

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GUSTAVO ALMEIDA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO
DOPADOS COM CARBONO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE POR
FOTOCATÁLISE

Rio de Janeiro

2025

GUSTAVO ALMEIDA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO
DOPADOS COM CARBONO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE POR
FOTOCATÁLISE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como requisitos parciais à obtenção do
título de Mestre em Ciências

Orientador: Claudio José de Araujo Mota

Coorientador: José Carlos Netto Ferreira

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

O447s Oliveira , Gustavo Almeida de
 Síntese e caracterização de catalisadores a base
de nióbio dopados com carbono para a produção de
hidrogênio verde / Gustavo Almeida de Oliveira . -
Rio de Janeiro, 2025.
 105 f.

 Orientador: Claudio José de Araujo Mota.
 Coorientador: José Carlos Netto Ferreira .
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2025.

 1. Fotocatálise . 2. Nióbio. 3. Dopagem. 4.
Hidrogênio . I. Mota, Claudio José de Araujo,
orient. II. Ferreira , José Carlos Netto, coorient.
III. Título.

GUSTAVO ALMEIDA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NIÓBIO
DOPADOS COM CARBONO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE POR
FOTOCATÁLISE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química (PGQu), Instituto
de Química, Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como requisitos parciais à obtenção do
título de Mestre em Ciências

Aprovada em: 15/04/2025

Claudio José de Araujo Mota (Instituto de Química da UFRJ)

José Carlos Netto Ferreira (Instituto de Química da UFRJ)

Elizabeth Roditi Lachter (Instituto de Química da UFRJ)

Flavio Garcia (CBPF)

AGRADECIMENTOS

Não é fácil agradecer a todos que contribuíram para o desenvolvimento de um trabalho como este, pois até as pequenas coisas contribuem e nos fortalecem na busca da nossa melhor versão, mesmo que pelo caminho encontremos dificuldades.

Gostaria de iniciar os meus agradecimentos a Deus, pois sem Ele nada seria possível. Através da minha fé Nele, mesmo durante os momentos mais críticos, eu sabia que Ele não me abandonaria e me sustentaria a cada decisão tomada durante esses dois anos de mestrado.

Agradeço aos meus pais Suzana e Roberto, por sempre me apoiarem, mesmo estando muito distantes do mundo acadêmico no qual estou inserido, e por me ensinarem que os dois bens mais preciosos que podemos deixar nessa vida são o amor e a educação. Eu agradeço por todo amor, esforço, e por tudo que vocês abriram mão para que eu pudesse estar aqui hoje. Esta vitória também é de vocês.

Agradeço a minha irmã, Gabriella, por ser a melhor irmã que eu poderia ter, por todo amor, apoio e suporte que sempre me deu, mesmo sendo a minha irmã caçula. Você foi fundamental nesta vitória.

Agradeço ao meu orientador Claudio José de Araujo Mota pela oportunidade de trabalhar em um laboratório como o LARHCO, onde eu pude me desenvolver profissional e academicamente durante esses dois anos de mestrado. Todo esse aprendizado contribuiu muito para a minha carreira e principalmente para o profissional que busco me tornar.

Agradeço ao meu coorientador José Carlos Netto Ferreira, pelo apoio durante esses dois anos, e por sempre estar disponível a ajudar e ensinar. Obrigado pelos ensinamentos sobre fotocatalise, esta área tão incrível que conheci no mestrado. Foi um desafio mudar de direção dentro da química e sinto enorme gratidão por ter gostado tanto desta nova área, a qual pretendo seguir no futuro. Obrigado por tudo.

Agradeço aos membros do grupo de fotocatalise do LARHCO, principalmente a Evelyn e a Raquel, pelo acompanhamento durante os experimentos e pelas discussões, que aprimoraram os meus conhecimentos e contribuíram muito com o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos técnicos do LARHCO, Mayara, Laiza, Marcus, e Letícia pela amizade, acolhimento e por estarem sempre disponíveis a ajudar. Vocês foram fundamentais no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e aos laboratórios multiusuário pela possibilidade da realização das medidas de DRX e MEV, e ao Laboratório de Catálise e Energia – LACES (IQ/UFRJ) e à Alessandra, por possibilitar o uso do micro GC mesmo dentro das dificuldades do laboratório.

Agradeço ao Pedro Henrique Balbino por esses dois anos de parceria no desenvolvimento das nossas dissertações de mestrado. Nossa parceria foi fundamental para o desenvolvimento deste projeto, tornando mais leves até os dias mais estressantes no laboratório.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, mas principalmente à coordenação e à secretaria pela ajuda durante os momentos de desespero.

Agradeço à FINEP pela concessão do financiamento a este projeto de pesquisa de tamanha importância no atual cenário global.

E por último, agradeço a minha amada esposa, Bianca Costa Sales de Oliveira, por todo amor, apoio incondicional e compreensão nesses dois últimos anos. Obrigado por ser o meu porto seguro e ponto de equilíbrio nos dias mais complicados. Você é a inspiração e motivação de todo esse trabalho, que não seria possível sem você. Obrigado por tudo.

RESUMO

OLIVEIRA, Gustavo Almeida de. **Síntese e caracterização de catalisadores a base de nióbio dopados com carbono para a produção de hidrogênio verde por fotocatalise**. Rio de Janeiro, 2025. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2025.

Neste trabalho, os óxidos de nióbio V foram dopados com carbono, e testados na produção de hidrogênio verde e na degradação da Rodamina 6G. Foram utilizadas fontes de carbono renováveis e de baixo custo como o alginato de sódio, o bagaço de cana-de-açúcar e a sacarose. Os métodos de síntese utilizados foram a síntese hidrotérmica e a incorporação mecânica com tratamento térmico. A avaliação e caracterização dos materiais foram feitas através de diversas técnicas, tais como espectroscopia no UV-vis em modo de refletância difusa (UV-vis), difração de raios-x (DRX), análise elementar (CHN), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), adsorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e termogravimetria (TGA). Os testes catalíticos para a produção de hidrogênio foram realizados utilizando-se uma célula fotocatalítica desenvolvida em nossos laboratórios e um simulador solar como fonte de irradiação; a quantificação foi feita empregando-se um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica. Os catalisadores foram também testados na degradação da rodamina 6G, utilizando-se a espectroscopia no UV-vis. O fotocatalisador dopado com carbono, que utilizou como fonte de carbono o bagaço de cana-de-açúcar, chamado de NbOx BC 1:4 4 600C Pt, conseguiu atingir a concentração de 172,0 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ de hidrogênio em 20 minutos de irradiação, tornando-se um candidato eficiente para a produção de hidrogênio verde. O fotocatalisador dopado com carbono, que utilizou como fonte de carbono a sacarose, mostrou-se eficiente na degradação da solução aquosa de rodamina 6G, atingindo 90% de degradação após 60 minutos de irradiação. Os fotocatalisadores que utilizaram como fonte de carbono o alginato de sódio não mostraram eficiência na fotocatalise, tanto na degradação da rodamina 6G, quanto na produção de hidrogênio.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Gustavo Almeida de. **Síntese e caracterização de catalisadores a base de nióbio dopados com carbono para a produção de hidrogênio verde por fotocatalise**. Rio de Janeiro, 2025. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2025.

In this work, the Nb_2O_5 catalysts were doped with carbon and tested in hydrogen evolution and Rhodamine 6G degradation, using renewable and low-cost sources as follows: sugarcane bagasse, sodium alginate and sucrose. Hydrothermal and mechanical incorporation with subsequent heat treatment methods were used to prepare the photocatalysts. The catalysts were characterized by several techniques such as ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), X-ray diffraction (XRD), elementary analysis (CHN), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), N_2 adsorption (ASAP), scanning electron spectroscopy (SEM) and thermogravimetry (TGA). The hydrogen evolution tests were made using a photocatalytic cell developed in our laboratory and a solar simulator as an irradiation source; the quantification of hydrogen was analysed by TCD-GC (gas chromatography with thermal conductivity detector). Regarding Rhodamine degradation, it was analysed by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis). The carbon-doped Nb_2O_5 with sugarcane bagasse as its carbon source, named NbOx BC 1:4 4 600C Pt, exhibited enhanced photocatalytic activity toward hydrogen evolution ($172,0 \mu\text{mol cm}^{-2}$) under visible light in 20 minutes of irradiation, showing this catalyst to be a strong candidate for photocatalyst green hydrogen evolution. The carbon-doped Nb_2O_5 with sucrose as its carbon source exhibited a 90% degradation of rhodamine 6G after 60 minutes under blue LED irradiation. The catalysts prepared using sodium alginate as their carbon source did not demonstrate any photocatalytic activity either for hydrogen production or for rhodamine 6G degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de energia primária dos países em terawatt-hora em 2023.....	22
Figura 2 - Concentração de CO ₂ na atmosfera, em ppm, no período de 1979 a 2024.	22
Figura 3 – Propriedades do Hidrogênio como combustível: densidade energética de massa (MJ kg ⁻¹).	25
Figura 4 - Propriedades do Hidrogênio como combustível: densidade energética por volume (10 ³ MJ m ⁻³).	25
Figura 5 – Métodos de produção de Hidrogênio.	26
Figura 6 – Métodos de estocagem de Hidrogênio.	34
Figura 7 – Estrutura de bandas eletrônicas entre diferentes tipos de materiais.	36
Figura 8 – Etapas do processo de Fotocatálise.	37
Figura 9 – Mecanismo da fotocatálise.	38
Figura 10 – Quatro possibilidades de transferências elétron-buraco: (a) redução, (b) oxidação; (c) não ocorre a reação, (d) reação redox.	40
Figura 11 – Espectro da radiação solar na terra.	42
Figura 12 - Semicondutor com dopante.	44
Figura 13 – Número de publicações disponíveis na base de dados Web of Science procurando pelo termo “Niobium pentoxide” em 11 de fevereiro de 2025.	46
Figura 14 – Ilustração da síntese dos fotocatalisadores dopados com bagaço da cana-de-açúcar e alginato de sódio como fonte de carbono.	51
Figura 15 - Ilustração da síntese do fotocatalisador dopado com sacarose como fonte de carbono por síntese hidrotérmica.	52
Figura 16 – Ilustração da decoração dos fotocatalisadores com platina.	58
Figura 17 – Células utilizadas nos testes de produção de hidrogênio: (a) célula de alumínio com janela de Pyrex e (b) célula de nylon com janela de quartzo.	58
Figura 18 – Procedimento de preparação da célula para a produção fotocatalítica de hidrogênio: (a) Catalisador disperso em etanol após 20 minutos no banho ultrassom; (b) Deposição do catalisador no suporte; (c) Tecido preso à célula já fechada e pronta para a produção fotocatalítica de hidrogênio.	59
Figura 19 – Estrutura molecular da PANI.	60
Figura 20 – Esquematização das etapas de polimerização da polianilina in situ no tecido de bagaço de cana-de-açúcar (a) e desprotonação (b).	60
Figura 21 – Curvas de termograma (TG), em preto, e primeira derivada (DTG), em vermelho, para o alginato de sódio.	62
Figura 22 – Curvas de termograma (TG), em verde, e primeira derivada (DTG), em vermelho, para o bagaço da cana-de-açúcar.	63
Figura 23 - Curvas de termograma (TG), em lilás, e primeira derivada (DTG), em vermelho, para a sacarose.	64
Figura 24 – Análises de FT-IR da fonte de carbono alginato de sódio: (a) sem tratamento térmico; (b) a 300°C; (c) a 600°C.	66

Figura 25 - Análises de FT-IR da fonte de carbono bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento térmico, a 300°C, e a 600°C.	67
Figura 26 - Espectro UV-vis para as amostras de óxido de nióbio V e alginato de sódio (a) variando a temperatura de calcinação nas temperaturas de 300, 400 e 600°C e (b) variando o tempo de calcinação em 4, 6, 12 e 24 horas.	68
Figura 27 - Espectro UV-vis para as amostras de óxido de nióbio V e alginato de sódio variando a proporção massa/massa entre eles.	69
Figura 28 - Espectro UV-vis para as amostras de óxido de nióbio V e bagaço de cana-de-açúcar variando a sua proporção massa/massa.	70
Figura 29 - Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores a base de nióbio (a) ausência da fonte de carbono, (b) alginato de sódio e (c) bagaço de cana de açúcar.	71
Figura 30 - Difrátogramas dos fotocatalisadores sintetizados com óxido de nióbio V grau óptico e alginato de sódio e bagaço de cana.	72
Figura 31 - Espectros UV-vis para as amostras de oxalato de nióbio amoniacal calcinadas com alginato de sódio e bagaço de cana nas temperaturas de (a) 300°C e (b) 600°C.	73
Figura 32 - Espectro UV-vis para as amostras de NbOx S preparadas a partir da síntese hidrotérmica de oxalato de nióbio amoniacal com sacarose nas temperaturas de 100, 300 e 600 °C.	74
Figura 33 - Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores sintetizados a 300 °C com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio: (a) ausência da fonte de carbono, (b) alginato de sódio, (c) bagaço de cana-de-açúcar e (d) sacarose.	76
Figura 34 - Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores sintetizados a 600°C com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio: (a) ausência da fonte de carbono, (b) alginato de sódio, (c) bagaço de cana-de-açúcar e (d) sacarose.	77
Figura 35 - Difrátogramas para o fotocatalisador sintetizado com oxalato de nióbio amoniacal e alginato de sódio nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 600 °C.	79
Figura 36 - Difrátogramas para o fotocatalisador sintetizado com oxalato de nióbio amoniacal e bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 600 °C.	79
Figura 37 - Difrátogramas para o fotocatalisador sintetizado com oxalato de nióbio amoniacal e sacarose nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 600 °C.	79
Figura 38 - Análise por microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 2000x, para o fotocatalisador sintetizado com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio e alginato de sódio a 600 °C, denominado NbOx A 1:2 4 600C.	82
Figura 39 - Análise por microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 100x, para o fotocatalisador sintetizado com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio e bagaço de cana-de-açúcar a 600 °C, denominado NbOx BC 1:4 4 600C.	82
Figura 40 - Análise por microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 5000 x, para o fotocatalisador sintetizado por síntese hidrotérmica com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio e sacarose com posterior tratamento térmico 300 °C, denominado NbOx S 2 300C. ..	82
Figura 41 - Isoterma de adsorção de N ₂ para o fotocatalisador NbOx A 1:2 4 600C.	83
Figura 42 - Isoterma de adsorção de N ₂ para o fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C.	84
Figura 43 - Isoterma de adsorção de N ₂ do fotocatalisador NbOx S 2 300C.	85

Figura 44 – Espectros na região do UV-vis para fotocatalisadores na degradação da Rodamina 6G durante 1 hora: (a) NbO A 1:2 4 300C; (b) NbO _x A 1:4 4 600C; (c) NbO _x S 2h 300C; (d) NbO _x S 2h 600C; (e) NbO _x BC 1:4 4 600C; (f) NbO BC 1:4 4 300C.....	86
Figura 45 - (a) Curvas cinéticas de degradação de rodamina 6G em função do tempo utilizando fotocatalisadores de óxidos de nióbio dopados com carbono.....	88
Figura 46 – Ilustração da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o simulador solar.	89
Figura 47 – Cromatograma correspondente a uma amostragem de 2 minutos do fotocatalisador NbO _x BC 1:4 4 600C Pt.	90
Figura 48 - Difratoograma do fotocatalisador NbO _x BC 1:4 4 600C com e sem a decoração com platina.	92
Figura 49 – Curva de produção de hidrogênio: área de unidade de área de hidrogênio por tempo em minutos com amostragem de 1,0 mL.....	93
Figura 50 – Curva de produção de hidrogênio: área de unidade de área de hidrogênio por tempo em minutos com amostragem de (a) 30 μ L e (b) 0,5 mL.	93
Figura 51 – Imagem da produção fotocatalítica de hidrogênio na proveta invertida.	94
Figura 52 – Gráfico de concentração de hidrogênio por tempo.	95
Figura 53 – Curva de produção de hidrogênio com reuso do fotocatalisador.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades Físicas do Hidrogênio.....	24
Tabela 2 – Código de cores do hidrogênio. Comparação completa entre os processos de acordo com a emissão de CO ₂ , impacto ambiental, e nível de pureza do H ₂ produzido.....	33
Tabela 3 – Tabela de esquematização da síntese dos catalisadores dopados com nióbio.....	51
Tabela 4 – Tabela dos valores de comprimento de onda referentes a cada valor de bandgap dos fotocatalisadores.....	72
Tabela 5 - Tabela dos valores de comprimento de onda referentes a cada valor de bandgap dos fotocatalisadores com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio.	78
Tabela 6 - Dados da análise elementar dos fotocatalisadores.	81
Tabela 7 – Dados de área de superfície BET, volume e tamanho do poro dos fotocatalisadores.	86
Tabela 8 – Resumo de todos os parâmetros utilizados para cada uma dos fotocatalisadores..	89
Tabela 9 - Testes da produção de H ₂ em diferentes condições utilizando os materiais de óxido de nióbio grau óptico e oxalato de nióbio amoniacal dopados com carbono e nitrogênio.....	90
Tabela 10 – Dados da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando a proveta invertida..	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Alginato de sódio

BC – Bagaço de cana-de-açúcar

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CCS – Captura e armazenamento de carbono

CHN – Análise elementar CHN

DRX – Difração de Raios – X

FT-IR – Infravermelho com transformada de Fourier

GEE – Gases do Efeito Estufa

GtCO₂ – eq – Gigatoneladas de CO₂ equivalente

HER – Reação de produção de hidrogênio

IEA – Agência Internacional de Energia

IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

Kg – quilogramas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NbO – Óxido de nióbio grau óptico

NbO – Óxido de nióbio grau óptico

NbO_x – Sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio

NbOx – Sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio

NHE – Eletrodo normal de hidrogênio

OER – Reação de produção de oxigênio

pm – picômetros

POxP – Processo de oxidação parcial

ppm – partículas por milhão

R6G – Rodamina 6G

RWGS – Reação de deslocamento reverso de gás de água

S – Sacarose

TCD – Detector de condutividade térmica

TGA – Termogravimetria

UVC – Ultravioleta tipo C

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVOS GERAIS	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 A DEMANDA ENERGÉTICA GLOBAL E A CRISE CLIMÁTICA	21
3.2 O HIDROGÊNIO E SEU POTENCIAL ENERGÉTICO SUSTENTÁVEL	23
3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO	26
3.3.1 Combustíveis Fósseis	27
3.3.2 Geração de hidrogênio empregando fontes renováveis	30
3.3.2.1 <i>Eletrólise da Água</i>	30
3.3.2.2 <i>Termólise</i>	31
3.3.2.3 <i>Processamento de biomassa</i>	32
3.4 CÓDIGOS DE CORES DO HIDROGÊNIO	32
3.5 ESTOCAGEM DE HIDROGÊNIO	34
3.6 FOTOCATÁLISE PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE	35
3.6.1 Estrutura de bandas e semicondutores	35
3.6.2 Aspectos gerais da fotocatálise	37
3.6.3 Clivagem da água	40
3.6.4 Estratégias para aprimorar as atividades fotocatalíticas dos semicondutores	43
3.7 ÓXIDO DE NIÓBIO COMO SEMICONDUTOR	45
3.8 DEGRADAÇÃO DE RODAMINA 6G	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 MATERIAIS	50
4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES À BASE DE NIÓBIO DOPADOS COM CARBONO	50
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS	52

4.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	53
4.5	ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (ASAP).....	54
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	55
4.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	55
4.8	ANÁLISE ELEMENTAR (CHN).....	56
4.9	INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	56
4.10	EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G	57
4.11	REAÇÕES DE PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H ₂	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	ANÁLISE DAS FONTES DE CARBONO	62
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS	68
5.3	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA 6G.....	86
5.4	ASPECTOS IMPORTANTES SOBRE O TRABALHO.....	97
6.	CONCLUSÃO.....	98

1. INTRODUÇÃO

Em outubro de 2024, foi publicado pela Agência Internacional de Energia (IEA, em inglês), a qual o Brasil é associado, o “*World Energy Outlook 2024*” (BIROL, 2024). O relatório mostrou que o ano de 2023 foi o ano mais quente da história, com temperaturas médias globais excedendo 1,5 °C acima do nível pré-industrial. Além disso, a demanda global de energia aumentou cerca de 13 exajoule (EJ), refletindo um aumento de 2% em relação ao ano anterior, sendo suprida em 80% por combustíveis fósseis.

Em março de 2023, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, em inglês), publicou o sexto relatório de avaliação (AR6). Nesse relatório, os cientistas mostraram que (IPCC, 2023):

1. As concentrações de CO₂ na atmosfera atingiram níveis sem precedentes nos últimos dois milhões de anos;
2. As geleiras recuaram de maneira sem precedentes nos últimos dois mil anos;
3. A última década foi mais quente do que qualquer período nos últimos 125 mil anos;
4. O nível do mar aumentou mais rápido do que em qualquer século nos últimos 3 mil anos;
5. A cobertura de gelo no verão do Ártico é a menor dos últimos mil anos;
6. O aquecimento oceânico foi mais rápido do que em qualquer período desde a era do gelo;
7. A acidificação oceânica atingiu o nível mais alto dos últimos 26 mil anos.

Para que as previsões climáticas não sejam ainda mais catastróficas, torna-se necessária a busca por fontes alternativas de energia que sejam limpas e sustentáveis, com o objetivo não somente de diminuir, mas de substituir os combustíveis fósseis, e assim mitigar os efeitos climáticos (Tentu e Basu, 2017). Dessa maneira, o hidrogênio (H₂) tem tido grande destaque no cenário mundial, devido ao seu ciclo de vida, por ser renovável, ambientalmente amigável e com custo acessível (Rafique et al., 2023).

O hidrogênio pode ser obtido a partir de diversas formas como a eletrocatalise, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma do metanol, reforma a vapor, e processos biológicos, entretanto esses processos têm alto consumo de energia e são caros, além de empregarem matéria-prima e/ou fonte de energia de origem fóssil. Dessa forma, a fotocatalise

tem ganhado bastante interesse devido à utilização da energia solar, uma fonte inesgotável e barata de energia (Xiong, *et al.*, 2022).

Outro problema ambiental relevante é o descarte de corantes nos ambientes aquáticos, principalmente pela indústria têxtil. Esses corantes, muitas vezes tóxicos e potencialmente carcinogênicos, tem efeitos significativos para os organismos aquáticos, prejudicando assim o ecossistema, além de serem prejudiciais à saúde humana. Buscam-se, então, alternativas que consigam degradar esses corantes, deixando o mínimo de resíduos possível, sendo a fotocatalise uma alternativa (Khan et al., 2024a).

A fotocatalise é um processo em que a reação química é iniciada a partir da irradiação por luz, com energia adequada (ultravioleta/visível/infravermelho) de um fotocatalisador. A partir disso, elétrons da banda de valência são excitados, formando um par elétron-vacância. Essas vacâncias são responsáveis por reduzir a água (H_2O) e produzir o hidrogênio, H_2 (Kumar, *et al.*, 2024).

O estudo da fotocatalise, iniciado por Fujishima e Honda em 1972, tem ganhado espaço desde então, devido ao cenário atual de busca por processos mais sustentáveis. A titânia (dióxido de titânio, TiO_2) se tornou um material proeminente como fotocatalisador devido à sua alta eficiência, alta fotoestabilidade, abundância na natureza, baixo custo e baixa toxicidade, e por isso, tem sido extensivamente estudada na produção de hidrogênio. Porém a titânia, apesar de ser um bom catalisador, tem algumas limitações, como a rápida recombinação das vacâncias e elétrons gerados, e a baixa absorção na região do visível do espectro eletromagnético o que fez com que os pesquisadores buscassem alternativas e desenvolvessem estratégias para aumentar a sua eficiência como catalisador, tais como a dopagem e utilização de co-catalisadores (Ameta e Ameta, 2017).

