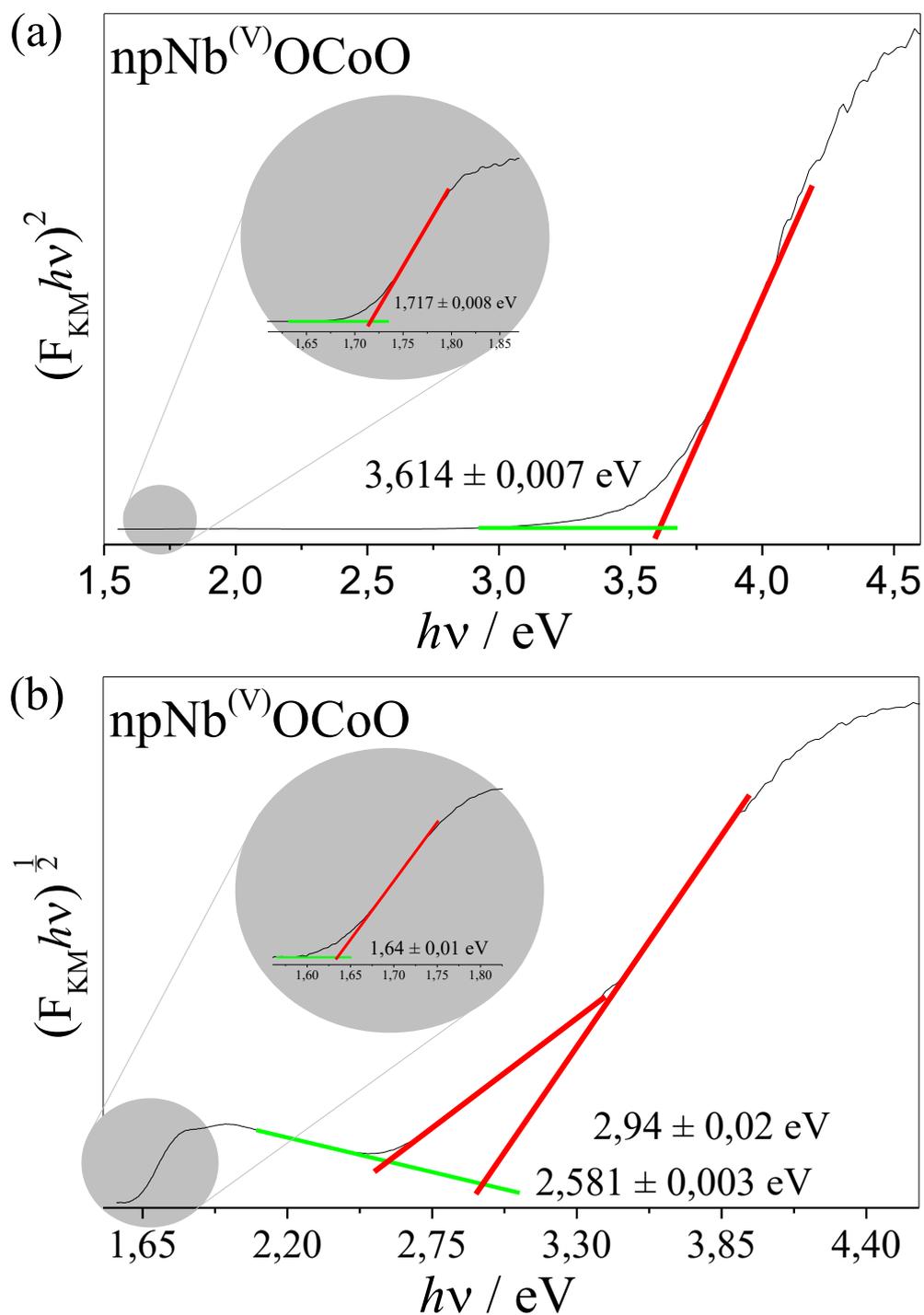
$$(\alpha_{SC}(h\nu) + \alpha_{MO}(h\nu))^{1/2} = A_T(h\nu - E_g) \quad \text{Equação A - 8}$$

A expansão da série de Taylor para esta raiz quadrada é:

$$\begin{aligned} \left(\alpha_{SC}(h\nu)^{1/2} + \frac{1}{2}\alpha_{MO}(h\nu) \left(\frac{1}{\alpha_{SC}(h\nu)} \right)^{1/2} - \frac{1}{8}\alpha_{MO}(h\nu)^2 \left(\frac{1}{\alpha_{SC}(h\nu)} \right)^{3/2} \right. \\ \left. + \frac{1}{16}\alpha_{MO}(h\nu)^3 \left(\frac{1}{\alpha_{SC}(h\nu)} \right)^{5/2} - \dots \right) \\ = A_T(h\nu - E_g) \end{aligned} \quad \text{Equação A - 9}$$

Em ambos os casos, quando $h\nu \rightarrow E_g$, os termos $\alpha_{SC}(h\nu)$ e $\alpha_{MO}(h\nu)$ são maiores que zero, ou seja, é praticamente impossível ignorar a influência da absorção do composto de modificação na estimativa do bandgap. O cálculo dessa grandeza exige que $\alpha_{MO}(h\nu)$ seja equiparado a zero, o que justifica a linha de base traçada na inclinação abaixo da absorção fundamental do gráfico de Tauc. Quando fazemos $\alpha_{MO}(h\nu) \approx 0$, as Equações A - 6 e 8 tornam-se as equações de Tauc para semicondutores não modificados com gaps direto e indireto, respectivamente, tornando, novamente, a extrapolação como um método confiável [214].

ANEXO H – Método de Tauc acoplado ao método da baseline e aplicado às transições permitidas (a) direta e (b) indireta do material $\text{npNb}^{(V)}\text{OCoO}$.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO I – Curva padrão para cálculo da concentração de S^{2-} ($\lambda = 229,5$ nm).

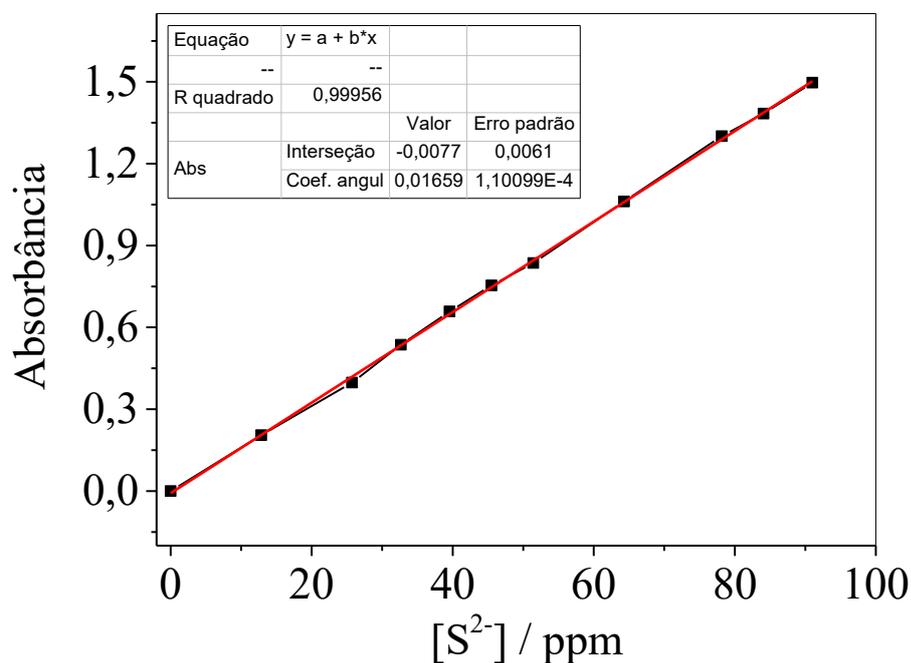


Gráfico construído pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO J – Absorbância das soluções de diferentes concentrações de S^{2-} ($\lambda = 229,5$ nm).