Na busca de novos materiais, o óxido de nióbio V (Nb_2O_5) surge como uma alternativa ao dióxido de titânio (TiO_2). O Nb_2O_5 é um semicondutor do tipo “n” com *bandgap* variando de 3,1 a 4,0 eV, muito semelhante ao dióxido de titânio. Além disso, apresenta grande absorção na região do ultravioleta, que aliada às propriedades eletrônicas e estruturais, o torna um candidato para aplicações em fotocatalise, como, por exemplo, na fotodegradação de corantes e poluentes, fotorredução de CO_2 , transformação seletiva de moléculas orgânicas e conversão de plásticos e biomassa (Su et al., 2021). O Brasil detém mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, sendo o maior produtor e exportador de nióbio do mundo. Dessa forma, a sua utilização não só é encorajada como também mais barata (Lopes, *et al.*, 2014).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e estudo de fotocatalisadores a base de nióbio dopados com carbono na produção de hidrogênio pela clivagem da água e na degradação do corante Rodamina 6G.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar os fotocatalisadores a base de nióbio dopados com carbono utilizando como fonte de carbono o alginato de sódio, o bagaço da cana-de-açúcar e a sacarose, e testá-los na produção de hidrogênio verde e na degradação do corante rodamina 6G, através da fotocatalise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em:

- Sintetizar os fotocatalisadores utilizando como precursor de nióbio o óxido de nióbio grau óptico e o sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio, e como fontes de carbono o alginato de sódio, o bagaço de cana-de-açúcar e a sacarose por maceração mecânica com tratamento térmico e por síntese hidrotérmica, no caso da sacarose.
- Decorar os fotocatalisadores com platina pelo método fotoquímico.
- Caracterizar as fontes de carbono por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica.
- Avaliar a absorção na região do visível dos fotocatalisadores após as sínteses através da espectrofotometria UV-vis no modo de reflectância difusa.
- Caracterizar os fotocatalisadores pelas técnicas de DRX, MEV, CHN, FT-IR e isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.
- Testar os fotocatalisadores na degradação do corante rodamina 6G por fotocatalise.
- Testar os fotocatalisadores na produção de hidrogênio por fotocatalise.

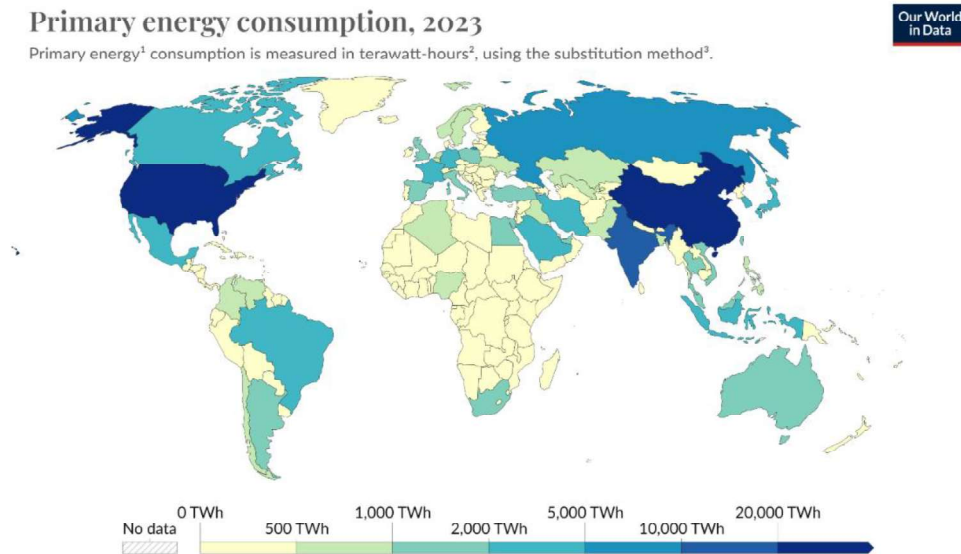
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A DEMANDA ENERGÉTICA GLOBAL E A CRISE CLIMÁTICA

A crescente demanda energética mundial, que alcançou 13 exajoule em 2023, está diretamente associada às mudanças climáticas e aos desafios da transição energética global. As economias emergentes representam 80% desse crescimento, enquanto regiões mais desenvolvidas reduziram seu consumo em 2% devido aos avanços em eficiência e eletrificação (IEA, 2024). Paralelamente, as emissões de gases do efeito estufa (GEE) de origem antropogênica atingiram 59 GtCO₂-eq em 2019, sendo o setor energético responsável por 34% dessas emissões globais. Tais emissões contribuíram para um aumento médio de temperatura global de 1,1 °C desde o período pré-industrial (1850-1900), gerando efeitos climáticos extremos e impactando negativamente a segurança hídrica e alimentar em regiões vulneráveis (Calvin et al., 2023).

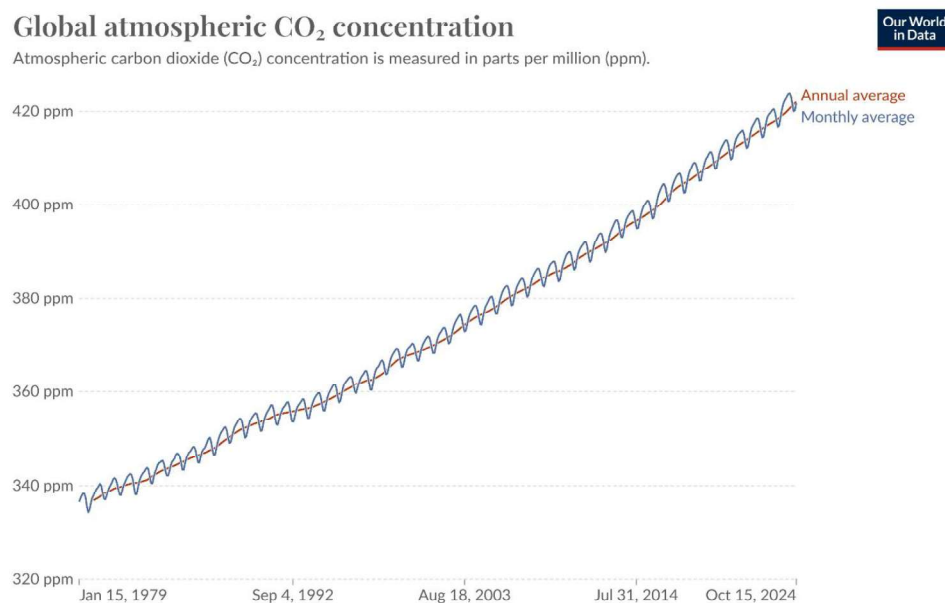
As Figuras 1 e 2 mostram o consumo de energia, em terawatt/hora, de cada país em 2023 e a concentração de CO₂ na atmosfera, em ppm, no período de 1973 a 2024, respectivamente. É possível observar que os Estados Unidos e a China são os dois países que mais demandam energia em todo o planeta, além de países em desenvolvimento como Brasil, Rússia e Índia. Essa demanda de energia está diretamente ligada ao crescimento econômico e desenvolvimento tecnológico, o que tem como consequência o aumento das emissões de gases do efeito estufa, principalmente o CO₂, com concentração recorde de mais de 420 ppm, como é possível observar na Figura 2.

Figura 1 - Consumo de energia primária dos países em terawatt-hora em 2023.



Fonte: U.S. Energy Information Administration (2023); Energy Institute – Statistical Review of World Energy (2024). Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/primary-energy-cons>. Acesso em 28 de janeiro de 2025.

Figura 2 - Concentração de CO₂ na atmosfera, em ppm, no período de 1979 a 2024.



Fonte: NOAA Global Monitoring Laboratory - Trends in Atmospheric Carbon Dioxide (2025). Disponível em: <https://ourworldindata.org/grapher/global-co2-concentration>. Acesso em 28 de janeiro de 2025.

A preocupação com as mudanças climáticas tem impulsionado as lideranças mundiais a tomarem atitudes para reduzir a emissão de gases do efeito estufa através da utilização de energias mais limpas (Yap; Mclellan, 2023). Dessa maneira, a transição energética não é apenas algo necessário para o futuro, é algo em que a população mundial como um todo já está muito envolvida. O objetivo é atingir uma sociedade de carbono-neutro onde os combustíveis fósseis são substituídos por fontes de energia sustentável (Kovač; Paranos; Marciuš, 2021).

O hidrogênio é o único combustível que é livre de carbono e ao mesmo tempo possui o maior conteúdo de energia quando comparado a qualquer outro combustível. Por isso, ele é aceito globalmente como um combustível sustentável e um bom substituto dos combustíveis fósseis, além de ter a possibilidade de ser utilizado como fonte de energia doméstica, por exemplo (Nikolaidis; Poullikkas, 2017).

3.2 O HIDROGÊNIO E SEU POTENCIAL ENERGÉTICO SUSTENTÁVEL

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, sendo o menor e mais leve elemento da tabela periódica, com raio atômico de 53 pm e massa atômica de $1,008 \text{ g.mol}^{-1}$. Ele é o décimo elemento mais abundante na terra, correspondendo a 0,14%, podendo ser encontrado na atmosfera, na água, em moléculas orgânicas, e em compostos químicos. Além disso, a massa do sol é 73,4% constituída de hidrogênio, que, através das fusões nucleares para a formação de hélio, liberam quantidades enormes de energia (aproximadamente $10^{34} \text{ J ano}^{-1}$), que é fornecida ao sol (Germescheidt et al., 2021).

Apesar de sua pequena massa, o hidrogênio possui uma elevadíssima quantidade de energia por unidade de massa, sendo três vezes mais potente do que a gasolina. Ele é uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis, visto que não possui carbono em sua composição, não produzindo CO_2 em sua queima, somente água (H_2O). Como fator de comparação, o carvão, por exemplo, apresenta em sua composição 90% de carbono e apenas 5% de hidrogênio, tendo uma razão carbono/hidrogênio igual a 18. Além disso, o hidrogênio pode ser utilizado de diferentes maneiras: em veículos de combustão interna, células à combustível, para a geração de eletricidade e calor, em eletroportáteis e eletroeletrônicos (Santana et al., 2023).

Tendo em vista a utilização do hidrogênio como combustível, a Tabela 1 apresenta as propriedades físicas do hidrogênio e a comparação com outros combustíveis. Pode-se constatar que a sua densidade é realmente muito pequena, até mesmo quando liquefeito, sendo 1/10 do gás natural quando na fase gasosa, e 1/6 quando na fase líquida. Outra análise importante é a faixa de ignição, que está entre 4-77%, sendo 6 vezes maior do que o metano. Isso tem como consequência uma maior facilidade de entrar em combustão em condições atmosféricas normais, o que nos leva a ter uma maior preocupação com segurança.

Tabela 1 – Propriedades Físicas do Hidrogênio.

Propriedade	Hidrogênio	Comparação
Densidade (gás)	0,089 kg.m ⁻³ (0 °C, 1 bar)	1/10 do gás natural
Densidade (líquido)	70,79 kg.m ⁻³ (-253 °C, 1 bar)	1/6 do gás natural
Ponto de ebulição	-252,76 °C, 1 bar	90°C abaixo do GNL
Energia por unidade de massa (LHV)	120,1 MJ.kg ⁻¹ (33,36 kWh/kg)	3x o valor da gasolina
Densidade de energia	0,01 MJ.L ⁻¹	1/3 do gás natural
Energia específica (liquefeito, LHV)	8,5 MJ.L ⁻¹	1/3 do GNL
Velocidade de chama	346 cm.s ⁻¹	8x em relação ao CH ₄
Faixa de ignição	4-77% no ar por volume	6x maior do que o CH ₄
Temperatura de autoignição	585 °C	220 °C para a gasolina

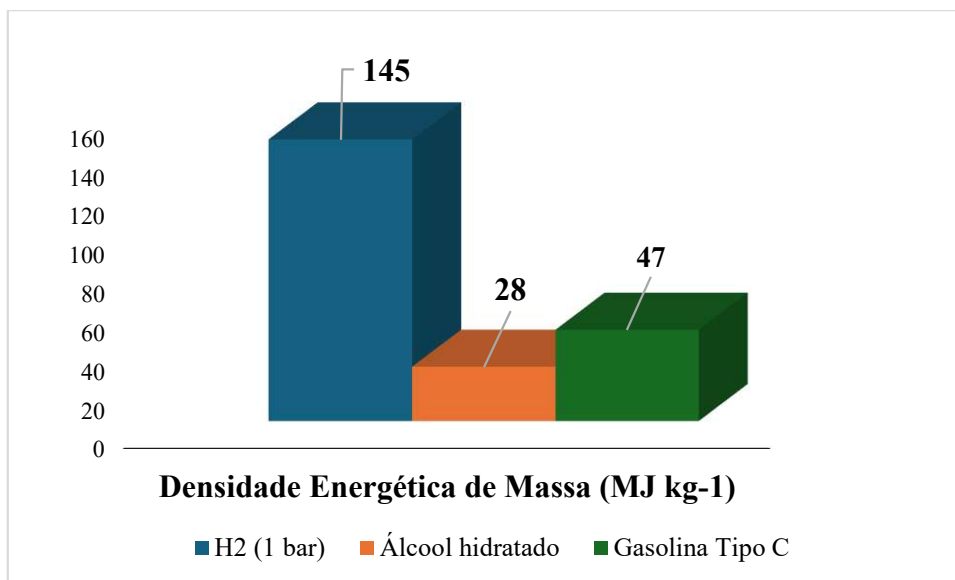
Fonte: Adaptado de Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores [livro eletrônico]: volume 2, p. 25.

A utilização do hidrogênio tem seus desafios. Um dos problemas é que a sua massa volumétrica é muito baixa, o que significa que o kg do H₂ é muito energético; todavia, em termos volumétricos, ele se torna difícil de se trabalhar por ter uma baixa densidade de energia. Outra questão relacionada é que a produção de hidrogênio por fontes renováveis ainda requer um investimento muito alto, demandando muita energia (Santana et al., 2023).

As Figuras 3 e 4 mostram a densidade energética do hidrogênio de massa e por volume, respectivamente (em relação ao etanol e à gasolina). Analisando as figuras, podemos ver que o hidrogênio possui uma densidade mássica muito maior do que o álcool e a gasolina, porém uma densidade energética por volume muito inferior. Isso significa que 5 a 6 quilos de hidrogênio

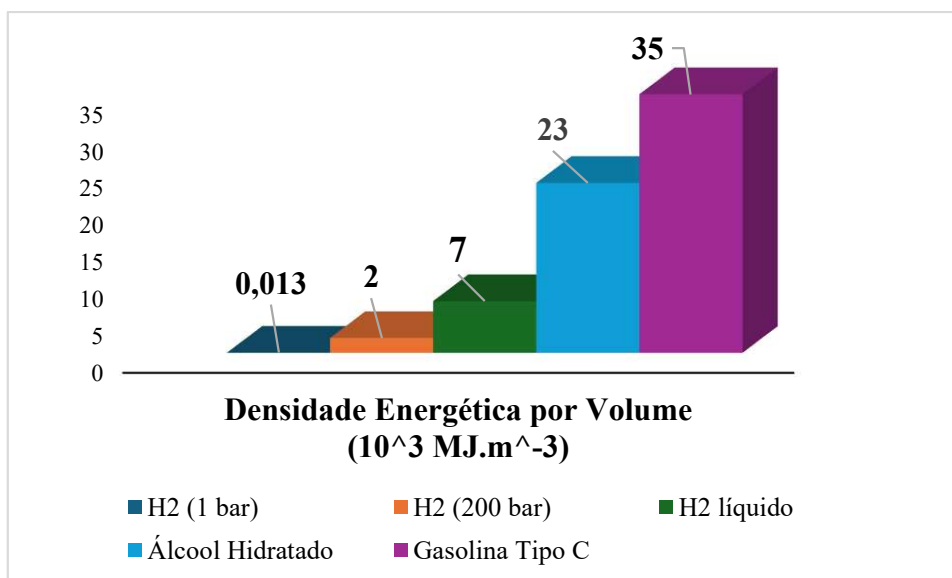
dariam uma autonomia de 500 quilômetros, mas a pressão necessária para isso seria em torno de 700 bar, o que exige uma grande compressão.

Figura 3 – Propriedades do Hidrogênio como combustível: densidade energética de massa (MJ kg^{-1}).



Fonte: Adaptado de Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores [livro eletrônico]: volume 2, p. 24.

Figura 4 - Propriedades do Hidrogênio como combustível: densidade energética por volume (10^3 MJ m^{-3}).

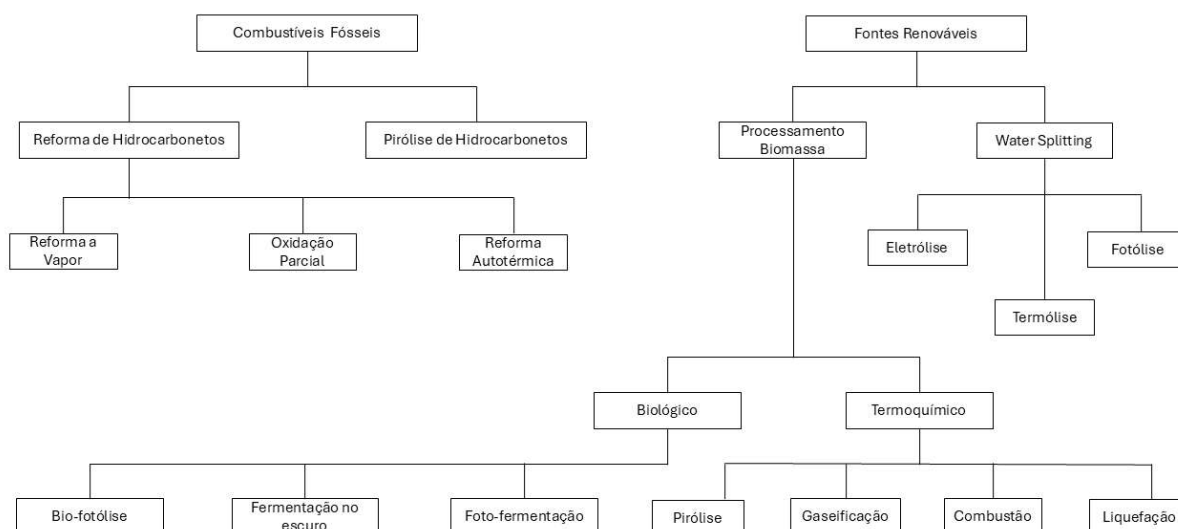


Fonte: Adaptado de Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores [livro eletrônico]: volume 2, p. 24.

3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO HIDROGÊNIO

Atualmente, 98% de todo o hidrogênio produzido no mundo é proveniente de fontes fósseis (IRENA, 2021). Apesar de somente 2% do hidrogênio ser produzido por fontes renováveis, ele pode ser considerado um substituto ideal para os combustíveis fósseis (Kumar et al., 2024). A Figura 5 mostra a maioria dos métodos de produção de hidrogênio, seja por combustíveis fósseis ou por fontes renováveis. Os processos mais utilizados e importantes serão elencados nas seções seguintes.

Figura 5 – Métodos de produção de Hidrogênio.

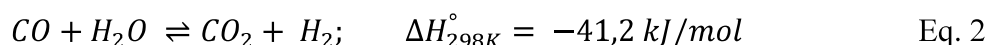
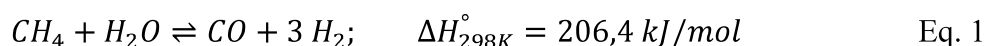


Fonte: Adaptado de *A comparative overview of hydrogen production processes* (Nikolaidis; Poullikkas, 2017).

3.3.1 Combustíveis Fósseis

3.3.1.1 Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano corresponde ao processo industrial mais importante na produção em larga escala do hidrogênio, sendo responsável por aproximadamente 48% da produção total de hidrogênio no mundo (Xiang et al., 2019). A técnica consiste em três passos fundamentais: a formação do gás de síntese (Equação 1), reação de deslocamento, denominada RWGS (sigla em inglês que se refere à reação de descolamento reverso de gás de água) (Equação 2), e a purificação do hidrogênio. A RWGS é utilizada com o intuito de aumentar a produção de hidrogênio e converter CO em CO₂, para posteriormente separar e purificar os gases H₂ e CO₂ (L. Garcia, 2015). As equações são representadas abaixo:

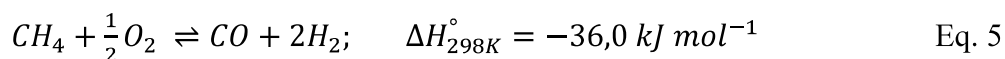
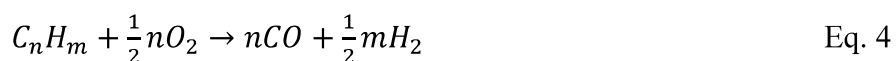
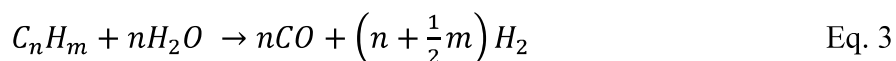


Como é possível observar, a reforma a vapor é um processo muito endotérmico. Essa operação ocorre em temperaturas entre 800 e 900 °C o que exige a utilização de uma fonte de calor externa. Normalmente a fonte de calor utilizada é proveniente da queima de combustíveis fósseis, o que faz com que o processo não seja sustentável. Além das condições de altas temperaturas serem necessárias, o uso de catalisadores ainda é necessário para acelerar a reação, devido à alta estabilidade do metano. Muitos desses catalisadores são a base de metais, que por terem um alto custo, são um gargalo para o processo (L. Garcia, 2015).

Outro olhar importante sobre a reforma a vapor é em relação à razão entre o vapor e a fonte de carbono, que influencia diretamente a conversão de metano. Por ser uma tecnologia bem madura, já se sabe quais são as condições ótimas para o processo. Para evitar a formação de coque em altas temperaturas (por volta de 800 °C) a razão entre o vapor e a fonte de carbono deve estar entre 2,5 e 3,0, com o vapor sempre em excesso. Avaliando o ponto de vista econômico, o custo da produção de hidrogênio via reforma a vapor do metano é de aproximadamente US\$ 2,08 por kg, aumentando para US\$ 2,27 com a captura e armazenamento de carbono (CCS) (Ersoz, 2008; Nikolaidis; Poullikkas, 2017).

3.3.1.2 Processo de Oxidação Parcial (POxP)

O processo de oxidação parcial (POxP) é uma alternativa mais barata quando comparada à reforma a vapor, pois não é necessário lidar com o vapor superaquecido. Nesse processo, o vapor d'água, o oxigênio (O₂), e diferentes hidrocarbonetos são convertidos em H₂ e CO, como mostrado nas Equações 3-5.

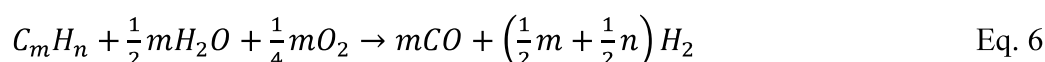


O POxP permite a utilização de matérias-primas mais pesadas, como resíduo de óleos e carvão, oferecendo uma ampla gama de possibilidades de utilização de matérias-primas. Apesar da necessidade de dessulfurização, devido à utilização de frações mais pesadas de petróleo, em termos econômicos o processo tem um preço bem competitivo (Germescheidt et al., 2021).

O processo de oxidação parcial é realizado em altas temperaturas e pressões elevadas, mas a compreensão dos mecanismos das reações ainda é um desafio. Além disso, catalisadores são necessários para melhorar o processo, tornando-o mais rápido e eficaz. Os catalisadores utilizados geralmente são constituídos de metais nobres como Rh, Pt, Pd, Ir, Ru, e metais não-nobres, como Ni e Co (Sengodan et al., 2018; Zhu; Flytzani-Stephanopoulos, 2001).

3.3.1.3 Reforma Autotérmica

A reforma autotérmica combina os processos de oxidação parcial e reforma a vapor em um único reator. Nesse sistema, a etapa de oxidação parcial gera a quantidade de calor necessária para o processo de reforma a vapor, tornando o procedimento termicamente neutro. A reação geral para um hidrocarboneto é apresentada na Equação 6 (Carapellucci; Giordano, 2020):

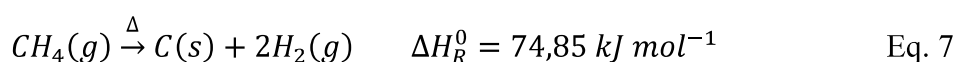


A vantagem desse processo se dá pela não utilização de uma fonte de calor externa, que é fornecida pela própria oxidação parcial e a facilidade de controle da razão de carbono e hidrogênio. Esse processo é comumente utilizado para produção de hidrogênio em pequena escala (Sepehri et al., 2018).

A escolha do catalisador é um desafio nesse processo, pois ele deve ser compatível com a reforma a vapor e com a oxidação parcial. Para combustíveis de menor peso molecular, os catalisadores à base de cobre são comumente utilizados. Já para os combustíveis de maior peso molecular, são utilizados catalisadores de metais nobres como Pt, Rh, Ru ou catalisadores de metais não-nobres suportados em céria condutora de íons (Brett et al., 2012).

3.3.1.4 Pirólise do Metano

Um processo alternativo de produção de hidrogênio é a pirólise do metano, também conhecida como decomposição do metano. Nesse processo, é aplicado um tratamento térmico ao metano, convertendo-o em H_2 e C sólido, sem a emissão de CO_2 . A reação é apresentada na Equação 7:



É necessário a utilização de fonte de calor para que se obtenha uma taxa de reação homogênea nesse processo. A desvantagem é a formação de coque, que pode desativar os catalisadores. Porém, a produção de carbono sólido, além de evitar a emissão de CO₂ para a atmosfera, pode ter algumas formas de uso posteriormente, como a utilização em pigmentos e pneus, o que diminui o custo de produção (Geissler et al., 2016; Parkinson et al., 2018).

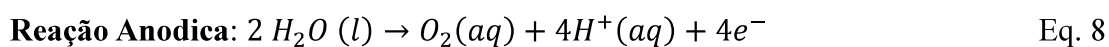
3.3.2 Geração de hidrogênio empregando fontes renováveis

Existem vários processos de produção de hidrogênio empregando-se fontes renováveis, que serão abordadas a seguir. Neste trabalho, a abordagem escolhida foi a fotocatalítica, devido à *expertise* do grupo LARHCO – IQ/UFRJ em desenvolvimentos de catalisadores.

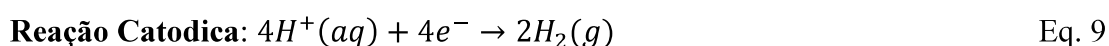
3.3.2.1 Eletrólise da Água

A eletrólise da água é uma alternativa limpa somente se a energia utilizada for proveniente de fontes renováveis. O seu custo é significativamente maior do que o hidrogênio produzido por métodos que utilizam fontes fósseis, porém há um esforço contínuo para que esse custo se torne competitivo ao longo dos anos, por ser um método promissor de produção de hidrogênio limpo e renovável.

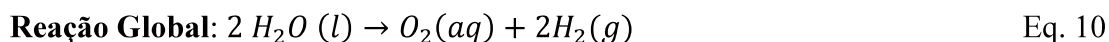
Esse processo envolve a passagem de corrente elétrica através de dois eletrodos, promovendo a hidrólise, e produzindo oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂). O processo geral é composto por duas reações: a reação de produção de oxigênio (OER, do inglês, *oxygen evolution reaction*) no ânodo – onde a reação de oxidação da água ocorre – e a produção de hidrogênio (HER, do inglês, *hydrogen evolution reaction*) no cátodo. As reações envolvidas são elencadas abaixo nas Equações 8-10 (Craig, M. J. et al., 2019; Mccrory et al., 2015; Pires; Formiga; Bonacin, 2019).



$$V_{\text{ânodo}} = 1,23 \text{ V}$$



$$V_{\text{catodo}} = 0,00 \text{ V}$$



$$V_{\text{global}} = 1,23 \text{ V}$$

Existem três tipos de células eletroquímicas: as células de eletrólise alcalina, as células de eletrólise de membrana de troca de prótons e as células de eletrólise de óxido sólido, como descrito a seguir.

- **Célula de Eletrólise Alcalina:** São amplamente utilizadas desde 1920, são estáveis e têm baixo custo, porém apresentam baixa densidade de corrente e alta voltagem celular, o que pode aumentar os custos de produção do hidrogênio.

- **Células de Eletrólise de Membrana de Troca de Prótons:** Desenvolvidas para superar as limitações das células de eletrólise alcalina, elas utilizam uma membrana polimérica sólida e operam com maior densidade de corrente e eficiência. No entanto, o uso de metais nobres como catalisadores aumenta o seu custo.

- **Células de Eletrólise de Óxido Sólido:** Utilizam cerâmicas condutoras de íons como eletrólitos e operam em altas temperaturas, oferecendo alta eficiência elétrica e a possibilidade de operar em modo reverso como células à combustível. Contudo, a degradação dos materiais em altas temperaturas é um desafio.

3.3.2.2 Termólise

A termólise, também chamada de clivagem termoquímica da água, é um processo no qual a água é aquecida a uma alta temperatura até se decompor em água e oxigênio. Apesar de simples, é necessário temperaturas de acima de 2500 °C, para que o $\Delta G > 0$ seja superado e permita a decomposição da água. A desvantagem deste processo é a alta quantidade de energia necessária para promover a quebra da água, que dificilmente é fornecida por energia sustentável.

3.3.2.3 Processamento de biomassa

Existem diversas formas de processamento de biomassa para a produção de hidrogênio, que são divididos em processos biológicos, ou seja, utilizam microrganismos, e os processos termoquímicos, que utilizam calor para a produção de hidrogênio.

Em relação aos processos termoquímicos, na gaseificação a biomassa é convertida em gás de síntese (mistura de H_2 e CO) por meio de altas temperaturas e agentes gasificantes (ar, oxigênio ou vapor). As vantagens deste processo são a eficiência relativamente alta e possibilidade de captura de carbono, e entre as desvantagens estão a necessidade de purificação do gás produzido. Já na pirólise, é feita a decomposição térmica da biomassa, na ausência de oxigênio, que gera além de hidrogênio, bio-óleo e carvão, tendo como limitação um rendimento menor do que na gaseificação.

Em relação aos processos biológicos, na fermentação no escuro os microrganismos são responsáveis por decompor a matéria-orgânica e produzir H_2 sob condições anaeróbicas. Este processo é sustentável e de baixa energia, podendo ser combinado com a digestão anaeróbica para a produção de biogás, sendo o grande gargalo a baixa conversão da biomassa em hidrogênio. A bio-fotólise é o processo em que os microrganismos fotossintéticos (algas e bactérias) utilizam a luz solar para quebrar a molécula de água e produzir hidrogênio, tendo problemas de eficiência e escalabilidade. Na foto-fermentação, as bactérias anaeróbicas decompõem matéria orgânica na ausência de luz, produzindo hidrogênio e outros produtos, podendo-se utilizar diversas matérias-primas.

3.4 CÓDIGOS DE CORES DO HIDROGÊNIO

O hidrogênio pode ser classificado em cores de acordo com três parâmetros: a emissão de CO_2 , o impacto ambiental em relação à produção de hidrogênio, e o nível de geração sustentável do hidrogênio. As cores ajudam na classificação e identificação rápida do tipo de hidrogênio que está sendo comercializado, tanto para o fornecedor quanto para o consumidor (Germescheidt et al., 2021).

O código de cores beneficia o debate em relação ao hidrogênio, pois a rotulagem do hidrogênio simplifica a categorização de uma ampla gama de caminhos tecnológicos disponíveis para a sua produção. Além disso, ajuda a identificar o grau de emissão de CO_2 de

uma determinada tecnologia, pois sabemos, por exemplo, que a cor verde representa a tecnologia com menor emissão de hidrogênio e preta a tecnologia com maior emissão. As informações sobre as cores bem definidas é relevante para a economia do hidrogênio como um todo, seja na indústria, padronizando as cores em relação ao processo tecnológico, como para o marketing em relação ao hidrogênio como uma alternativa em relação aos combustíveis fósseis (Ocenic; Tançau, 2023).

Tabela 2 – Código de cores do hidrogênio. Comparação completa entre os processos de acordo com a emissão de CO₂, impacto ambiental, e nível de pureza do H₂ produzido.

	Cor	Processo de produção	Emissão de CO ₂	Impacto Ambiental	Nível de geração sustentável do Hidrogênio
Combustíveis Fósseis	H ₂	Carvão -> H ₂ ; Processo de gaseificação, Gás de Síntese, T = 700°C. CO ₂ emitido diretamente.			
	H ₂	Gás Natural (CH ₄) -> H ₂ ; Reforma a Vapor. Processo mais comum.			
	H ₂	Gás Natural (CH ₄) -> H ₂ ; Reforma a Vapor com captura e estocagem de CO ₂			
	H ₂	Gás Natural (CH ₄) -> H ₂ ; Pirólise do metano com produção de carbono sólido			
Eletrólise	H ₂	Produção de H ₂ a partir da eletrólise da água utilizando energia nuclear			
	H ₂	Produção de H ₂ a partir da eletrólise da água a partir de misturas de fontes (Fóssil e Renovável)			
	H ₂	Produção de H ₂ a partir da eletrólise da água utilizando fontes de energia renováveis			
Outras Fontes	H ₂	H ₂ produzido de lixo, plástico ou biomassa			
	H ₂	Ocorrência natural, rara na terra. H ₂ encontrado em clatratos ou na atmosfera (1 ppm)			

	H₂	Quebra da água por processo termoquímico produzida por energia solar concentrada			
--	----------------------	--	--	--	--

Legenda		Alto
		Médio
		Baixo

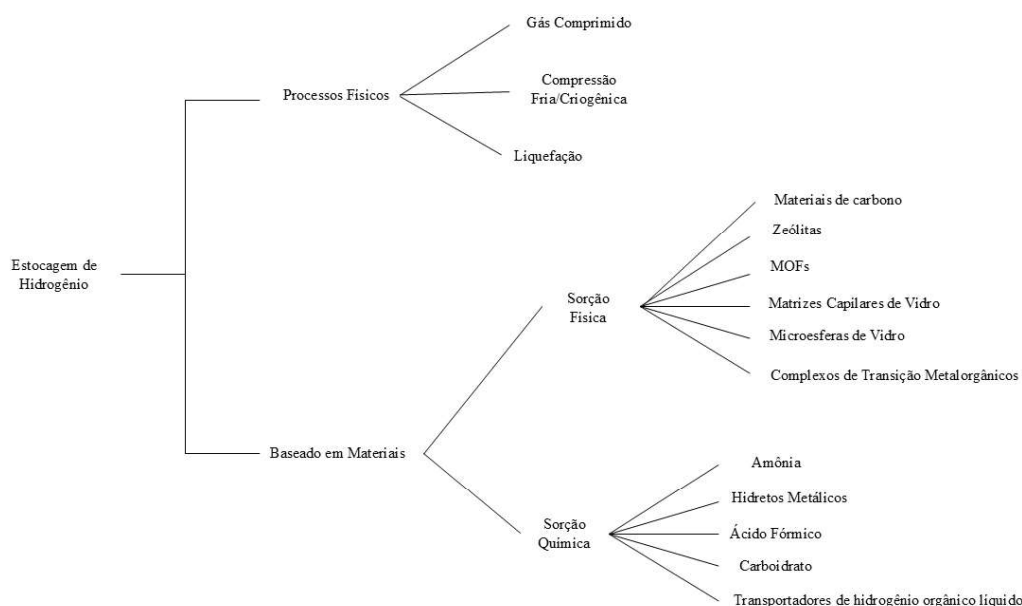
Fonte: Adaptado de *Hydrogen environmental benefits depend on the way of production: an overview of the main processes production and challenges by 2050*.

3.5 ESTOCAGEM DE HIDROGÊNIO

Dada a intermitência das fontes de energia renováveis, a estocagem de hidrogênio se torna importante dentro da transição energética, principalmente quando falamos de produção de hidrogênio em larga escala. O tipo de estocagem vai variar de acordo com o propósito do hidrogênio e se a aplicação é móvel ou estacionária. (Kovač; Paranos; Marciuš, 2021). Na Figura 6 podemos ver os diversos métodos de estocagem de hidrogênio.

Por ser um gás muito leve, a estocagem de hidrogênio é um desafio e possivelmente um gargalo em relação à economia de hidrogênio em larga escala, a qual se espera poder utilizar o hidrogênio tanto de modo estacionário quanto de maneira móvel. A estocagem tem um papel fundamental, intimamente ligada à segurança, ao custo do hidrogênio, à aceitação do público consumidor, e, conseqüentemente, na transição energética. Dentre os vários métodos utilizados, os principais são: compressão, liquefação, compressão criogênica, adsorção física, hidretos metálicos, hidretos orgânicos líquidos (Usman, 2022).

Figura 6 – Métodos de estocagem de Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de *Hydrogen in energy transition: a review* (Kovač; Paranos; Marciuš, 2021).

3.6 FOTOCATÁLISE PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

Dentre os diversos processos de produção de hidrogênio por fontes renováveis, uma das abordagens é através da fotocatálise. Nesta seção, serão apresentados os conceitos fundamentais para a compreensão da fotocatálise e o seu uso na produção de hidrogênio verde.

3.6.1 Estrutura de bandas e semicondutores

A compreensão dos semicondutores e das estruturas de bandas é essencial para o entendimento do mecanismo da fotocatálise, pois são os semicondutores os responsáveis por promover a clivagem da água para a formação de hidrogênio verde.

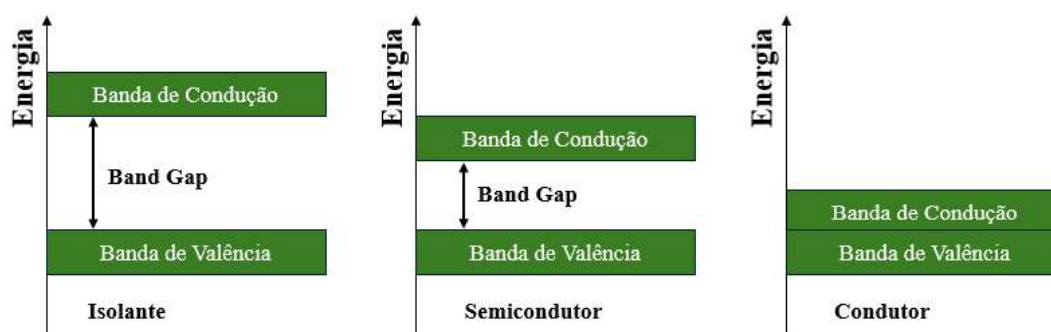
A condução de eletricidade dos materiais pode ser explicada em termos de orbitais moleculares que se espalham pelo sólido. Quando n orbitais atômicos se combinam em uma molécula, eles formam n orbitais moleculares. Como o número de átomos nos sólidos é muito grande, o número de orbitais e níveis de energia estreitamente espaçados também é muito grande. O resultado é uma banda de orbitais de energia semelhante, em vez dos níveis de energia independente das moléculas pequenas (Atkins, P.; Jones, L., 2006).

Essas bandas contém os elétrons dos átomos, onde a banda de maior energia contendo os elétrons se chama **banda de valência (BV)** e a próxima banda superior, vazia, chama-se **banda de condução (BC)**. Entre as bandas de valência e condução, designado *bandgap*, existem estados eletrônicos proibidos, decorrentes da interferência destrutiva entre as funções de onda eletrônicas (Centurion, 2023).

A classificação dos materiais em relação à sua condutividade elétrica se dá pela magnitude do *bandgap*. Um material **condutor** é aquele que possui a banda de valência parcialmente preenchida, e a distinção entre as bandas é mal definida, permitindo a que os elétrons sejam promovidos para níveis mais elevados com pouca energia, conduzindo eletricidade. Além disso, a condutividade elétrica desses materiais diminui com o aumento da temperatura. Já os materiais **isolantes**, são aqueles que apresentam bandas de valência preenchidas e um *bandgap* muito grande, impedindo a condução de eletricidade.

Alguns materiais, chamados de **semicondutores**, têm as bandas de valência completamente preenchidas ou completamente vazias, mas diferem dos isolantes por terem um *bandgap* pequeno (aproximadamente 3 eV ou menos). Quando são submetidos a temperaturas mais altas ou à irradiação luminosa, um dos seus elétrons presentes na banda de valência é promovido à banda de condução, permitindo a passagem de eletricidade, tornando o material um condutor (Miessler, G.; Fischer, P.; Tarr, D., 2014). A Figura 7 representa a estrutura dos três tipos de materiais.

Figura 7 – Estrutura de bandas eletrônicas entre diferentes tipos de materiais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O número de elétrons capazes de saltar entre a banda de valência e a banda de condução vai depender da temperatura e diferença de energia entre as bandas (característico do material). Os níveis de Fermi correspondem à energia na qual o elétron é igualmente suscetível de estar em cada um dos níveis, e nos semicondutores, estes níveis estão localizados entre as bandas de valência e de condução (Atkins, P.; Paula, J., 2014).

Os semicondutores têm importantes aplicações tecnológicas, como em diodos de LED, células fotovoltaicas, por exemplo, mas também vêm sendo estudados na fotocatalise, desde 1972 por Fujishima e Honda na clivagem da água utilizando o TiO_2 (Miessler, G.; Fischer, P.; Tarr, D., 2014).

3.6.2 Aspectos gerais da fotocatalise

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a definição de fotocatalise é “A alteração na velocidade de uma reação química ou no seu início sob a ação da radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância – o fotocatalisador – que absorve luz e está envolvida na transformação química dos parceiros da reação” (Braslavsky, 2007).

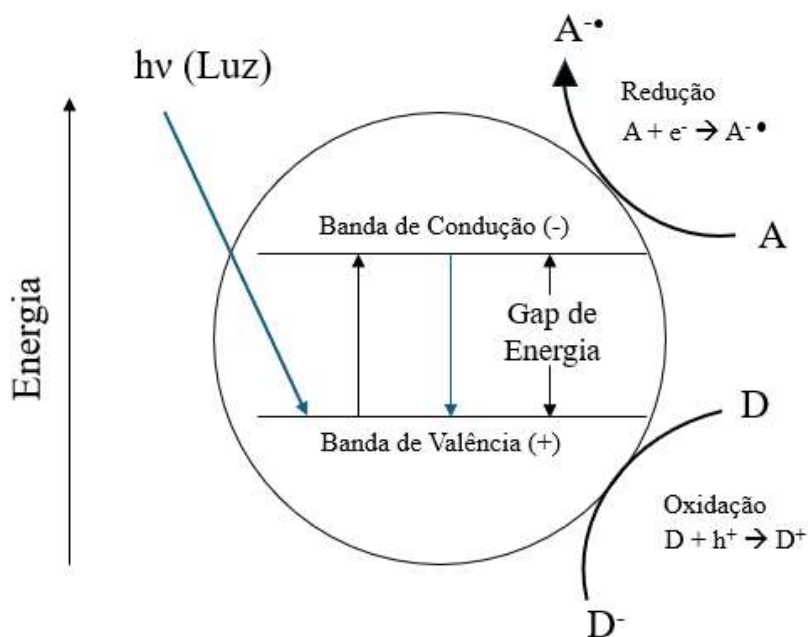
Assim, o princípio da fotocatalise se baseia na ativação de um material particulado semicondutor pela ação de uma radiação em um comprimento de onda apropriado. Então, quando um semicondutor é irradiado por luz em um comprimento de onda apropriado, o elétron é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando um buraco positivo na banda de valência. O elétron excitado na banda de condução promove a redução de alguns compostos, enquanto as vacâncias formadas provêm a oxidação. (Ameta, R; Ameta, S. C., 2017). A Figura 8 mostra as etapas do processo de fotocatalise enquanto a Figura 9 ilustra o mecanismo correspondente.

Figura 8 – Etapas do processo de Fotocatalise.



Fonte: Adaptado de *Production of Green Hydrogen through Photocatalysis* (KUMAR et al., 2024).

Figura 9 – Mecanismo da fotocatalise.



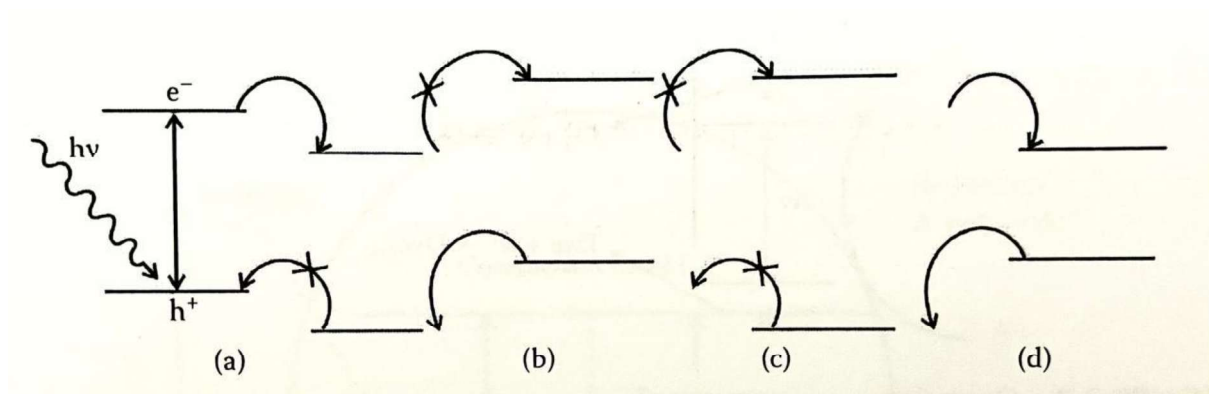
Fonte: Adaptado de *Photocatalysis Principles and Applications* (Ameta, R; Ameta, S. C., 2017).

São quatro as possibilidades de combinação entre o semicondutor e o substrato, dependendo das posições relativas das bandas e os níveis redox:

1. Se o nível redox do substrato for menor do que a banda de condução do semicondutor, então a redução do substrato ocorre.
2. Se o nível redox do substrato for maior do que a banda de valência do semicondutor, então a oxidação do substrato ocorre.
3. Se o nível redox do substrato é maior do que a banda de condução e menor do que a banda de valência do semicondutor, então nem a oxidação ou redução podem ocorrer.
4. Se o nível redox do substrato é menor do que a banda de condução e maior do que a banda de valência, então tanto a oxidação quanto a redução ocorrem.

As quatro possibilidades são exemplificadas na Figura 10.

Figura 10 – Quatro possibilidades de transferências elétron-buraco: (a) redução, (b) oxidação; (c) não ocorre a reação, (d) reação redox.



Fonte: *Photocatalysis Principles and Applications*, p.12. (Ameta, R; Ameta, S. C., 2017).