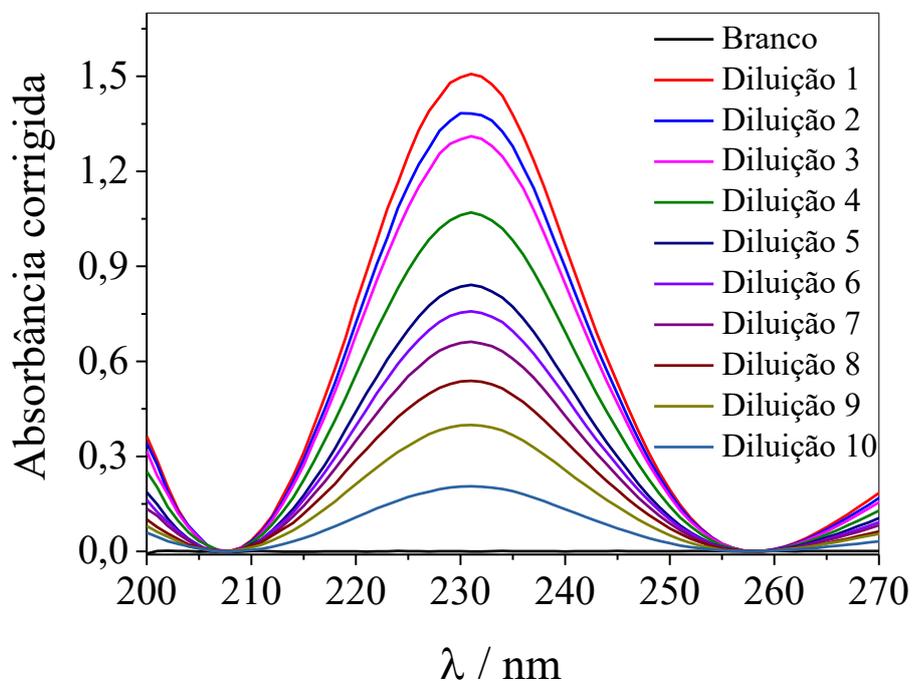
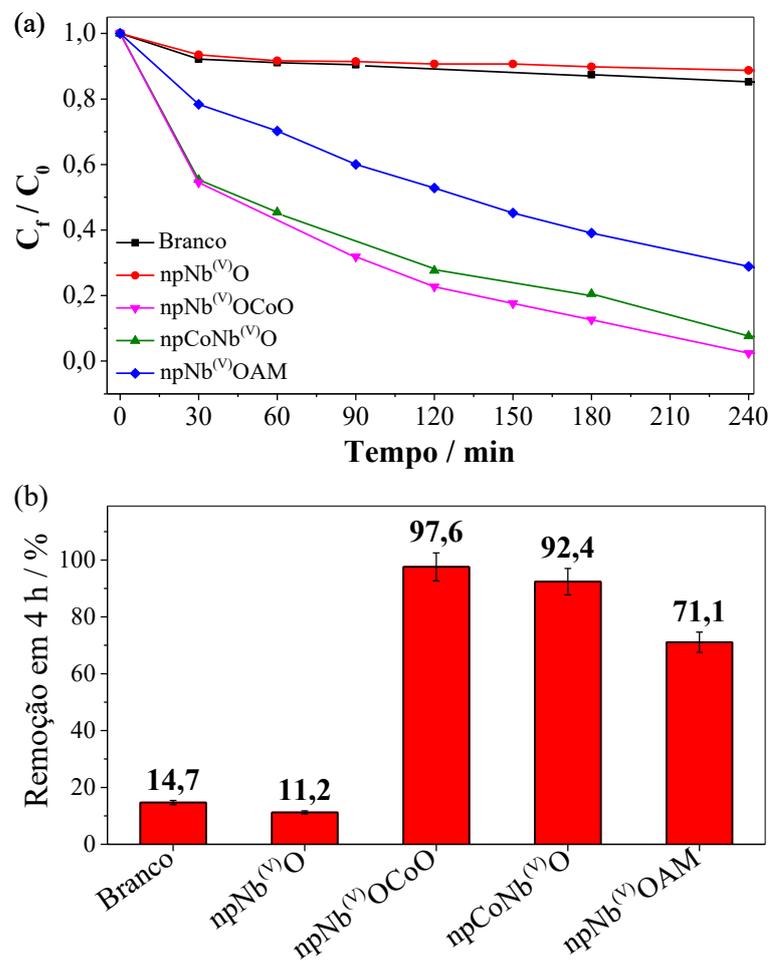