3.6.3 Clivagem da água

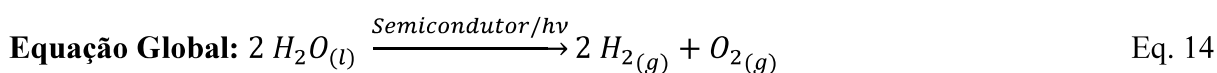
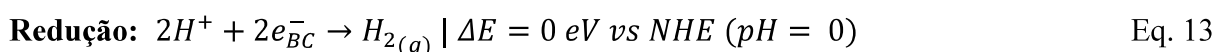
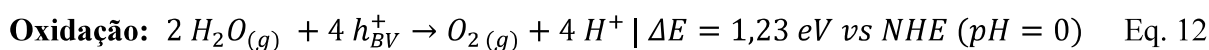
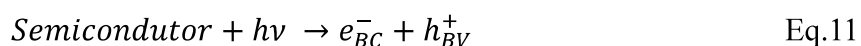
Com um potencial energético de 1000 W/m^2 , a energia solar que incide sobre a superfície da terra supera todas as necessidades energéticas da humanidade. Por isso, em uma tentativa de mimetizar a fotossíntese, a energia solar pode ser utilizada para converter água em H_2 e O_2 . Esse processo, chamado de clivagem da água, é um processo não espontâneo e altamente endotérmico com $\Delta G = +237 \text{ kJ/mol}$ ($1,3 \text{ eV/e}$, $\lambda_{\text{min}} = 1100 \text{ nm}$) (Osterloh, 2008).

Para que a reação de clivagem da água ocorra, alguns requisitos são necessários (Ameta, R; Ameta, S. C., 2017):

- 1) O semicondutor deve ter um *bandgap* mínimo de $1,23 \text{ eV}$, correspondendo à irradiação de luz em comprimento de onda de 1008 nm , para que o processo ocorra em $\text{pH} = 0$.
- 2) Esse processo é iniciado pela absorção de energia do fóton pelo semicondutor com um *bandgap* igual ou maior do que o *gap* de energia.
- 3) O elétron é promovido da BV do fotocatalisador para a BC e, como resultado, é gerado o par elétron (e^-_{BC}) - buraco (h^+_{BV}).
- 4) Enquanto são produzidas, os condutores de carga podem recombinar (consequência da perda de energia por calor ou emissão de fótons), ou iniciar reações de transferência de elétron na superfície do semicondutor (oxidação e/ou redução).

- 5) As reações de oxidação e redução da água ocorrerão caso a banda de condução apresente um potencial mais negativo que 0 eV vs NHE (Eletrodo Normal de Hidrogênio, em inglês) (pH = 0) e a banda de valência um potencial mais positivo do que 1,23 eV vs NHE, respectivamente.

As reações do processo de clivagem da água são mostradas abaixo nas Equações 11-14:



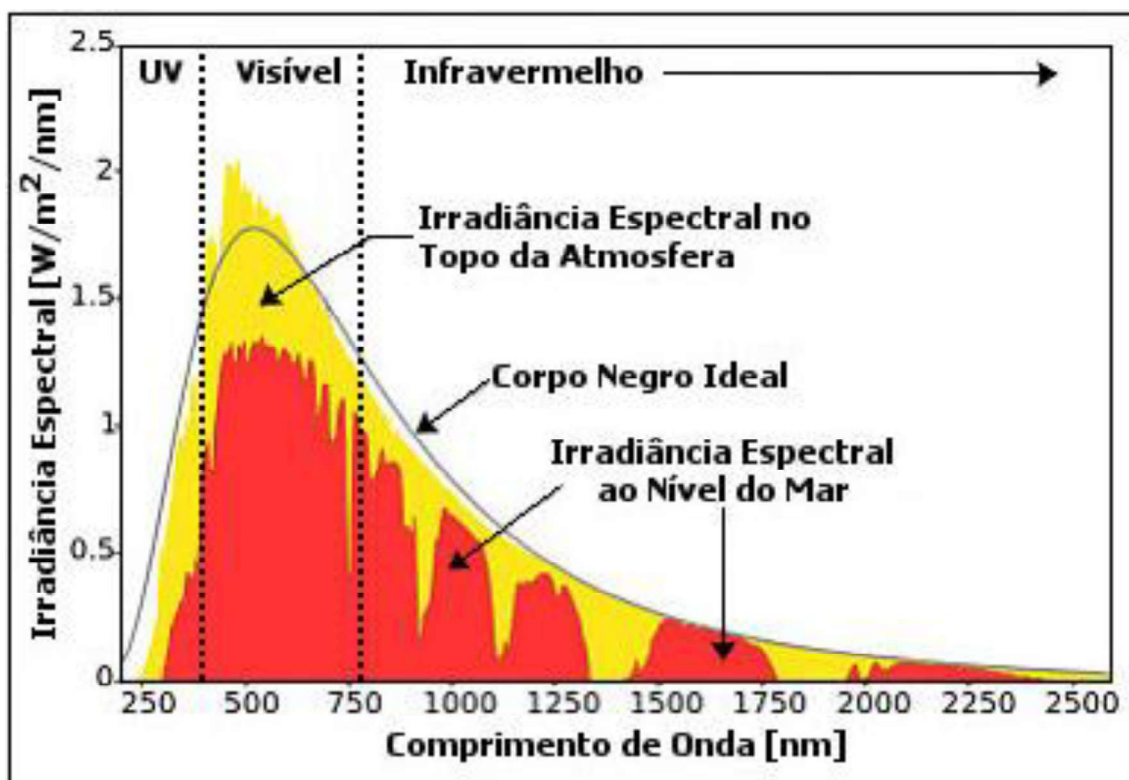
A reação de fotocatalise é iniciada pela absorção de fótons, o que gera inúmeros pares elétron-buraco. Esses pares migram para a superfície do catalisador e reagem com os sítios ativos da sua superfície. Finalmente, os elétrons foto-gerados promovem a redução formando hidrogênio, e as vacâncias promovem a oxidação, gerando oxigênio (Jafari et al., 2016). Cada uma das etapas envolvidas no processo de clivagem da água tem um papel fundamental na determinação da eficiência total da produção de hidrogênio. A captura de luz, separação das cargas, transporte das cargas, utilização das cargas e capacidade de adsorção são etapas que influenciam diretamente na eficiência quântica (Tentu; Basu, 2017).

Existem quatro tipos de abordagem para o processo de clivagem da água: o termoquímico, o fotobiológico, fotocatalítico e o eletrolítico (abordado anteriormente). Dentre esses, o fotocatalítico se destaca por suas vantagens quando comparado aos outros, pois tem um custo mais baixo, maior eficiência, maior capacidade de separação do hidrogênio e oxigênio, e o tamanho flexível do reator, sendo apropriado para o uso em pequena escala. Um grande desafio é que a maioria dos catalisadores absorve luz na região do luz ultravioleta, o que corresponde a somente 7% do total da energia solar, como mostrado na Figura 11. Assim, os

fotocatalisadores que trabalham na faixa do visível são amplamente desejáveis, já que a luz visível corresponde a 43% da luz solar (Jafari et al., 2016).

A maioria dos fotocatalisadores compostos por óxidos metálicos capazes de promover o processo de clivagem da água consistem em cátions metálicos com configurações eletrônicas d^0 (Ti^{+4} , Zr^{+4} , Nb^{+5} , Ta^{+5} , V^{+5} , W^{+6} e Ce^{+4}) ou d^{10} (Zn^{+2} , In^{+3} , Ga^{+3} , Sn^{+4} e Sb^{+5}). Em fotocatalisadores de óxido metálicos com configuração d^0 e d^{10} , as bandas de condução são constituídas pelos orbitais d e sp dos cátions metálicos, enquanto as bandas de valência são compostas pelos orbitais 2p do oxigênio. Embora exista uma grande variedade de óxidos metálicos, com diferentes estruturas cristalinas e eletrônicas, acredita-se que os principais fatores que afetam a atividade fotocatalítica no processo de clivagem da água seja a simetria desse óxido metálico e as estruturas das bandas de valência e de condução (Wang; Domen, 2020).

Figura 11 – Espectro da radiação solar na terra.



3.6.4 Estratégias para aprimorar as atividades fotocatalíticas dos semicondutores

São muitos os desafios de se obter um processo fotocatalítico eficiente para a produção de hidrogênio verde. Porém existem algumas maneiras de se aprimorar as atividades fotocatalíticas dos semicondutores, tais como a dopagem e a utilização de co-catalisadores.

3.6.4.1 Dopagem

A dopagem consiste na adição de uma quantidade muito pequena, chamada de impureza, de uma substância em um semicondutor muito puro (um átomo do dopante para $1,0 \times 10^4$ a $1,0 \times 10^8$ átomos). Essa técnica é uma importante estratégia na engenharia do *bandgap*, visto que ela muda algumas propriedades importantes do semicondutor, melhorando a sua atividade fotocatalítica. As principais propriedades afetadas pela dopagem são (Ameta, R; Ameta, S. C., 2017):

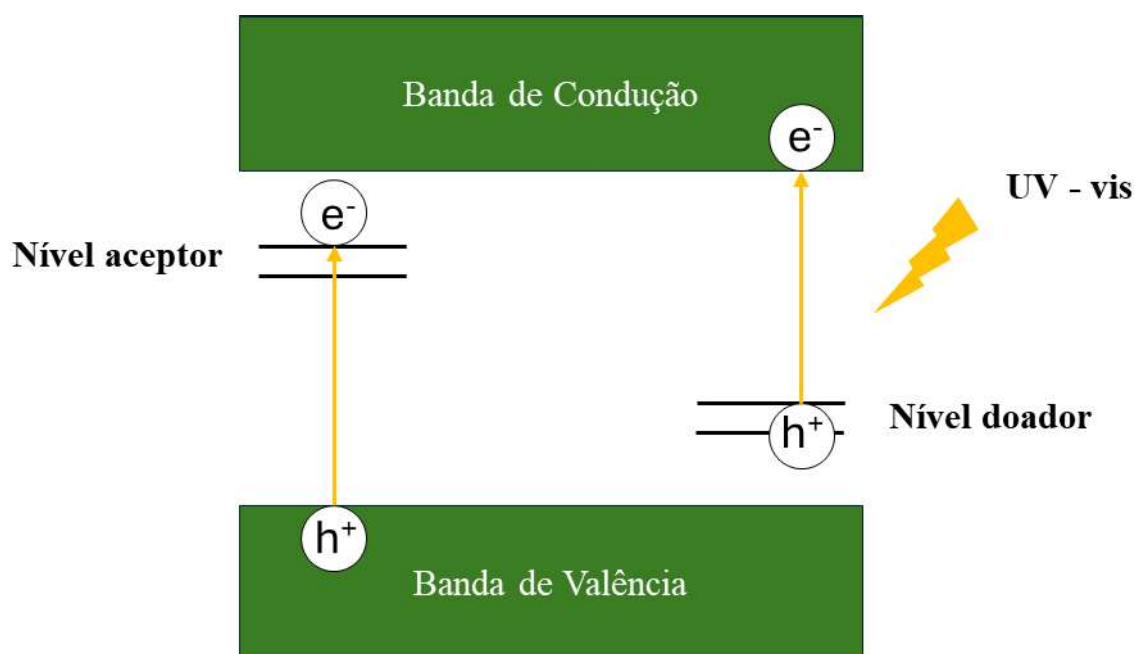
- Diminuição do *bandgap*;
- Adição do nível de energia do dopante no *bandgap* do semicondutor;
- Formação de vacâncias de oxigênio;
- Mudanças nas propriedades ópticas;
- Mudanças na cristalinidade do semicondutor;
- Morfologia, área de superfície, porosidade e molhabilidade;
- Restrição da mudança de estrutura do fotocatalisador.

A técnica de dopagem pode ser feita com a utilização de diversos metais, como a platina (Soundarya, T.L. et al., 2023), cálcio (Akpan; Hameed, 2011), ferro (Khalili et al., 2022) por exemplo, e com não-metais, como o nitrogênio (Wang et al., 2016), enxofre (Randeniya; Murphy; Plumb, 2008), carbono (Park et al., 2009), cada um adicionando níveis diferentes de energia ao fotocatalisador e deslocando o *bandgap* para regiões diferentes.

A adição desses elementos permite a criação de novos níveis de energia no *bandgap* do fotocatalisador, ou abaixo da banda de condução, ou acima da banda de valência, diminuindo então o *bandgap*. A formação desses novos níveis de energia, e a consequente diminuição do *bandgap*, fazem com que menos energia ($h\nu$) seja necessária para a excitação do elétron que está na banda de valência para a banda de condução. Esse processo melhora ainda o aprisionamento dos elétrons e evita a recombinação do par elétron-buraco durante a irradiação (Ameta, R; Ameta, S. C., 2017; Li et al., 2015).

Se o material adicionado tiver mais elétrons no nível de valência do que o material de origem, o resultado será a formação de um **semicondutor do tipo n**. Nesse caso, os elétrons têm energia um pouco menores do que a banda de condução do semicondutor. Por outro lado, quando o material adicionado tem menos elétrons de valência do que o hospedeiro, ele adiciona cavidades positivas ao semicondutor, formando um **semicondutor do tipo p**. Nesse caso, o elétrons é adicionado a energias um pouco acima da banda de valência do semicondutor, criando também vacâncias (Miessler, G.; Fischer, P.; Tarr, D., 2014, p. 230). O processo pode ser visualizado na Figura 12.

Figura 12 - Semicondutor com dopante.



Fonte: Adaptado de *Particulate Photocatalysts for Light-Driven Quebra da molécula de água: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies* (Wang; Domen, 2020).

Algumas desvantagens surgem da utilização de dopantes metálicos. As principais delas são a toxicidade e o custo elevado. Além disso, os metais podem reduzir a eficiência fotocatalítica devido às vacâncias de cátions metálicos, que podem atuar como sítios de armadilhas de elétrons, induzindo assim a recombinação (Au-Pree et al., 2021). Outro fator é que apesar de metais nobres apresentarem resistência à corrosão, eles possuem uma

instabilidade térmica elevada (Nasirian et al., 2018). O uso de dopantes não-metálicos traz as mesmas vantagens dos metais, sendo, porém, mais baratos.

A dopagem pode ser intersticial ou substitutiva. A dopagem intersticial, consiste na fixação do elemento não-metálico na superfície do fotocatalisador por forças interativas, como interação dipolo-dipolo, forças de van der Waals, forças de London e interações eletrostáticas. Nesse caso, os átomos devem ser muito menores do que os átomos da matriz do semicondutor, para que se encaixem no espaço entre os átomos. Já a dopagem substitutiva, os átomos de oxigênio são substituídos pelo átomo dopante, ocorrendo quando os tamanhos dos átomos são muito parecidos (Nasirian et al., 2018).

3.6.4.2 Utilização de co-catalisadores

A utilização de co-catalisadores é uma estratégia eficaz para aprimorar a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores, sobretudo na separação de cargas e na mitigação das velocidades lentas de reação na superfície do material. Esses co-catalisadores podem ser incorporados por diferentes métodos, como impregnação, foto-deposição, adsorção eletrostática e tratamento térmico a baixa temperatura, sendo que cada técnica impacta diretamente a eficiência catalítica (Tian et al., 2023).

Os co-catalisadores desempenham um papel fundamental na melhoria da transferência e separação dos portadores de cargas, na redução do sobrepotencial das reações de superfície e no fornecimento de sítios ativos para as reações. Além disso, auxiliam na inibição de reações reversas e na prevenção da foto-corrosão, contribuindo para a estabilidade do sistema. Dentre os materiais utilizados como co-catalisadores, destacam-se metais nobres, como Pt, Pd, Rh, Au e Ag, e metais não nobres, como Ni, Cu e Co (Ramírez-Ortega et al., 2024; Shinde et al., 2018).

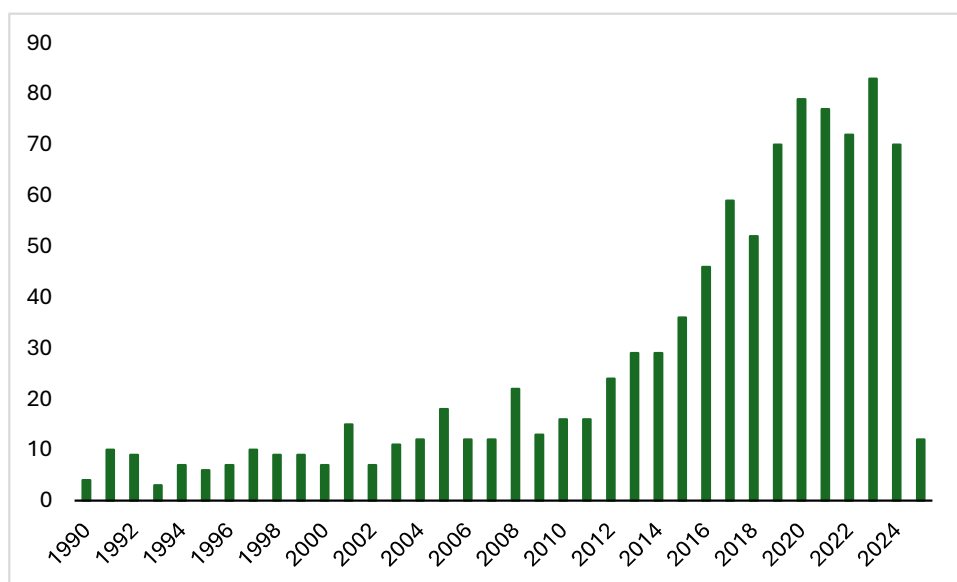
3.7 ÓXIDO DE NIÓBIO COMO SEMICONDUTOR

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor que vem se destacando muito por suas propriedades estruturais e fotocatalíticas, tornando-se um material promissor para diversas aplicações tecnológicas, especialmente a fotocatalise. O Brasil, detentor de mais de 90% das reservas mundiais de nióbio, desempenha um papel crucial na produção e exportação deste material, essencial para indústrias de alta tecnologia (Lopes et al., 2014). A Figura 13 mostra o número de publicações por ano com o termo “niobium pentoxide” na base de dados Web of

Science. É possível observar que o estudo e pesquisa sobre esse semicondutor está em constante crescimento, mostrando interesse no assunto pela comunidade científica.

O Nb_2O_5 tem um *bandgap* variando de 3,1 a 4,0 eV, o que o faz ser comparado com a titânia (TiO_2), o semicondutor mais utilizado para fotocatalise (Topare et al., 2022). Além disso, o pentóxido de nióbio exibe forte acidez, comparável a 70% do ácido sulfúrico, apresentando sítios ácidos de Lewis e Brønsted, resistência a corrosão, geometria bem definida, força dielétrica, baixa toxicidade, abundância e alta estabilidade térmica (Gómez; Rodríguez-Páez, 2019a; Kulkarni et al., 2018). Ele é utilizado em aplicações como detecção de gases, baterias íon-lítio, células solares e catálise, supercapacitores (Kulkarni et al., 2017).

Figura 13 – Número de publicações disponíveis na base de dados Web of Science procurando pelo termo “Niobium pentoxide” em 11 de fevereiro de 2025.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diversos métodos de síntese, como sol-gel, precursores poliméricos, co-precipitação e hidrotérmico, são utilizados para obtenção de nanopartículas de Nb_2O_5 com propriedades específicas, como alta área superficial e morfologia controlada. Apesar de suas propriedades promissoras, o Nb_2O_5 possui um amplo intervalo de *bandgap*, restringindo sua absorção óptica à região do ultravioleta. Essa limitação reduz sua eficiência fotocatalítica devido às altas taxas de recombinação dos portadores de carga. Para aprimorar a sua atividade fotocatalítica, a literatura sugere diversas estratégias, como por exemplo a dopagem com carbono, nitrogênio e enxofre. Essa abordagem tem se mostrado muito eficaz na ampliação da resposta do Nb_2O_5 à

luz visível, melhorando seu desempenho fotocatalítico (Ding Et Al., 2018a; Gómez; Rodríguez-Páez, 2019b; Kulkarni et al., 2017).

Kulkarni e seus colaboradores, por exemplo, prepararam *in situ* nanoplacas ortorrômbricas de óxido de nióbio V dopadas com nitrogênio/grafeno reduzido e avaliaram a sua propriedade fotocatalítica na produção de hidrogênio por fotocátalise a partir da clivagem da água e de H₂S (Kulkarni et al., 2017). Eles sintetizaram as nanoplacas por método químico, utilizando ureia como fonte de nitrogênio. Os autores obtiveram uma estrutura cristalina ortorrômbrica, com cristais com tamanho de 35 nm, confirmando a presença de nitrogênio na estrutura, através de técnicas de caracterização como DRX, XPS. Essa estrutura conseguiu aumentar a absorção na região do visível e diminuir o *bandgap* do Nb₂O₅ para 2,2 eV, atingindo uma produção de hidrogênio de 537 mmol/h, a partir de água e 1385 mmol/h a partir de H₂S, sob luz solar.

Ding e seus colaboradores sintetizaram o Nb₂O₅ mesoporoso dopado com carbono em uma síntese solvotérmica com posterior calcinação (Ding et al., 2018a). Utilizando como fonte de carbono a própria solução de etanol anidro e ácido acético, obtendo um fotocatalisador com 345 m²/g de área superficial. Com a dopagem, o fotocatalisador teve o seu valor *bandgap* diminuído, melhorando a sua resposta à luz visível, atingindo uma produção de hidrogênio de 39,10 μmol g⁻¹ h⁻¹, e degradando completamente a rodamina B após 30 minutos em irradiação com a luz visível.

Pai e Fang estudaram o Nb₂O₅ poroso com a adição de CuO, NiO e Pt como co-catalisadores na produção de hidrogênio sob luz branca de 300W, por fotocátalise (Pai; Fang, 2013). O processo de adição da platina foi a redução da suspensão de metanol, ácido cloroplátinico hexa hidratado e o pó de óxido de nióbio V com boro hidreto de sódio, formando o Pt/Nb₂O₅. Já os co-catalisadores CuO e NiO foram adicionados por síntese ultrassônica em solução de etanol com posterior aquecimento a 70°C em vácuo para secar e produzir o CuO/Nb₂O₅ e NiO/Nb₂O₅. As estruturas foram caracterizadas por DRX e testadas na produção de hidrogênio, obtendo para o CuO/Nb₂O₅ uma produção de 1405 μmol h⁻¹g⁻¹, tendo uma decréscimo de produção com a adição do NiO e Pt.

3.8 DEGRADAÇÃO DE RODAMINA 6G

A fotodegradação é um processo crucial para a eliminação de corantes presentes em efluentes industriais, especialmente na indústria têxtil. Esses corantes, quando liberados no meio ambiente, podem causar sérios danos aos organismos aquáticos e representar riscos carcinogênicos para a saúde humana. Os métodos convencionais de degradação (físicos e biológicos) muitas vezes não são suficientes para degradar esses corantes completamente, por isso a fotodegradação se torna uma abordagem promissora, podendo degradar completamente as moléculas de corantes (Khan et al., 2024b).

A Rodamina 6G (R6G) é um corante sintético altamente fluorescente e amplamente utilizado como agente de coloração para impressão, para meios de ganho de laser (amplificação de luz em lasers), entre diversas outras aplicações. A Rodamina 6G é derivada do corante sintético xanteno que, além de apresentar ação corrosiva, é carcinogênico para humanos e tóxica para outros organismos, o que é intensificado quando o tratamento de resíduos não é realizado corretamente antes de serem liberados no meio ambiente. Os testes realizados com a R6G mostraram que ela causa danos severos às células ganglionares das retinas de ratos e são geneticamente ativos em células bacterianas e de mamíferos (Yudasari et al., 2021).