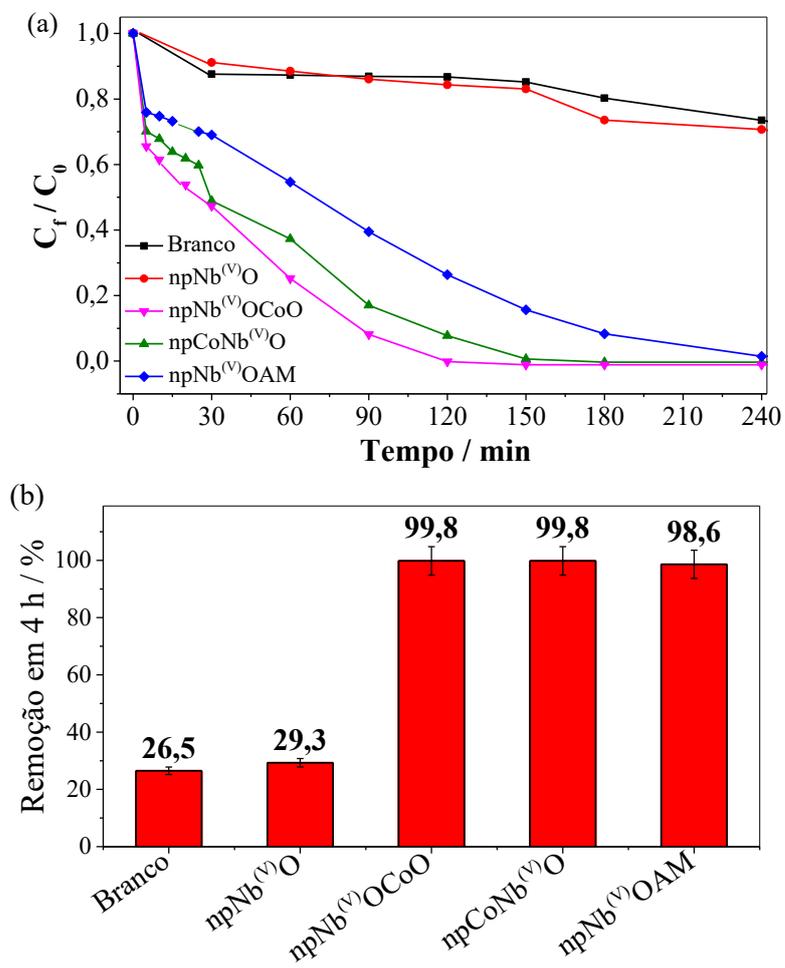
Gráfico construído pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO K – (a) Tendência cinética e (b) resultados da foto-oxidação de uma solução 5000 ppm de S^{2-} , a 15°C.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO L – (a) Tendência cinética e (b) resultados da foto-oxidação de uma solução 5000 ppm de S^{2-} , a 35°C.



Gráficos construídos pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO M – Valores de deslocamento Raman para espécies de enxofre em vários estados de oxidação.

Espécie	Deslocamento Raman / cm⁻¹			
H₂S				2590
HS⁻				2570
S₂²⁻		473		
S₃²⁻	105	235 a 238, 256	466	
S₄²⁻		200 a 206, 234, 266	434, 450, 478, 485	
S₅²⁻	161, 172	252, 268	392	417 a 421, 432, 450, 482, 495
S₆²⁻	132, 157	254	337, 358, 373	453, 495 504
S_n²⁻ (n = 4 a				495 766
S₃⁻				535
S₂O₃²⁻		392	417 a 421, 450	663 995 1002, 1107 a 1125
S₂O₄²⁻				1066
SO₃²⁻			612	947 a 952
SO₂				1150
SO₄²⁻			980	1108
HSO₄⁻				1050
H₂SO₄				1140

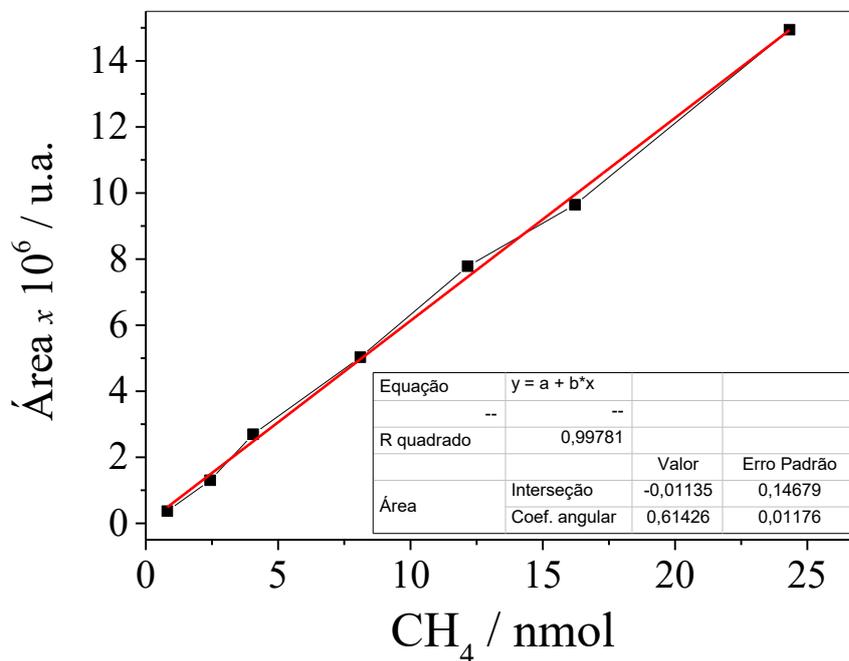
ANEXO N – Gráfico da curva padrão para cálculo da concentração de CH₄.

Gráfico construído pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

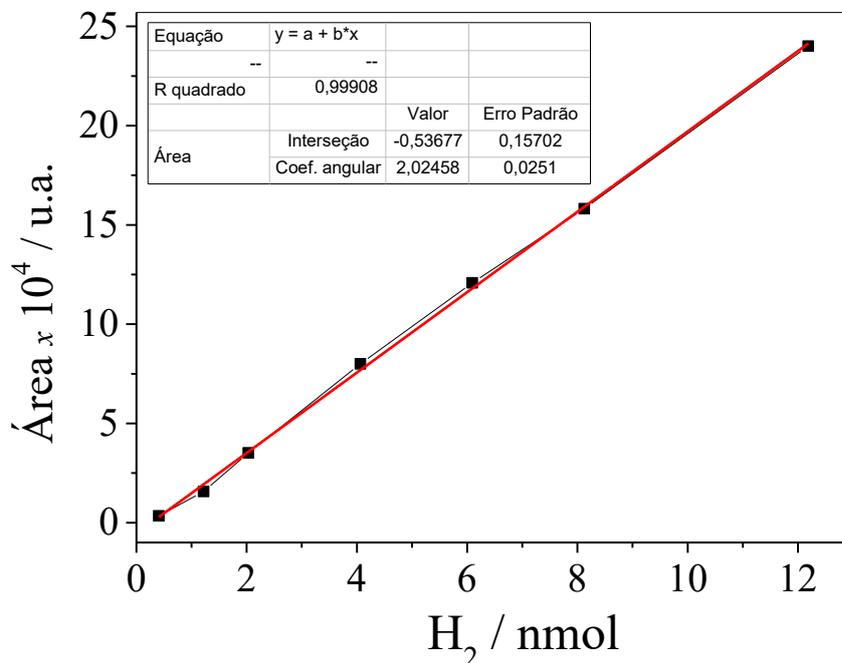
ANEXO O – Gráfico da curva padrão para cálculo da concentração de H₂.

Gráfico construído pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO P – Gráfico da curva padrão para cálculo da concentração de CO₂.