Dessa maneira, a fim de fazer um tratamento adequado à Rodamina 6G, a fotocatalise se torna uma abordagem promissora, pois é uma alternativa que não deixa resíduos, quando comparada com outras técnicas (Khan et al., 2024a). Trabalhos na literatura mostram alguns catalisadores sendo utilizados eficientemente como agentes da degradação na fotocatalise como, por exemplo, o TiO_2 (Carreon et al., 2011; Pino et al., 2020). O pentóxido de nióbio também tem sido utilizado na degradação de corantes, porém os trabalhos ainda são escassos (Ücker et al., 2021).

Ücker e seus colaboradores, por exemplo, estudaram a degradação fotocatalítica da rodamina B usando o óxido de nióbio V sintetizado através de um método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os precursores de nióbio utilizados foram o oxalato de nióbio amoniacal (P1) e o cloreto de nióbio (P2), e o processo de fotodegradação foi realizado com iluminação UVC (254 nm). Com a Rodamina B em concentração de 1×10^{-5} M, e 50 mg de Nb_2O_5 , os pesquisadores atingiram uma degradação de 92,87% para P1 e 98,99% para P2 em 60 minutos, mostrando o alto potencial de degradação em luz ultravioleta.

Topare e colaboradores estudaram a degradação da Rodamina B com Nb_2O_5 sob a irradiação de luz visível (Topare et al., 2022). O estudo foi feito com condições ideais para a

máxima degradação de Rodamina B: concentração de rodamina de 10 mg L^{-1} , de catalisador de 1 mg L^{-1} e pH de 11. O processo de degradação foi realizado com a adição de uma quantidade fixa de Nb_2O_5 a uma solução de 250 mL de rodamina e a sua agitação sob irradiação de luz visível com a porcentagem de rendimento de degradação calculada comparando as concentrações inicial e final de rodamina e o pH da solução, tendo sido observada uma eficiência de degradação elevada em todos os experimentos, mantida com o reuso do catalisador por três vezes consecutivas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os métodos de síntese dos fotocatalisadores avaliados, os reagentes utilizados, e técnicas de avaliação físicas e químicas empregadas. Todos os reagentes empregados neste trabalho possuem grau analítico. Os catalisadores dopados com carbono foram sintetizados utilizando o método de maceração com tratamento térmico e a síntese hidrotérmica. Posteriormente decorados com platina pelo método fotoquímico.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes empregados na síntese dos fotocatalisadores a base de nióbio foram o Nb_2O_5 grau óptico, e o sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), ambos fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, Brasil). As fontes de carbono utilizadas na síntese dos fotocatalisadores dopados com carbono, foram o alginato de sódio puríssimo Sigma-Aldrich ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$), o bagaço de cana-de-açúcar moído em moinho de facas, fornecido pelo laboratório Bioetanol (IQ/COPPE-UFRJ), e a sacarose (Vetec 99%). Rodamina 6G (Sigma-Aldrich 95%) foi o corante utilizado nos testes de degradação fotocatalítica. Nas reações de geração de hidrogênio empregou-se EDTA dissódico (Isofar) ou Na_2SO_4 anidro (Vetec) como agentes de sacrifício. O álcool etílico (Isofar 95%) foi utilizado para a dispersão do catalisador. O álcool metílico (Vetec) e ácido cloroplático (Sigma-Aldrich 37,5%) para a decoração com platina. Os suportes dos fotocatalisadores utilizados foram a malha de carbono 200 (0,10 x 1,30M) obtida pela JER – Produtos e Materiais para Laboratório Ltda e o tecido de bagaço de cana-de-açúcar recoberto com PANI foi produzido e cedido pelo Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras.

4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES À BASE DE NIÓBIO DOPADOS COM CARBONO

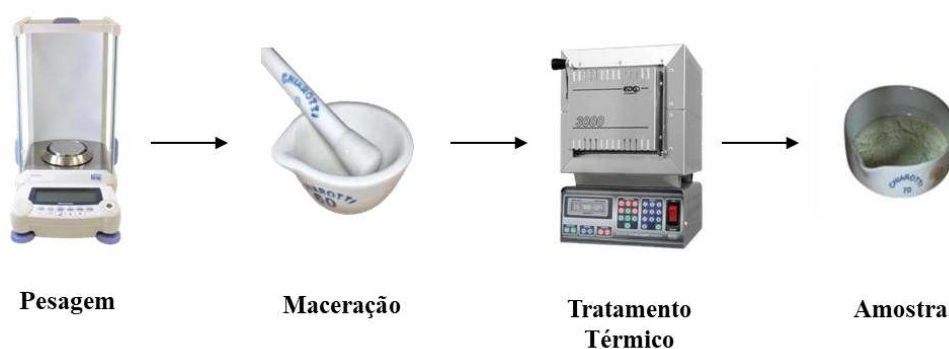
A síntese dos fotocatalisadores, Nb_2O_5 dopado com carbono, utilizando como fonte o alginato de sódio e o bagaço da cana-de-açúcar foi feita através da maceração e incorporação dos reagentes, com tratamento térmico posterior. O precursor de nióbio e fontes de carbono foram previamente pesados de acordo com as proporções estabelecidas (massa de precursor de nióbio em relação a massa da fonte de carbono) na balança (Shimadzu AUW220). Após a

pesagem, foram adicionados a um gral de porcelana e macerados por dez minutos ininterruptos, tempo suficiente para que a incorporação e homogeneização da amostra fosse concluída. O tratamento térmico na mufla (EDG F-3000 10P) foi feito em diferentes temperaturas (300, 400 e 600 °C), tempos (4, 6, 12, 24 h) e proporção entre o precursor de nióbio e as fontes de carbono (40%, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8), até se obter a melhor condição de síntese (Nawawi; Nawi, 2014). A síntese é esquematizada na Figura 14 e na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Tabela de esquematização da síntese dos catalisadores dopados com nióbio.

Materiais		Condições de Preparo		
Precursores de Nióbio	Fontes de Carbono	Proporção entre o precursor de nióbio e a fonte de carbono (massa/massa)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Óxido de Nióbio Grau Óptico Oxalato de Nióbio Amoniacal	Bagaço de Cana-de-Açúcar	40% da fonte de carbono em relação a massa do precursor de nióbio	300	4
	Alginato de Sódio	1:1	400	6
		1:2	600	12
		1:4		24
		1:8		

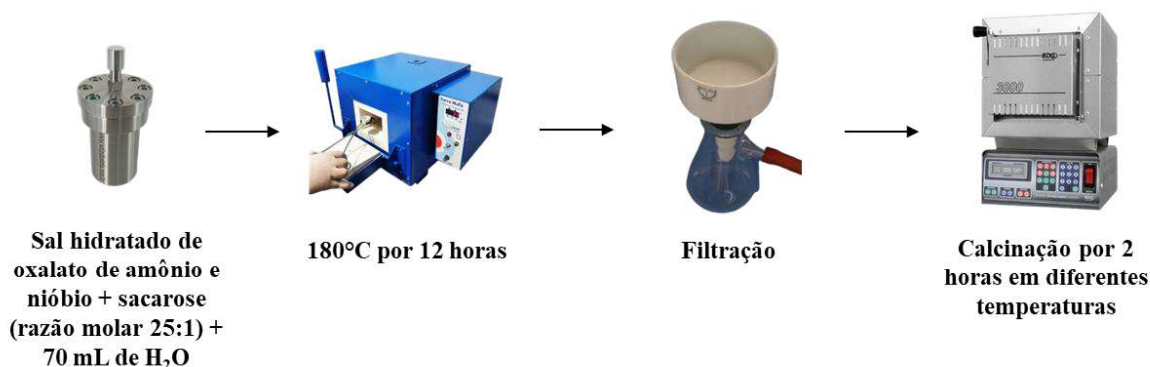
Figura 14 – Ilustração da síntese dos fotocatalisadores dopados com bagaço da cana-de-açúcar e alginato de sódio como fonte de carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A dopagem do fotocatalisador com carbono, utilizando sacarose, foi feita através da síntese hidrotérmica. O precursor utilizado na preparação do fotocatalisador (Nb_2O_5), foi o sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio e a sacarose (razão molar 25:1) foram adicionados a 70 mL de água destilada e vertidos a uma autoclave de aço inox (150 mL de capacidade) contendo um recipiente interno de Teflon. A síntese foi conduzida a 180°C por 12 horas. A amostra obtida foi filtrada, lavada com água três vezes e seca a 60°C . Posteriormente, a amostra foi calcinada em diferentes temperaturas (100, 300 e 600°C) por 2 horas (Dong et al., 2011).

Figura 15 - Ilustração da síntese do fotocatalisador dopado com sacarose como fonte de carbono por síntese hidrotérmica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os fotocatalisadores que utilizaram o alginato de sódio e o bagaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono foram catalogados de acordo com o rótulo **NbO A 1:4 4 300C**, onde **NbO** ou **NbOx** correspondem ao óxido de nióbio grau óptico ou sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio, **A** corresponde à fonte de carbono utilizada, **1:4** à proporção entre o precursor de nióbio e a fonte de carbono, **4** ao tempo de calcinação e **300C** à temperatura de calcinação, sempre nessa ordem. O fotocatalisador que utilizou como fonte de carbono a sacarose, foi catalogado como **NbOx S 2h 300C**, variando-se somente a temperatura.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS

As análises de espectroscopia de absorção UV-Vis foram realizadas empregando um espectrofotômetro Agilent Cary 60 (Varian) no modo reflectância difusa, na região entre 400 e

700 nm. Através dos espectros foi possível determinar os valores de *bandgap* óptico, através do método de Tauc (Equação 15). Os valores de *bandgap* não dão a informação se a dopagem realizada está deslocando a absorção do catalisador para a região do visível do espectro eletromagnético. Para a obtenção dos espectros, não há a necessidade de preparo prévio da amostra, apenas posicioná-la em um porta amostra cilíndrico com área de análise coberta por uma janela de Quartzo.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq.15}$$

Onde α é o coeficiente de absorção óptico, ν é a frequência da radiação eletromagnética, h a constante de Planck e E_g a energia do *bandgap*. A natureza da transição eletrônica associada a absorção de fótons pode ser direta ou indireta, conferindo a γ o valor de $\frac{1}{2}$ ou 2 respectivamente.

A determinação do coeficiente de absorção óptico a partir do espectro de reflectância difusa pode ser obtido pela função de Kubelka-Munk, $F(R)$, conforme a Equação 16.

$$F(R) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}, R_\infty = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} \quad \text{Eq. 16}$$

Sabendo-se que $F(R)$ é proporcional a α , pode-se aplicar a Equação 16 na Equação 15, obtendo o método de Tauc aplicando a função de Kubelka-Munk.

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 17}$$

Por fim, o valor de *bandgap* óptico é estimado a partir da extrapolação linear da curva $(F(R)h\nu)^{\frac{1}{\gamma}}$ versus $h\nu$.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica fundamental para a caracterização de materiais cristalinos, baseada na interferência construtiva da radiação eletromagnética ao interagir com estruturas periódicas na escala atômica. A técnica explora a interação elástica dos raios-X com a matéria, sendo regida pela Lei de Bragg e pelas condições de Laue, permitindo a determinação de parâmetros estruturais como espaçamentos interplanares e orientação cristalina. O método

$\theta/2\theta$ possibilita a obtenção de padrões de difração sensíveis a fatores como forma atômica, estrutura cristalina, analisar tensões residuais e investigar a orientação preferencial dos grãos em materiais policristalinos, tornando a técnica indispensável na ciência dos materiais (Birkholz; Fewster, Paul; Genzel, Christoph, 2005).

A estrutura cristalina do óxido de nióbio V grau óptico e sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio puros, dopados com carbono e também dopados com carbono e decorados com platina foram investigados no Laboratório Multiusuário de Raios-X (LabX) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), utilizando um difratômetro de raios X da Empyrean Panalytical, equipado com ótica iCore/dCore e radiação $\text{CuK}\alpha$, operando a 50 kV e 45 m, na faixa de 10 a $80^\circ/0,02^\circ$. A partir dos difratogramas foi possível observar a cristalinidade dos materiais preparados neste trabalho, os quais foram avaliados comparativamente ao óxido de nióbio V puro, permitindo assim avaliar a formação da estrutura do catalisador nas diferentes condições de síntese. O software utilizado para analisar os difratogramas foi o X'Pert HighScore Plus versão 3.0 (3.0.0), © 2009 PANalytical B.V, onde é possível obter informações sobre as estruturas dos fotocatalisadores.

4.5 ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (ASAP)

Este método é amplamente utilizado para a caracterização de materiais porosos, pois permite determinar a área superficial específica e a distribuição de tamanhos de poro. O processo envolve a adsorção física de moléculas de nitrogênio na superfície de um sólido sob condições controladas de temperatura. A quantidade de gás adsorvida depende da pressão parcial do nitrogênio e da natureza do material analisado. Com o aumento da pressão, as moléculas de gás se acumulam na superfície e dentro dos poros, formando monocamadas e posteriormente multicamadas. Quando a pressão é reduzida, ocorre a dessorção do gás (Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001).

As isotermas de adsorção são ferramentas essenciais para descrever a interação entre adsorventes e adsorvatos, pois fornecem informações valiosas sobre a capacidade de adsorção e a natureza da superfície do adsorvente. As isotermas representam a relação entre a quantidade de gás adsorvida e a pressão relativa (P/P_0), o que nos traz informações importantes sobre a superfície do material, como o diâmetros dos poros. A determinação quantitativa da área superficial e da distribuição de tamanho de poros é feita por modelos matemáticos como por exemplo BET (Brunauer – Emmet – Teller), que propõem uma teoria baseada na adsorção

multimolecular para substâncias gasosas, tendo 5 tipos específicos de isotermas, podendo-se estimar a área de superfície específica, tamanho e forma dos poros de adsorventes porosos (Mozaffari Majd et al., 2022; Schreiber et al., 2007).

A análise de adsorção de nitrogênio foi realizada em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, onde através da análise foi possível observar parâmetros de extrema importância para a fotocatalise como área do catalisador e o tamanho dos poros, que influenciam diretamente no desempenho fotocatalítico.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura utiliza um feixe de elétrons para produzir imagens da superfície dos materiais. Diferentemente dos microscópicos ópticos, que utilizam a luz visível, o MEV emprega elétrons acelerados que interagem com os átomos do material, gerando diferentes sinais que fornecem informações sobre a topografia, composição e propriedades elétricas da amostra.

O feixe é gerado por uma fonte de elétrons e é focalizado por lentes eletromagnéticas antes de atingir a superfície da amostra. À medida que os elétrons interagem com a amostra, diversos tipos de sinais são emitidos, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X característicos, que são detectados e convertidos em imagens digitais (Subramanian, K.S. et al., 2018).

Dessa maneira, a técnica foi utilizada para avaliação da topografia e morfologia dos materiais sintetizados. A análise foi realizada no LABNANO do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e o equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução Jeol 7100FT no modo SEM utilizando voltagem de 15 kV.

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica essencial para a caracterização térmica de materiais, permitindo a avaliação da estabilidade térmica, composição e processos de decomposição ao registrar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. Utilizando uma termobalança de alta precisão, a análise termogravimétrica pode ser conduzida em atmosferas inertes ou reativas, possibilitando a observação de processos como pirólise e

oxidação. Os resultados são apresentados em termogramas integrais (TG), que indicam a perda absoluta de massa, e diferenciais (DTG), que destacam eventos térmicos distintos.

Embora a técnica forneça dados quantitativos detalhados, a identificação dos compostos liberados durante a degradação requer técnicas complementares, como a espectroscopia no infravermelho (FT-IR) ou espectrometria de massas (MS). Dessa forma, o TGA é fundamental para estudos de análise térmica e comportamento sob diferentes condições ambientais (Alay-E-Abbas et al., 2020).

Dessa maneira, a técnica foi utilizada para avaliação da estabilidade térmica das fontes de carbono, utilizando o equipamento da Shimadzu Thermogravimetric Analyzer TGA-50, em atmosfera de nitrogênio em um fluxo de 100 mL min⁻¹, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.8 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A análise elementar, frequentemente chamada de CHN ou CNHS, é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) em uma amostra. O funcionamento é baseado no método Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em altas temperaturas (podendo atingir até 1800 °C) em cadinho de prata, em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão (N₂, CO₂, H₂O e SO₂) são quantificadas em um detector TCD (detector de condutividade térmica).

Suas principais aplicações envolvem o estudo de amostras líquidas e sólidas, resultantes de sínteses orgânicas e formação de complexos, síntese de polímeros, amostras geológicas, ambientais e derivados de petróleo, entre outras. A análise foi realizada em um analisador Perkin Elmer 2400 series ii, que permitem a avaliação do método de dopagem com carbono através da porcentagem obtida no catalisador.

4.9 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica avançada que permite a obtenção rápida e precisa de espectros de absorção infravermelho. Utilizando um interferômetro, o FT-IR gera um interferograma contendo todas as frequências de radiação simultaneamente, que é posteriormente convertido em um espectro por meio da

Transformada de Fourier. Essa abordagem oferece vantagens significativas em relação aos espectrômetros dispersivos tradicionais, como maior velocidade de aquisição, melhor relação sinal/ruído e maior sensibilidade. Além disso, o método permite a correção automática de interferências atmosféricas e possibilita a análise qualitativa e quantitativa de substâncias com alta precisão. Amplamente empregado em diversas áreas, como química, farmacêutica e controle de qualidade industrial, o FT-IR se destaca como uma ferramenta essencial para a caracterização estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos.

Dessa maneira, a técnica foi utilizada para a caracterização estrutural das fontes de carbono utilizadas na dopagem, utilizando o equipamento da Shimadzu IRTracer-100.

4.10 EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G

Foi preparada uma solução estoque de rodamina 6G (Rh6G) de concentração igual a $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para verificar a estabilidade de degradação da solução, foi realizada a irradiação com leds azuis em 3,0 mL da solução durante 60 minutos, seguida da análise UV-Vis (200 – 800 nm).

Em cubetas, foram dispersos 10 mg dos fotocatalisadores de 3 mL da solução estoque de Rh6G. A dispersão foi então irradiada por dois LEDs azuis (420 nm) durante 60 minutos, e analisada em tempos determinados (5, 10, 15, 20, 40 e 60 minutos). As suspensões contidas nas cubetas foram centrifugadas por 10 minutos a 4000 rpm e o sobrenadante foi analisado pela técnica de UV-vis.

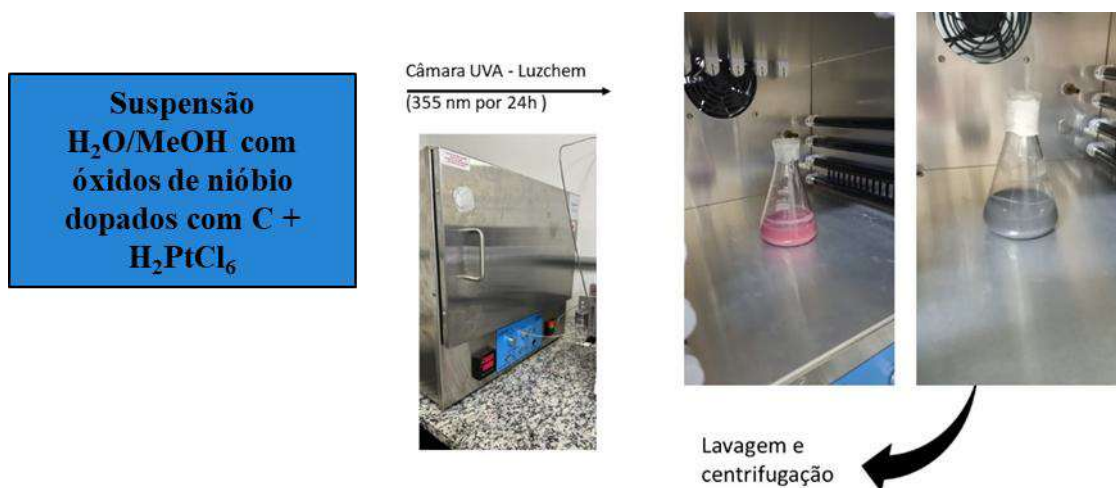
4.11 REAÇÕES DE PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE H_2

4.11.1 Decoração com platina (Pt) por redução fotoquímica

Considerando que a atividade dos fotocatalisadores dopados com carbono na produção de hidrogênio exige a presença de um agente redutor, estes materiais foram decorados com platina, seguindo o método fotoquímico (Souza et al., 2024). Em um Erlenmeyer de Pyrex adicionou-se 100 mL de uma mistura $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ 20% com 200 mg do suporte previamente disperso em ultrassom. Em seguida, adicionou-se 0,25 mL de uma solução 8% de ácido cloroplático (H_2PtCl_6). A suspensão resultante foi colocada na câmara com lâmpadas UV ($\lambda =$

365 nm) por 24 horas em constante agitação magnética. O sólido foi lavado com água e seco a temperatura ambiente. A ilustração do procedimento é mostrada na Figura 16.

Figura 16 – Ilustração da decoração dos fotocatalisadores com platina.

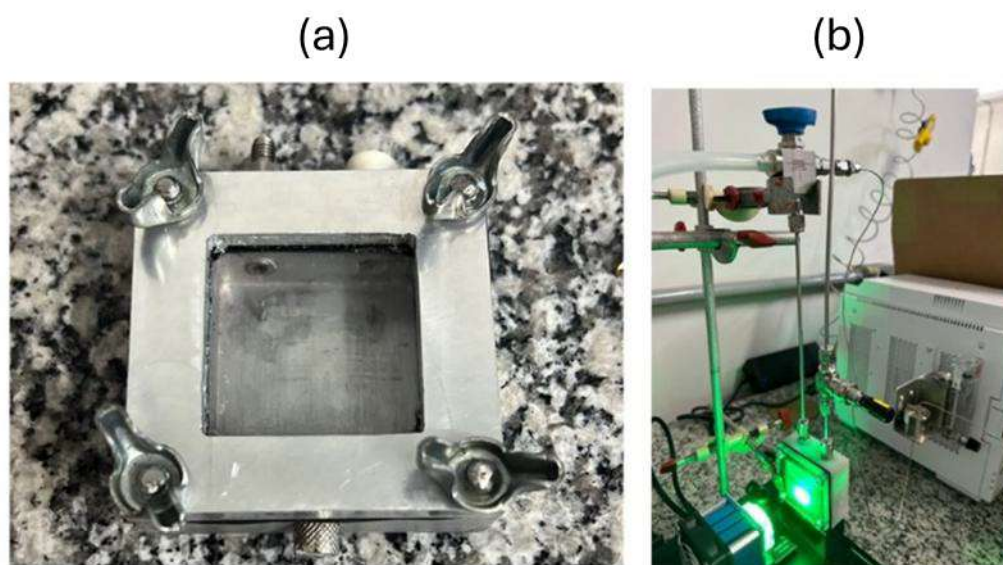


Fonte: Esquema elaborado pelo grupo de fotocatalise do LARHCO.

4.11.2 Reações de Geração de H₂ por fotocatalise

Para a realização de produção de H₂ foram utilizados dois tipos de células fotocatalíticas projetadas no nosso laboratório: uma célula de alumínio com janela de Pyrex e outra de nylon com janela de quartzo, com transmissão de luz de no mínimo 80% medida por espectroscopia na região do UV-vis de 200 a 800 nm. Ambas as células possuem uma saída de gás com conexão para o cromatógrafo com fase gasosa micro CG Agilent 990 com um detector de condutividade térmica, para que fosse feita a detecção e quantificação de H₂, e transmissão de luz de aproximadamente 80%. A célula de nylon foi confeccionada para que se pudesse trabalhar em condições mais drásticas de pH sem danificar a célula, já que o nylon é inerte à corrosão em relação ao alumínio. As Figuras 17a e 17b mostram as células utilizadas.

Figura 17 – Células utilizadas nos testes de produção de hidrogênio: (a) célula de alumínio com janela de Pyrex e (b) célula de nylon com janela de quartzo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A preparação da célula fotocatalítica é mostrada na Figura 18. Nos experimentos da produção de H_2 utilizou-se aproximadamente 20 ou 50 mg dos fotocatalisadores, pesados em um Eppendorf. Essa quantidade foi dispersa em 1,0 mL etanol e levada ao banho ultrassom por 20 minutos. A dispersão é então gotejada sobre malha de carbono ($3 \times 3 \text{ cm}^2$ aproximadamente) ou tecido preparado a partir de rejeito de bagaço de cana-de-açúcar, de mesmas dimensões, contendo polianilina (PANI) desprotonada, cuja estrutura é representada na Figura 19, sob aquecimento em uma placa a 90°C . O suporte (malha de carbono ou tecido de bagaço de cana-de-açúcar) com o catalisador foi preso dentro da célula com fita de carbono e posteriormente foi adicionada a solução aquosa, em presença ou não do agente de sacrifício (EDTA, Metanol ou Na_2SO_4 20%). A irradiação utilizando LED azul ou simulador solar (AM 1,5 G com filtro de 400 nm) foram realizadas durante 1 hora, onde a célula foi acoplada ao micro CG Agilent 990, para detecção da produção de hidrogênio. Durante todo o processo foi feito o controle de temperatura com um termômetro, localizado a frente da célula fotocatalítica.

Para a preparação do tecido de bagaço de cana-de-açúcar contendo PANI desprotonada é feita uma polimerização *in situ* no tecido com posterior desprotonação, como é mostrado na Figura 20.

Figura 18 – Procedimento de preparação da célula para a produção fotocatalítica de hidrogênio: (a) Catalisador disperso em etanol após 20 minutos no banho ultrassom; (b) Deposição do catalisador no suporte; (c) Tecido preso à célula já fechada e pronta para a produção fotocatalítica de hidrogênio.

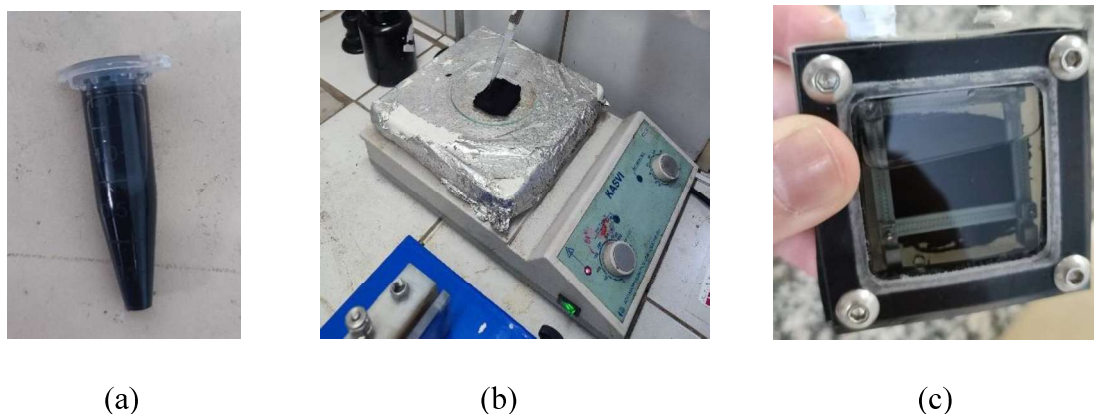
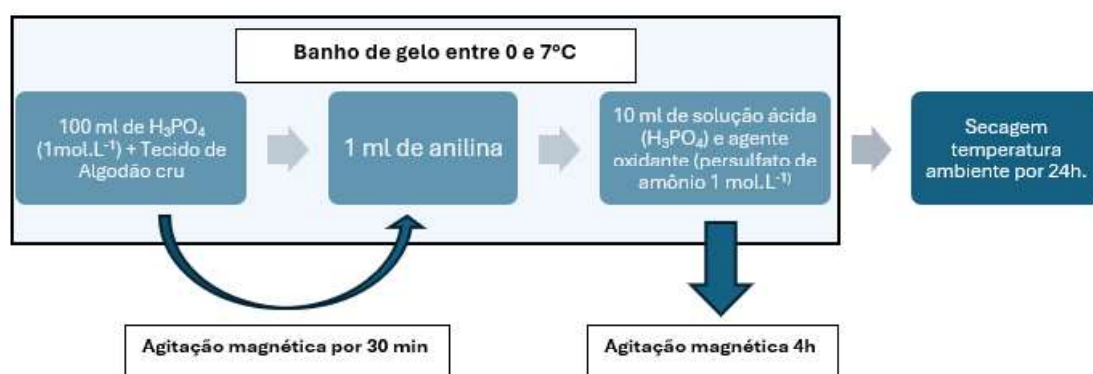


Figura 19 – Estrutura molecular da PANI.

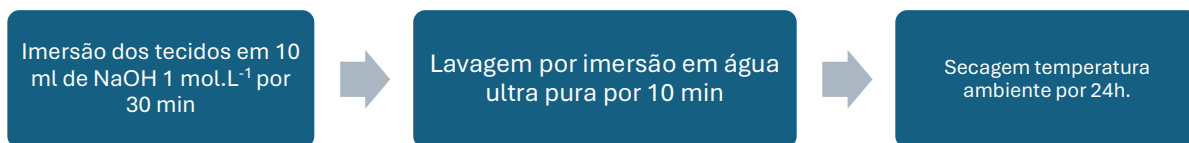


Fonte: Retirado do artigo Jaafar et al., 2017.

Figura 20 – Esquematização das etapas de polimerização da polianilina *in situ* no tecido de bagaço de cana-de-açúcar (a) e desprotonação (b).



(a)



(b)

Fonte: Esquema produzido pela pesquisadora Dra. Thuanny Moraes de Almeida que faz parte do nosso grupo de fotocatalise do LARHCO – IQ/UFRJ.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

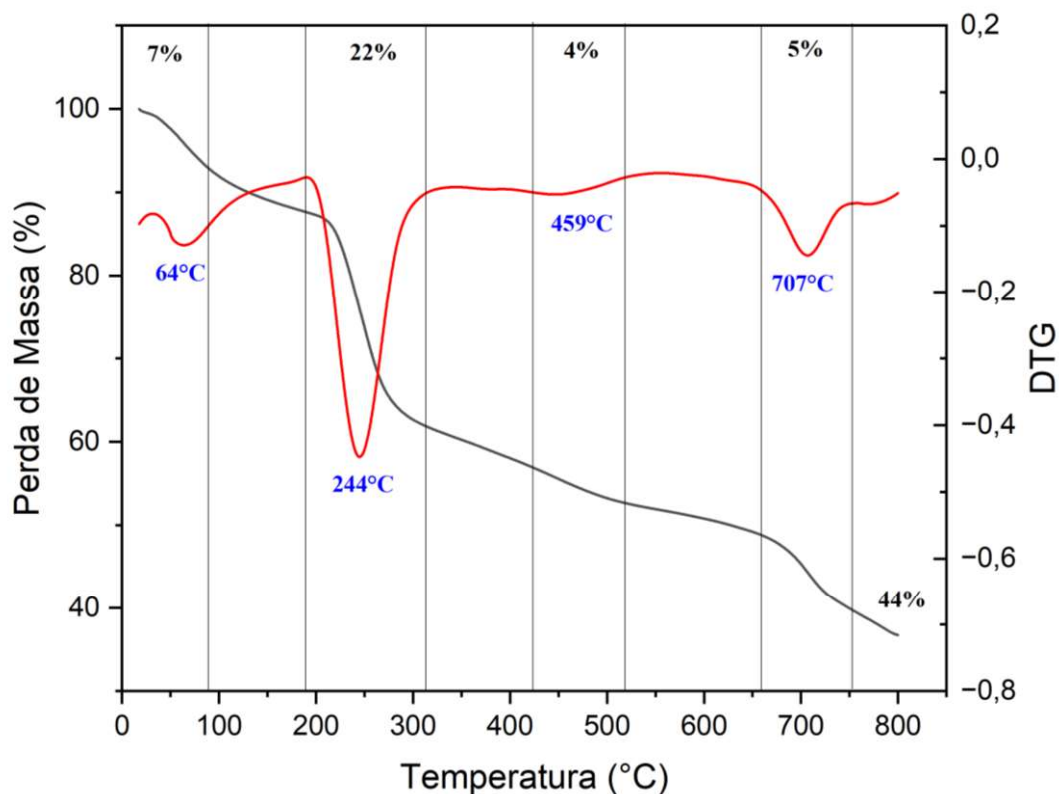
Nesta seção serão apresentados os resultados das sínteses e caracterização dos fontes de carbono por análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), além das caracterizações dos fotocatalisadores por UV-vis, DRX, MEV, CHN. Os resultados de produção de hidrogênio e de degradação de rodamina 6G também são apresentados e discutidos.

5.1 ANÁLISE DAS FONTES DE CARBONO

As análises termogravimétricas das fontes de carbono utilizadas (bagaço de cana-de-açúcar, sacarose e alginato de sódio) são mostradas abaixo nas Figuras 18-20. As curvas em preto, verde e lilás são os termogramas do alginato de sódio, bagaço da cana-de-açúcar e sacarose, respectivamente. Já as curvas em vermelho são as primeiras derivadas.

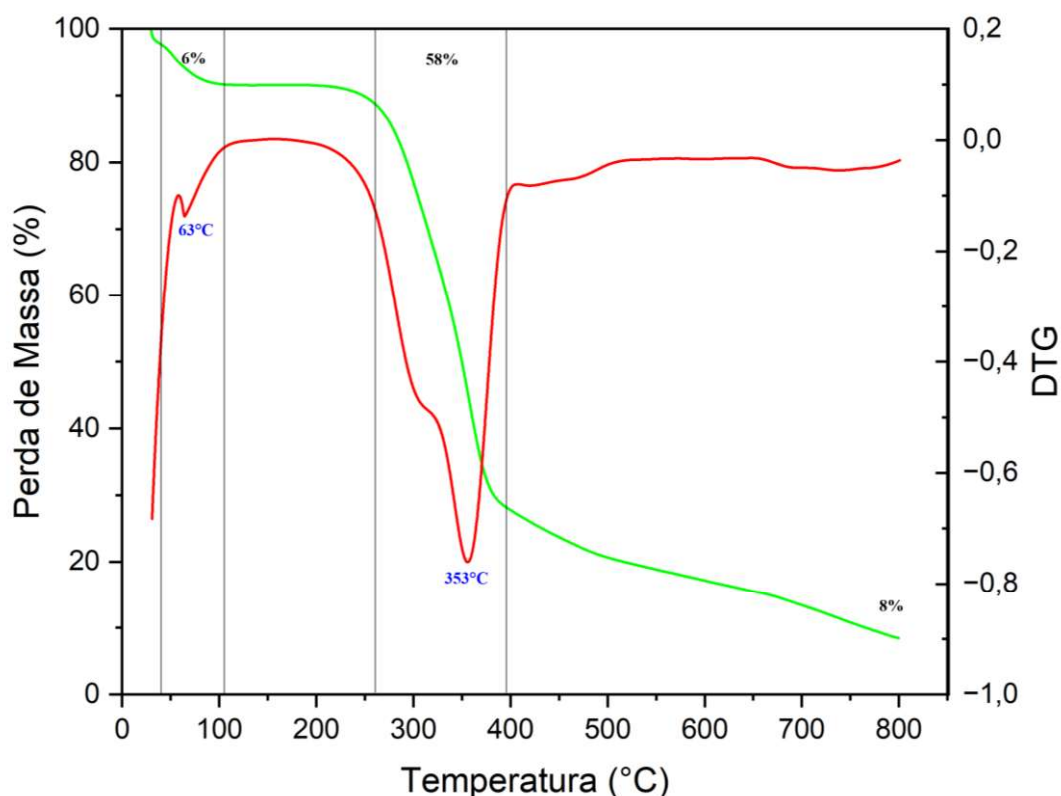
Na Figura 21 é mostrada a curva de TG e DTG para o alginato de sódio, onde podemos observar quatro eventos de perda de massa. As temperaturas mostradas nos quatro eventos mostram a temperatura em que aquele evento de perda de massa é maior. O primeiro evento pode ser associado a uma reação de perda das moléculas de água adsorvidas no alginato de sódio por ligações de hidrogênio, com perda de massa de 7%. O segundo evento pode ser associado à decomposição do alginato de sódio com perda de massa de 22%, correspondente à destruição das ligações glicosídicas. No terceiro evento, há uma perda de massa de 4%, onde os fragmentos monoméricos são convertidos em Na_2CO_3 . E, por último, há a formação do resíduo de Na_2CO_3 que corresponde a 44% da amostra inicial (Flores-Hernández et al., 2021a; Soares et al., 2004).

Figura 21 – Curvas de termograma (TG), em preto, e primeira derivada (DTG), em vermelho, para o alginato de sódio.



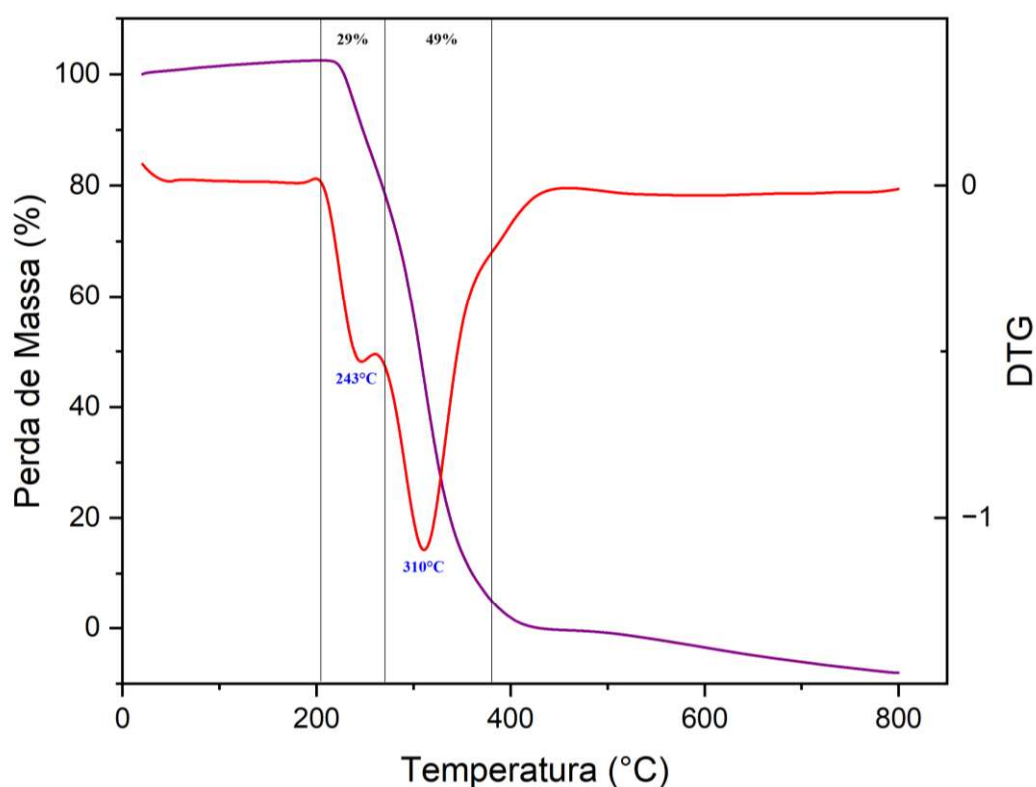
A Figura 22 mostra as curvas de TG e DTG para o bagaço de cana-de-açúcar. É possível observar que as curvas de TG evidenciam três regiões distintas de perda de massa. A primeira, evidencia uma perda de massa de 6%, atribuída à perda de umidade contida na amostra. A segunda, onde a maior perda de massa é observada (56%), é característica da degradação das moléculas de celulose e hemicelulose. Na terceira região, acima de 400°C, há uma perda de massa com velocidade muito menor do que nas outras regiões, onde os compostos orgânicos formados na pirólise da celulose e hemicelulose são degradados, formando carvão como produto final, correspondendo a 8% em relação à massa inicial (Kumar et al., 2019; Najafi; Golrokh Sani; Sobati, 2024).

Figura 22 – Curvas de termograma (TG), em verde, e primeira derivada (DTG), em vermelho, para o bagaço da cana-de-açúcar.



A Figura 23 mostra as curvas de TG e DTG para a sacarose. É possível observar quatro regiões nas curvas de TG: a primeira até aproximadamente 200°C, a segunda entre 210°C e 400°C e a terceira acima de 400°C. A segunda região é dividida em duas perdas de massa de 29% e 49%, sendo a maior perda de massa da análise, totalizando 78%. A primeira queda na segunda região é correspondente à fusão da sacarose, perdendo 29% de massa. Já a segunda parte, com 49% de perda de massa, é correspondente à decomposição da sacarose em glicose e frutose, chegando ao final da análise sem resíduos (Abd-Elrahman; Ahmed, 2009; Chen et al., 2012).

Figura 23 - Curvas de termograma (TG), em lilás, e primeira derivada (DTG), em vermelho, para a sacarose.



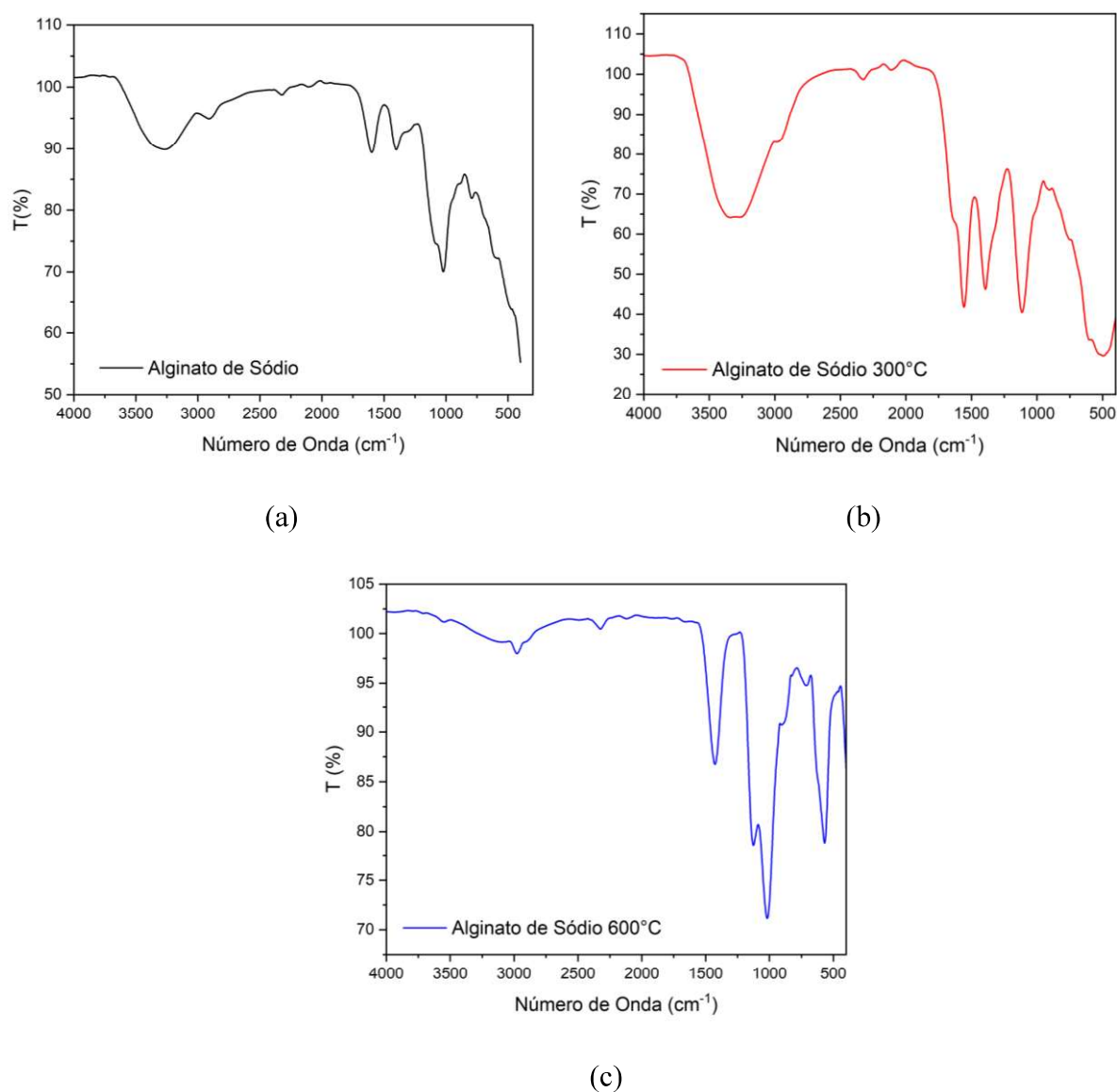
As análises termogravimétricas realizadas ajudam a entender a estabilidade dos materiais utilizados como fonte de carbono na síntese dos fotocatalisadores, já que elas foram submetidas a diferentes temperaturas. Como foi mostrado anteriormente, os precursores de carbono se decompõem nas temperaturas submetidas, e, portanto, funcionam como fonte de carbono, que pode ser incorporado a estrutura do fotocatalisador como dopante.

As Figuras 24 e 25 mostram as análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) das fontes de carbono alginato de sódio e bagaço da cana-de-açúcar sem tratamento térmico e após aquecimento a temperaturas de 300 e 600°C.

Pode-se observar na Figura 24 que o alginato de sódio sem tratamento térmico (espectro em preto) apresenta algumas bandas que são deslocadas ou diminuem de intensidade após o tratamento térmico. A banda em torno de 3280 cm^{-1} , por exemplo, atribuída ao estiramento O–H de grupos hidroxila e carboxila, sofre um deslocamento para 3066 cm^{-1} a 300 °C, indicando o fortalecimento das interações por pontes de hidrogênio, possivelmente devido à desidratação e rearranjos estruturais. A 600 °C, essa banda praticamente desaparece, sugerindo uma degradação térmica dos grupos –OH e carboxilato, acompanhando a formação de produtos carbonizados. Além disso, as bandas nas regiões de $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, associadas ao estiramento

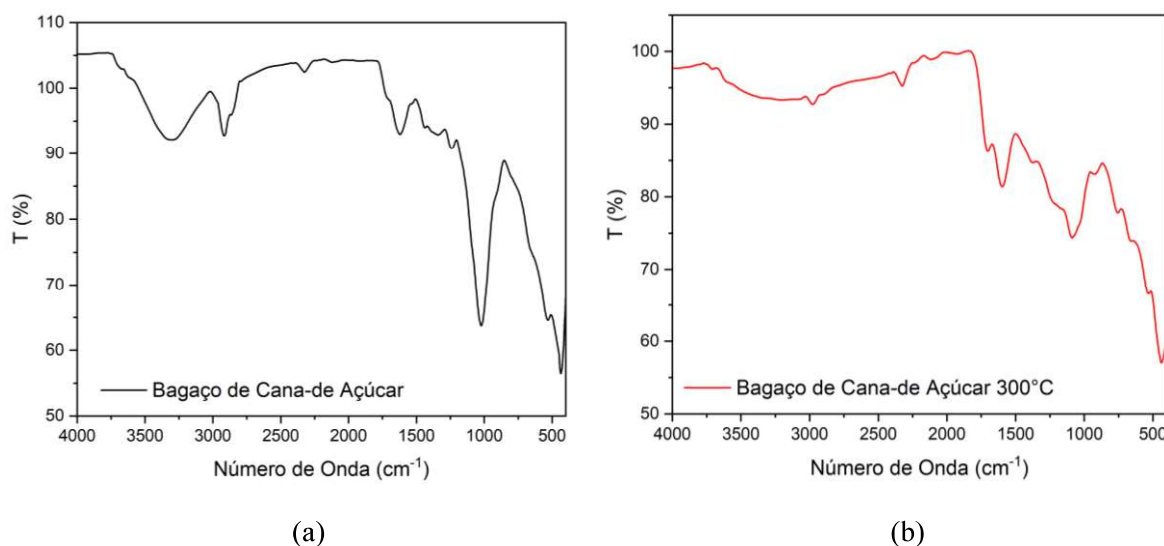
das carboxilas, mostram uma diminuição de intensidade, evidenciando a decomposição dos grupos funcionais. A região abaixo de 1500 cm^{-1} se torna mais difusa com o aumento da temperatura, o que reflete a crescente desordem estrutural e a formação de carbono amorfo. Assim, os espectros demonstram que o tratamento térmico promove a desidratação, a quebra de grupos carboxílicos e a conversão gradual do alginato em uma estrutura carbonosa conforme a temperatura aumenta (Costa, H.; Jpunior, E., 2015; Flores-Hernández et al., 2021b; Soares et al., 2004).