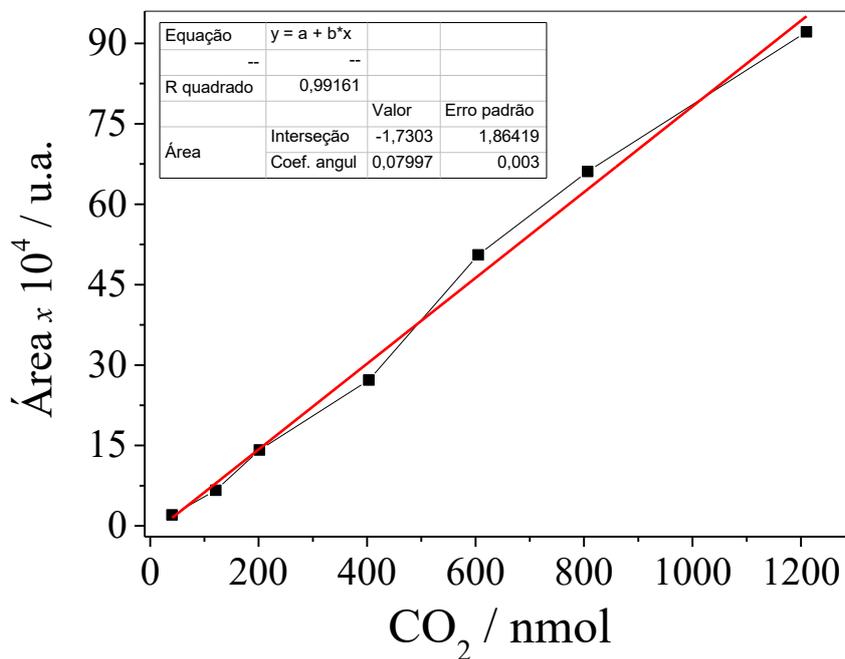


Gráfico construído pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.

ANEXO Q – Concentração de CO₂ ao longo das 24 h de reação irradiada com luz UVC.

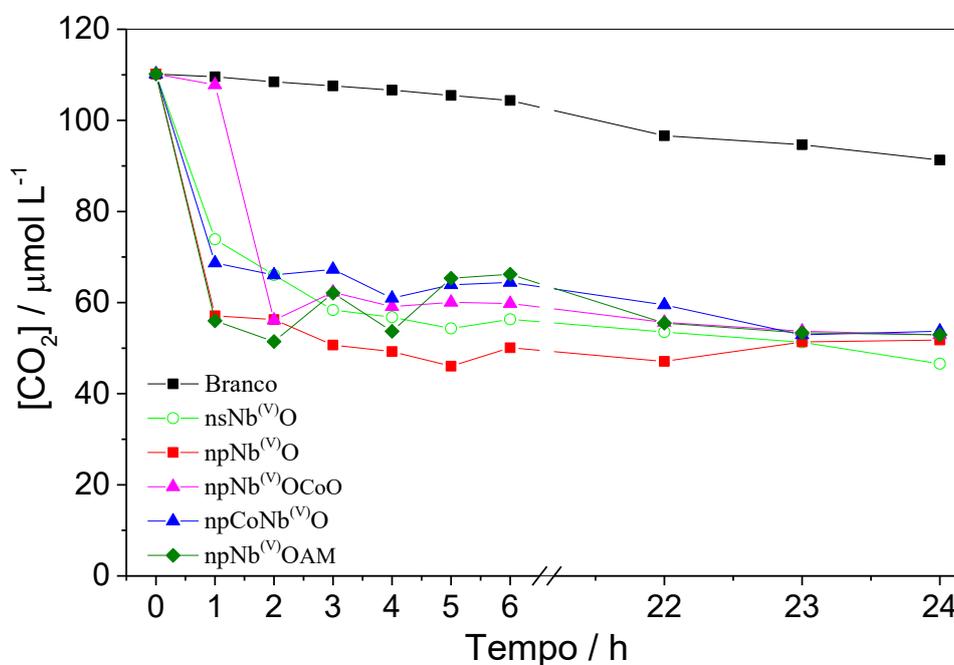


Gráfico construído pela autora utilizando o programa Origin(Pro) 9.0, 2013.