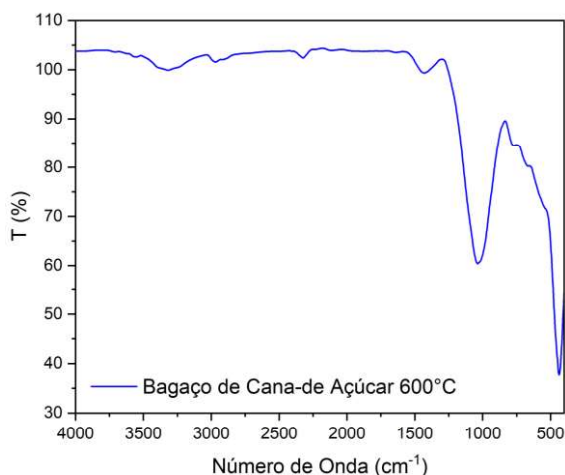
Figura 24 – Análises de FT-IR da fonte de carbono alginato de sódio: (a) sem tratamento térmico; (b) a 300°C ; (c) a 600°C .



Os espectros de FT-IR para o bagaço de cana-de-açúcar, assim como para o alginato de sódio, mostram alterações nas bandas causadas pelo tratamento térmico. A banda larga em torno de 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O—H de grupos hidroxila (presentes em celulose, hemicelulose e lignina), torna-se menos intensa e levemente deslocada para frequências mais baixas a 300 °C , indicando a perda de água e a intensificação de interações por pontes de hidrogênio. Já na temperatura de 600 °C , essa banda praticamente desaparece, refletindo a possível degradação das cadeias poliméricas e a eliminação dos grupos hidroxila. As bandas nas regiões de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , associadas ao estiramento C—H das cadeias alifáticas, enfraquecem com o aumento da temperatura, sugerindo a quebra das ligações C—H nas estruturas da celulose e hemicelulose. O aumento e intensificação das bandas abaixo de 1500 cm^{-1} após o tratamento a 600 °C podem indicar a formação de carbono amorfo. Assim, os espectros confirmam que o tratamento térmico promove a desidratação, a decomposição das frações lignocelulósicas e a formação de carbono amorfo à medida que a temperatura aumenta (Kumar et al., 2019; Najafi; Golrokh Sani; Sobati, 2024).

Figura 25 - Análises de FT-IR da fonte de carbono bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento térmico, a 300 °C , e a 600 °C .



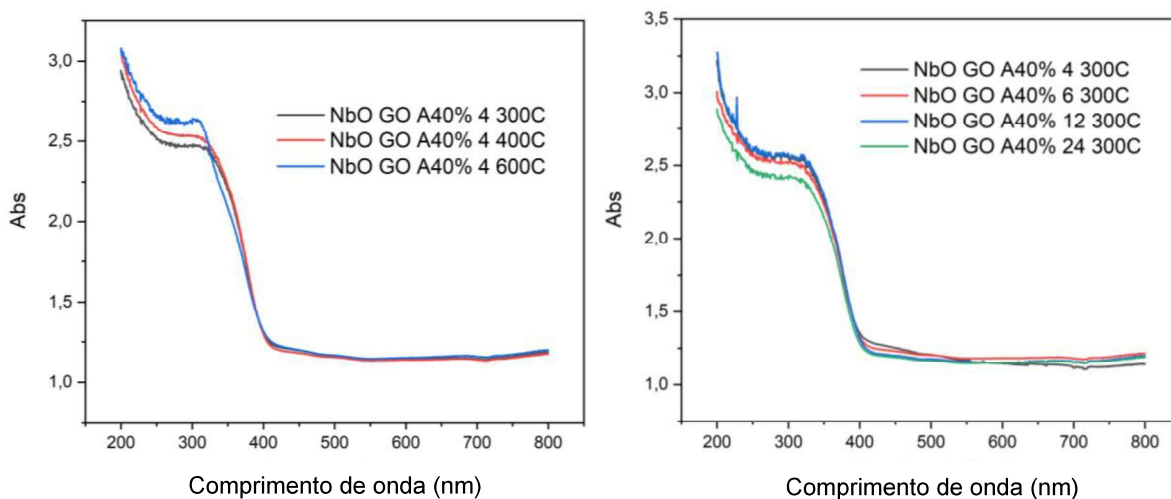


(c)

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS

A caracterização dos fotocatalisadores foi feita por várias técnicas. A avaliação realizada pela técnica de espectrofotometria UV-vis no modo reflectância difusa pode identificar se o fotocatalisador apresentou mudança na absorção na região do visível (400-700 nm) no espectro eletromagnético, nas diferentes condições de síntese. Os espectros de UV-vis para os fotocatalisadores sintetizados com óxido de nióbio V grau óptico e alginato de sódio estão mostrados nas Figuras 26 e 27.

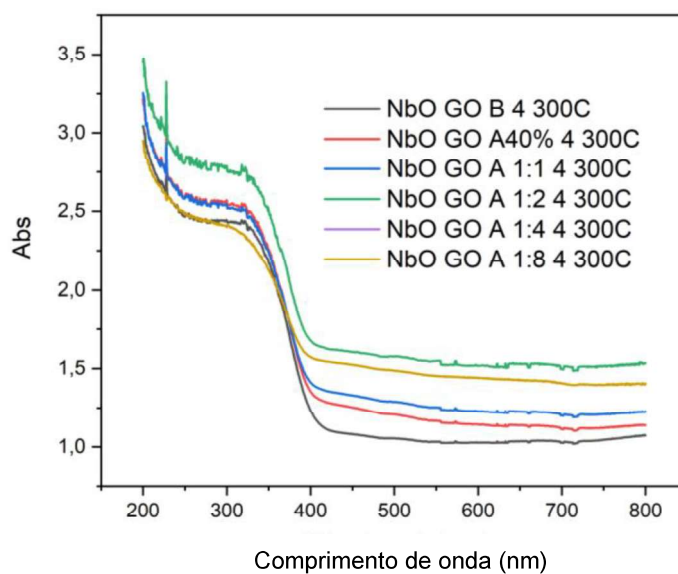
Figura 26 - Espectro UV-vis para as amostras de óxido de nióbio V e alginato de sódio (a) variando a temperatura de calcinação nas temperaturas de 300, 400 e 600°C e (b) variando o tempo de calcinação em 4, 6, 12 e 24 horas.



(a)

(b)

Figura 27 – Espectro UV-vis para as amostras de óxido de nióbio V e alginato de sódio variando a proporção massa/massa entre eles.



Legenda:

NbO GO – óxido de nióbio grau óptico

B – Branco (ausência de fonte de carbono)

A – Alginato de Sódio

1:1 – Proporção massa/massa entre o óxido de nióbio V e a fonte de carbono

4 – Tempo de calcinação

300C – Temperatura de calcinação

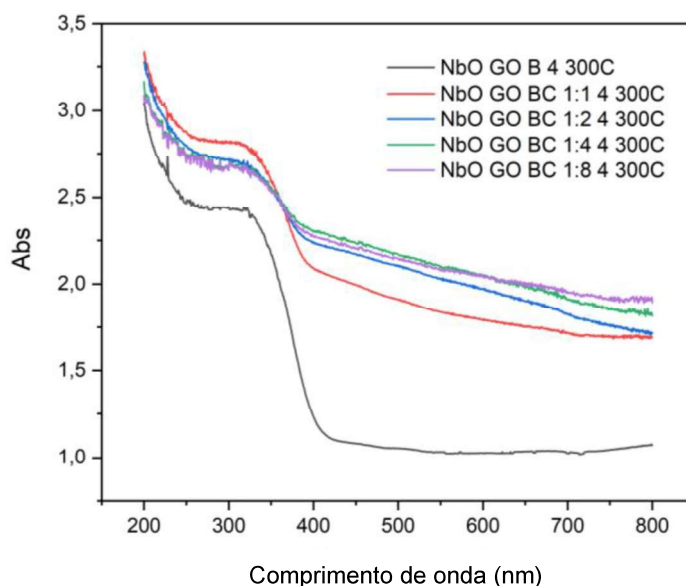
Ao analisarmos as Figuras 26 e 27, podemos ver que, dentre as condições de síntese avaliadas, a variação de proporção massa/massa é a única que efetivamente aumenta a absorção na região do visível dos fotocatalisadores. A partir dessa análise então, a condição utilizada para

a síntese dos fotocatalisadores foi o aumento da proporção entre o fotocatalisador e a fonte de carbono.

A priori, pela análise no UV-vis, o método utilizado de síntese foi efetivo, se considerarmos o aumento da absorção de luz visível pelo fotocatalisador quando comparado ao fotocatalisador nas mesmas condições e na ausência da fonte de carbono. A Figura 27 mostra que o fotocatalisador **NbO GO A 1:2 4 300C** apresentou maior absorção na região do visível.

A mesma análise foi feita para o bagaço de cana-de-açúcar, onde foi avaliado o seu comportamento espectroscópico com o aumento da proporção da fonte de carbono em relação ao óxido de nióbio V grau óptico, como mostrado na Figura 28. Ao analisarmos estes espectros, chegamos à mesma conclusão daquela obtida quando da síntese que utilizou o alginato de sódio como fonte de carbono. O aumento da proporção de bagaço de cana em relação ao óxido de nióbio V resultou no aumento da absorção do fotocatalisador na região do visível, sendo o **NbO GO BC 1:4 4 300C** aquele que apresentou maior absorção.

Figura 28 - Espectro UV-vis para as amostras de óxido de nióbio V e bagaço de cana-de-açúcar variando a sua proporção massa/massa.



A Figura 29 mostra os gráficos de Tauc, que apresentam a relação entre o valor de absorvância e o comprimento de onda, fornecendo o valor de energia do *bandgap* (E_g) para os fotocatalisadores, a partir da extrapolação da borda de absorção para o eixo de energia (Au-

Pree et al., 2021; Park et al., 2009). Os valores observados nos cálculos de *bandgap* mostrados nos gráficos de Tauc, reduziram de 2,61 eV para 2,57 eV com o alginato de sódio e para 1,84 eV para o bagaço de cana. Os valores em comprimento de onda correspondentes aos valores de *bandgap* podem ser encontrados na Tabela 3. Podemos ver que os fotocatalisadores tiveram seus valores de energia de *bandgap* movidos para a região do vermelho (472 nm e 674 nm), o que corrobora com a análise dos espectros de UV-vis.

Figura 29 – Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores a base de nióbio (a) ausência da fonte de carbono, (b) alginato de sódio e (c) bagaço de cana de açúcar.

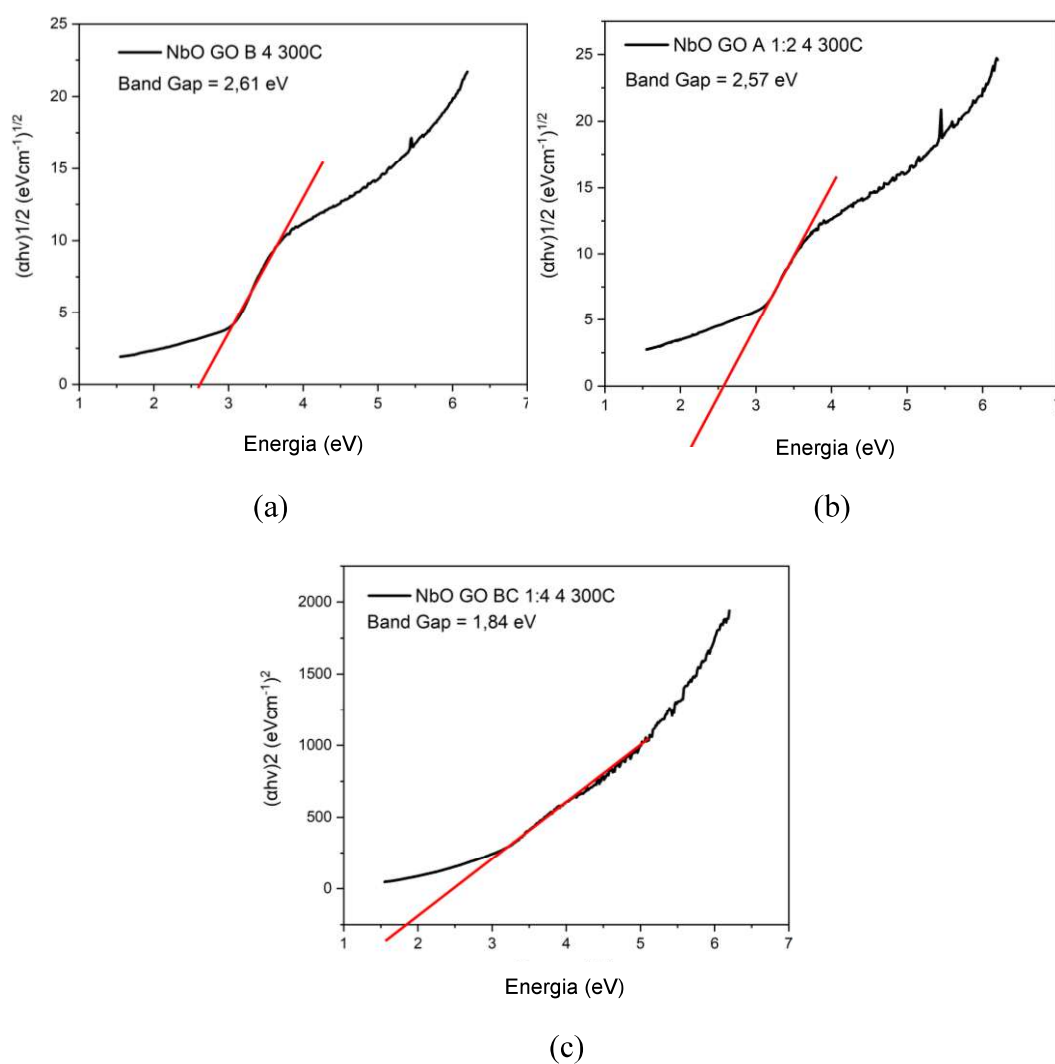


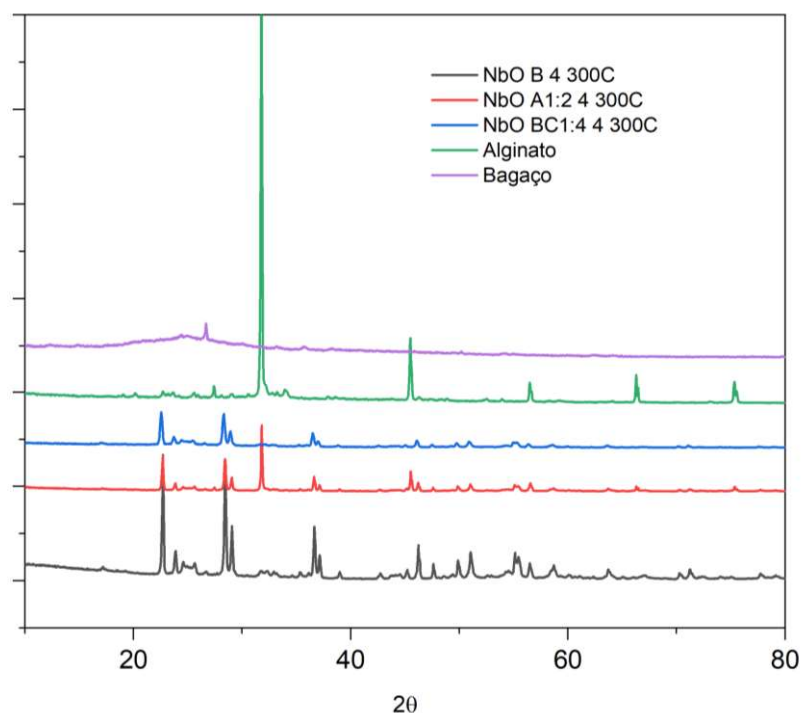
Tabela 4 – Tabela dos valores de comprimento de onda referentes a cada valor de bandgap dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Energia de Banda (eV)	Energia (J)	Comprimento de Onda (nm)
NbO GO B 4 300C	2,61	4,18E-19	475,09
NbO GO A 1:2 4 300C	2,57	4,12E-19	482,48
NbO GO BC 1:4 4 300C	1,84	2,95E-19	673,9

Na Figura 30, podemos ver os perfis de difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados a 300 °C utilizando como precursor de nióbio o óxido de nióbio V grau óptico e, como fontes de carbono, o alginato de sódio e o bagaço de cana. Além disso, também foram realizadas análises de DRX das fontes de carbono calcinadas a 300°C. O programa X'Pert High Score foi utilizado para determinar a estrutura do óxido de nióbio V.

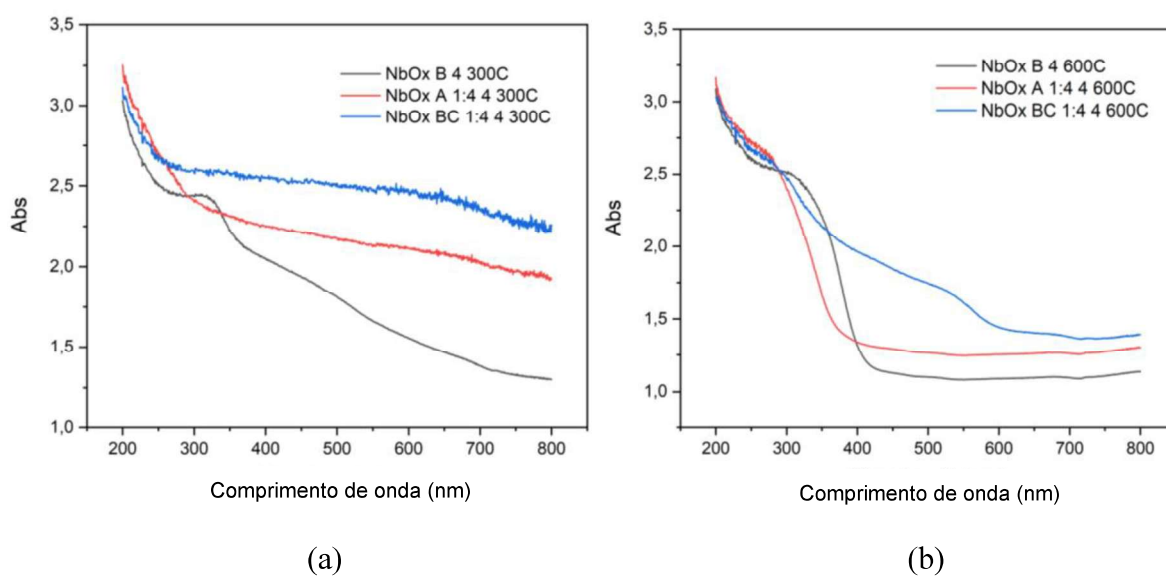
A análise dos difratogramas no *software* mostraram um sistema multifásico, sendo a fase predominante a ortorrômbica, com o código JCPDS 01-071-0336. É possível observar que os perfis de difratograma são muito semelhantes, independentemente das fontes de carbono, ou seja, apresentam a mesma estrutura morfológica principal, mesmo após o procedimento de maceração e tratamento térmico. Além disso, o perfil do difratograma para as fontes de carbono mostram uma estrutura amorfa para o bagaço de cana, e um perfil mais bem definido para o alginato de sódio, que pode ser observado também no fotocatalisador **NbO A 1:2 4 300C**, principalmente o sinal na região de 32°. Apesar do perfil do difratograma para o **NbO BC 1:4 4 300C** apresentar uma semelhança com o perfil do **NbO B 4 300C**, ou seja, na ausência de fontes de carbono, pode-se observar a perda de intensidade dos picos de difração, que está sendo influenciada pela estrutura amorfa do bagaço de cana-de-açúcar, já que esse está em maior proporção quando comparado com o óxido de nióbio V.

Figura 30 - Difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados com óxido de nióbio V grau óptico e alginato de sódio e bagaço de cana.



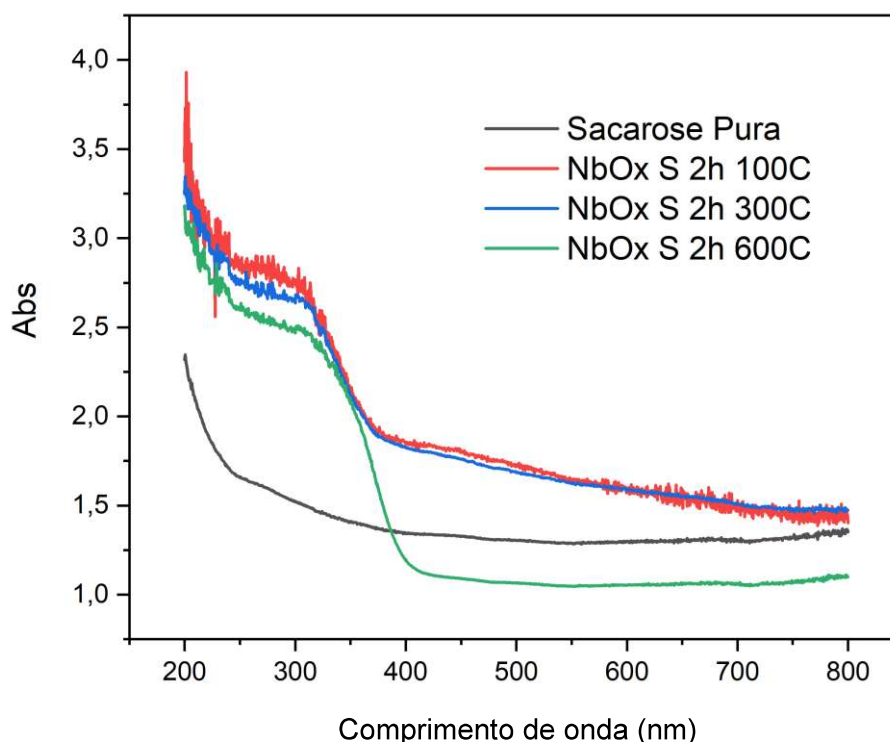
Além do uso do óxido de nióbio V grau óptico como precursor de nióbio, também foi utilizado o sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio. A síntese foi feita da mesma maneira que a anterior, porém somente na proporção massa/massa de maior absorção na região do visível (1:4), vista pela análise de UV-vis no caso do óxido de nióbio V grau óptico, nas temperaturas de 300 e 600°C, como apresentado na Figura 31. Como podemos observar nos espectros mostrados nas Figuras 31(a) e 31(b), a absorção na região do visível também é aumentada com a presença das fontes de carbono, isto é, alginato de sódio e bagaço de cana-de-açúcar, com a utilização do sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio.

Figura 31 – Espectros UV-vis para as amostras de oxalato de nióbio amoniacal calcinadas com alginato de sódio e bagaço de cana nas temperaturas de (a) 300°C e (b) 600°C.



O fotocatalisador que utilizou como fonte de carbono a sacarose e o sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio, foi sintetizado através de uma síntese hidrotérmica, como mencionado anteriormente (Dong et al., 2011). Os espectros de UV-vis na Figura 32 correspondem aos fotocatalisadores calcinados por 2 horas em diferentes temperaturas (100, 300 e 600 °C).

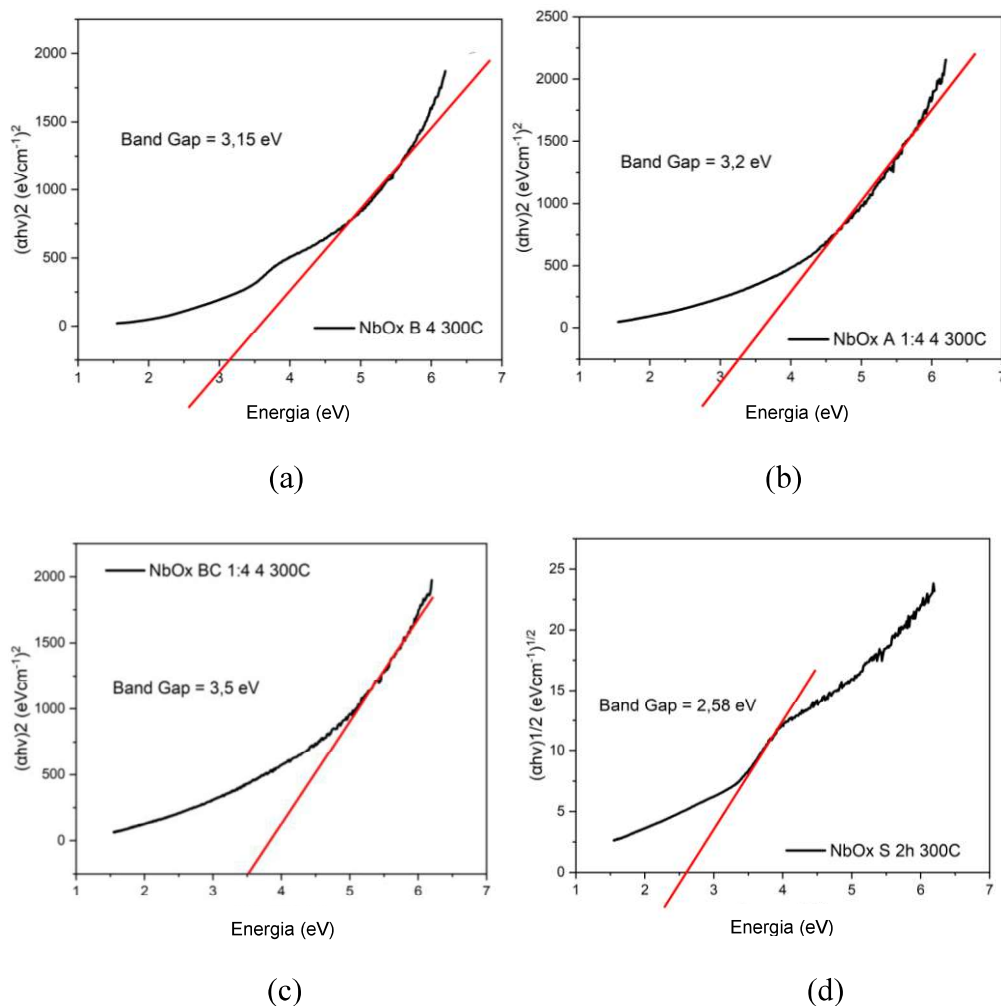
Figura 32 - Espectro UV-vis para as amostras de NbOx S preparadas a partir da síntese hidrotérmica de oxalato de nióbio amoniaco com sacarose nas temperaturas de 100, 300 e 600 °C.



Como pode-se observar na Figura 32, os fotocatalisadores tratados nas temperaturas de 100 e 300 °C apresentaram um aumento na absorção nos comprimentos de onda na região do visível, diferentemente do observado na temperatura de 600°C, que apresentou menor absorção do que a sacarose pura. O aumento da absorção na região do visível observado pela técnica de UV-vis também mostra uma síntese hidrotérmica efetiva.

A Figura 33 mostra os gráficos de Tauc para os fotocatalisadores sintetizados com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio a 300 °C. O valor de *bandgap* observado para o fotocatalisador **NbOx B 4 300C** calcinado a 300 °C, na ausência de fonte de carbono, foi de 3,15 eV. Esse valor é muito semelhante aos fotocatalisadores com as fontes de carbono alginato de sódio, 3,2 eV, e bagaço de cana-de-açúcar, 3,5 eV, mostrando que não houve um deslocamento para o vermelho. Já a síntese hidrotérmica utilizando sacarose mostrou uma diminuição do *bandgap*, com um valor de 2,58 eV, deslocando a banda de absorção para o vermelho.

Figura 33 - Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores sintetizados a 300 °C com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio: (a) ausência da fonte de carbono, (b) alginato de sódio, (c) bagaço de cana-de-açúcar e (d) sacarose.



A Figura 34 mostra os gráficos de Tauc para os fotocatalisadores sintetizados com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio a 600°C. Diferentemente do observado na síntese a 300 °C, os fotocatalisadores sintetizados a 600°C com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio apresentaram redução nos valores calculados de *bandgap*: de 2,81 eV para 2,6 eV com alginato de sódio, e 2,4 eV com o bagaço de cana-de-açúcar, e 2,68 eV para a sacarose. Pode-se observar que os fotocatalisadores tiveram seus valores de energia de band gap movidos para a região do vermelho (472 nm e 674 nm), o que corrobora com a análise dos espectros no UV-

vis. Os valores em comprimento de onda correspondentes aos *bandgap* são mostrados na Tabela 5.

Figura 34 - Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores sintetizados a 600°C com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio: (a) ausência da fonte de carbono, (b) alginato de sódio, (c) bagaço de cana-de-açúcar e (d) sacarose.

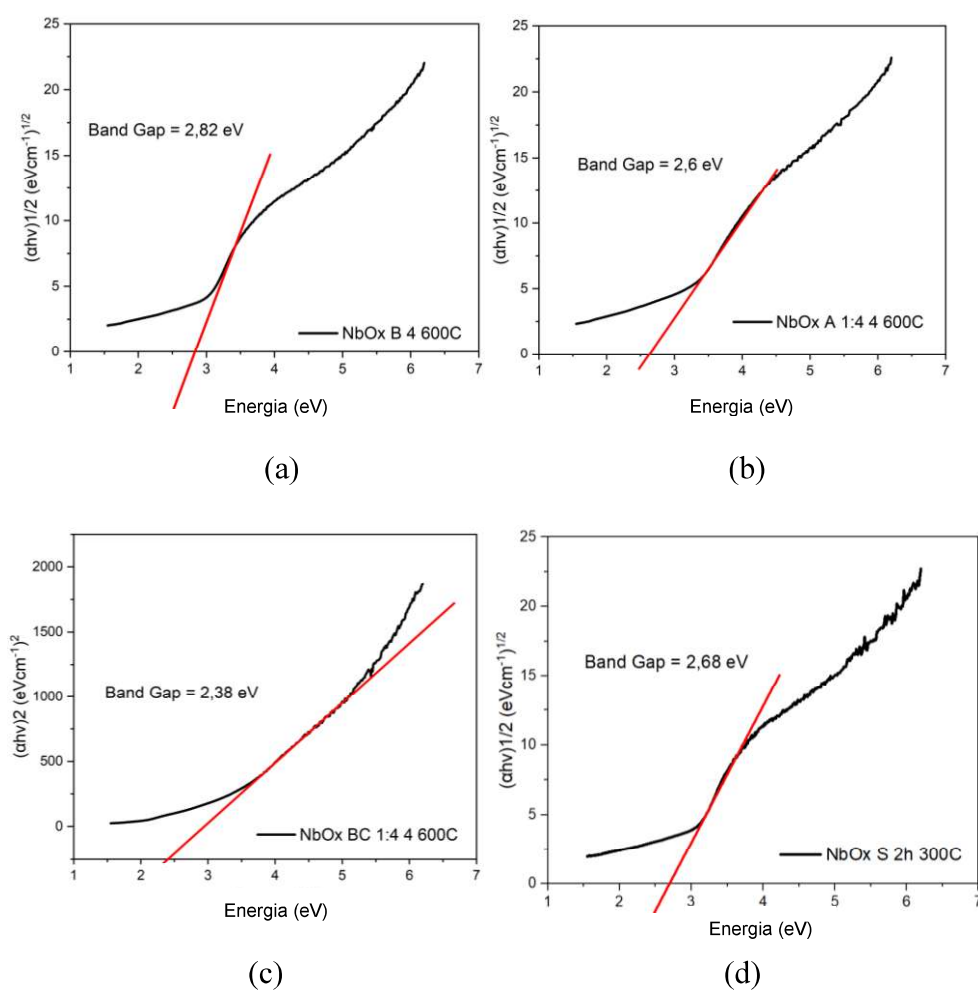


Tabela 5 - Tabela dos valores de comprimento de onda referentes a cada valor de bandgap dos fotocatalisadores com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio.

Fotocatalisador	Energia Bandgap (eV)	Comprimento de Onda (nm)
NbO_x B 4 300C	3,15	394
NbO_x A 1:2 4 300C	3,20	387
NbO_x BC 1:4 4 300C	3,50	354
NbO_x S 2 300C	2,58	480
NbO_x B 4 600C	2,82	439
NbO_x A 1:4 4 600C	2,60	476
NbO_x BC 1:4 4 600C	2,38	520
NbO_x S 2 600C	2,68	462

É importante reforçar que a redução do *bandgap* é um dos objetivos esperados quando o processo de dopagem dos fotocatalisadores a base de nióbio com carbono é realizada, visto que a diminuição do *bandgap* é um fator importante para que o fotocatalisador possa promover elétrons da sua banda de valência para a banda de condução absorvendo luz visível. Dessa maneira, a síntese realizada com o oxalato de nióbio amoniacal e as fontes de carbono alginato de sódio e bagaço de cana-de-açúcar a 300°C, não mostrou efetividade nesse parâmetro, já que os valores de *bandgap* aumentaram em relação ao fotocatalisador com ausência das fontes de carbono, o que nos indica que a dopagem nessa temperatura pode não ser efetiva, que deve ser avaliado por outras técnicas como a difração de raios-X e análise elementar CHN, por exemplo.

Nas Figuras 35, 36 e 37, podemos ver os difratogramas obtidos para os fotocatalisadores sintetizados com o oxalato de nióbio amoniacal como precursor de nióbio, e as fontes de carbono, nas temperaturas de 300 e 600 °C. Podemos observar que quando a síntese é realizada na temperatura de 300 °C não se obtém a estrutura no óxido de nióbio esperada, mas sim uma estrutura amorfa. O mesmo não ocorre quando a síntese é realizada na temperatura de 600 °C, pois observamos os sinais de óxido de nióbio para as três fontes de carbono.

No oxalato de nióbio amoniacal, ainda não se tem a estrutura formada do óxido de nióbio V. Essa estrutura só é formada ao ser realizado o tratamento térmico. Pela difração de raios-X foi possível ver que a temperatura de 300°C não é suficiente para que seja formado o óxido de nióbio V, e por isso é possível observar uma estrutura amorfa, que pode ser ainda do oxalato de nióbio amoniacal. Por isso, os fotocatalisadores sintetizados com oxalato de nióbio amoniacal a 300 °C não foram testados na produção de hidrogênio e na degradação da rodamina

6G, já que não apresentaram o perfil do difratograma do óxido de nióbio V, indicando a sua não formação de óxido de nióbio a 300 °C.

Figura 35 - Difratogramas para o fotocatalisador sintetizado com oxalato de nióbio amoniacal e alginato de sódio nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 600 °C.

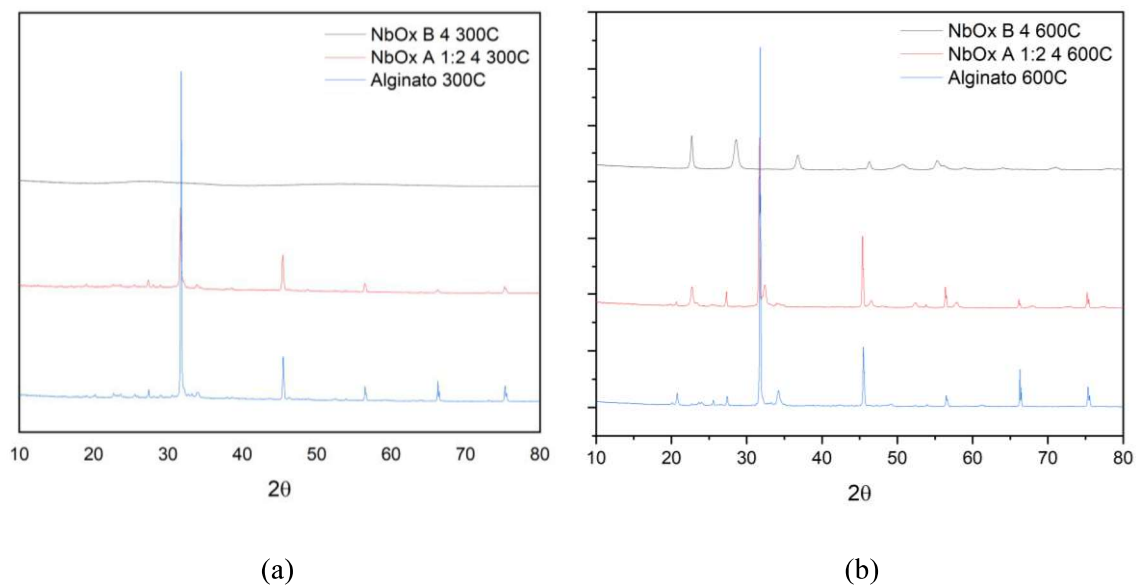


Figura 36 - Difratogramas para o fotocatalisador sintetizado com oxalato de nióbio amoniacal e bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 600 °C.

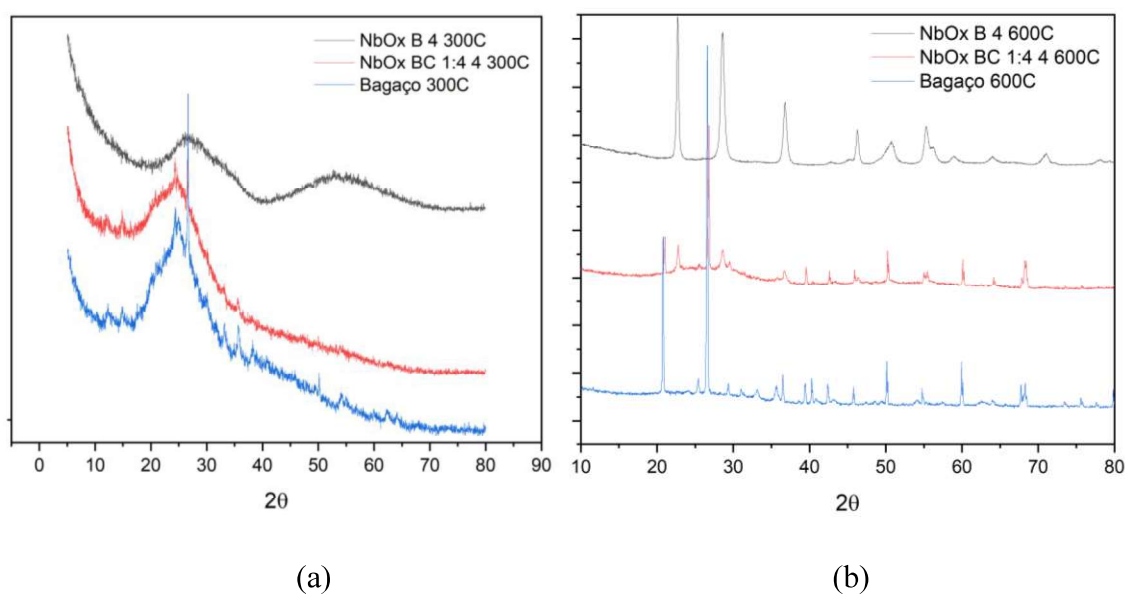
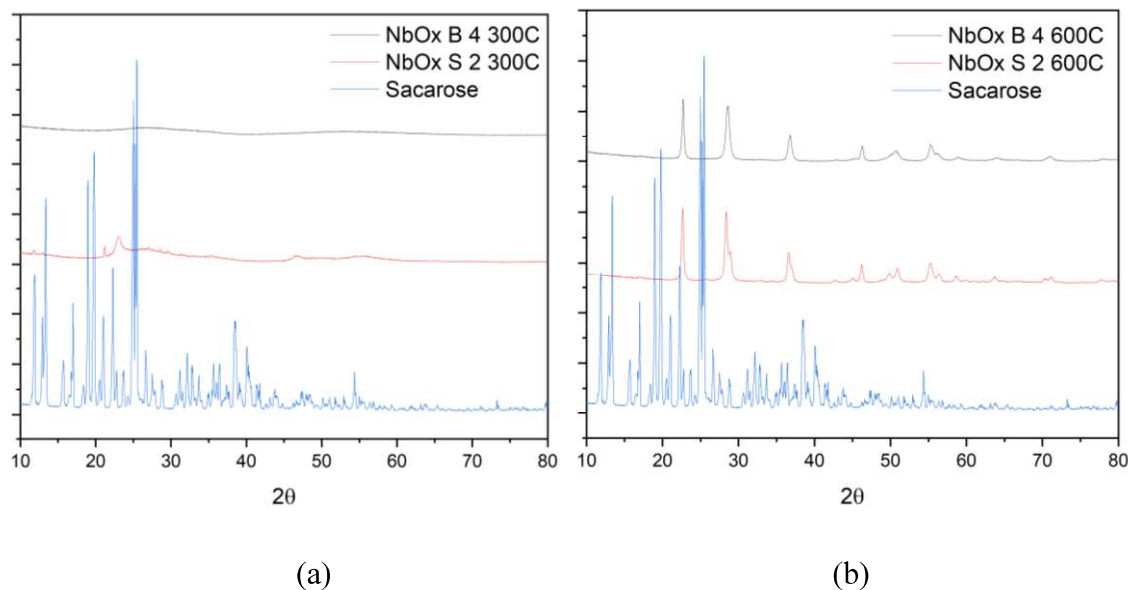


Figura 37 - Difratogramas para o fotocatalisador sintetizado com oxalato de nióbio amoniacal e sacarose nas temperaturas de (a) 300 °C e (b) 600 °C.



Os resultados da análise elementar CHN, que fornece a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras são mostrados na Tabela 5, em duplicata seguidos da média. Quando o precursor de nióbio é o óxido de nióbio V grau óptico, as porcentagens de carbono são de 10,53% para o alginato de sódio e 29,46% para o bagaço de cana-de-açúcar. Ao se avaliar esse resultado quando o precursor de nióbio é o oxalato de nióbio amoniacal, vemos que essas porcentagens são 0,105%, 0,35% e 0,355% para a sacarose, alginato de sódio e bagaço de cana, respectivamente.

No processo de dopagem, a quantidade do elemento dopante em relação ao semicondutor é muito pequena, sendo um átomo de dopante para cada 10^4 - 10^8 átomos (Asghar; Hussain, 2012). Dessa maneira, a grande quantidade de carbono obtido nas amostras provenientes do óxido de nióbio V grau óptico mostrados Tabela 6, nos leva a crer que esse carbono pode estar somente adsorvido no catalisador e não incorporado à sua estrutura. Por outro lado, os fotocatalisadores que tem como precursores o sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio apresentam quantidades baixas de carbono (abaixo de 0,4%), sendo compatíveis com a técnica de dopagem.

A síntese realizada com o óxido de nióbio V (NbO) já tem a estrutura do fotocatalisador formada, enquanto a síntese com oxalato de nióbio amoniacal (NbOx) só vai formar essa estrutura após o tratamento térmico. Por isso, a incorporação no processo de

rearranjo da estrutura pode ser mais fácil nesse caso do que no catalisador com a estrutura formada, dopando assim o fotocatalisador.

Tabela 6 - Dados da análise elementar dos fotocatalisadores.

Nome	%C ₁	%C ₂	%H ₁	%H ₂	%N ₁	%N ₂	%C	%H	%N
NbOx S 2h 600C	0.11	0.1	0.17	0.18	0	0.03	0.105	0.175	0.015
NbOx A 1-2 4 600C	0.31	0.46	0.36	0.41	0	0	0.385	0.385	0
NbOx BC 1-4 4 600C	0.35	0.36	0.3	0.36	0	0	0.355	0.33	0
NbO A 1-2 4 300C	10.35	10.71	1.19	1.09	0.11	0.12	10.53	1.14	0.115
NbO BC 1-4 4 300C	29.33	29.58	1.33	1.44	0.57	0.58	29.455	1.385	0.575

Com os dados da análise elementar, passou-se a analisar os fotocatalisadores com o sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio como precursor de nióbio, denominados **NbOx A 1:2 4 600C**, **NbOx BC 1:4 4 600C** e o **NbOx S 2 300C**, visto que as quantidades de carbono nesses fotocatalisadores são compatíveis com a dopagem. Assim, podemos ver nas Figuras 36-38 as análises de microscopia eletrônica de varredura para esses fotocatalisadores.

A imagem apresentada na Figura 38, corresponde ao fotocatalisador que utilizou como fonte de carbono o alginato de sódio aumentado em 2000x. É possível observar que não há uma homogeneidade nas partículas, com tamanhos bem variáveis, tendo as partículas menores medindo de aproximadamente 0,75 µm, enquanto as partículas maiores medem 12,33 µm. A superfície apresenta uma rugosidade acentuada, indicando a formação de poros heterogêneos. Essa porosidade pode ser favorável na eficiência catalítica. Na Figura 39, a microscopia mostra uma estrutura fibrosa bem definida, entrelaçada, e cavidades perceptíveis. Também é possível perceber uma heterogeneidade da superfície com diferentes tamanhos, porém com visivelmente maiores do que as vistas no alginato de sódio, medindo entre 36 e 191 µm. Ainda é possível perceber partículas grandes e fibrosas que podem ser ainda resíduos de bagaço de cana não carbonizado. Na Figura 40, a análise por microscopia eletrônica de varredura para o fotocatalisador sintetizado por síntese hidrotérmica com sal hidratado de oxalato de amônio e

nióbio e sacarose, com posterior tratamento térmico a 300 °C, revelou a presença de partículas granulares mais bem definidas e menos porosas quando comparadas às microscopias anteriores, além de serem mais uniformes. As partículas do fotocatalisador sintetizado com sacarose medem cerca de 2 μm .

Figura 38 – Análise por microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 2000x, para o fotocatalisador sintetizado com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio e alginato de sódio a 600 °C, denominado NbOx A 1:2 4 600C.

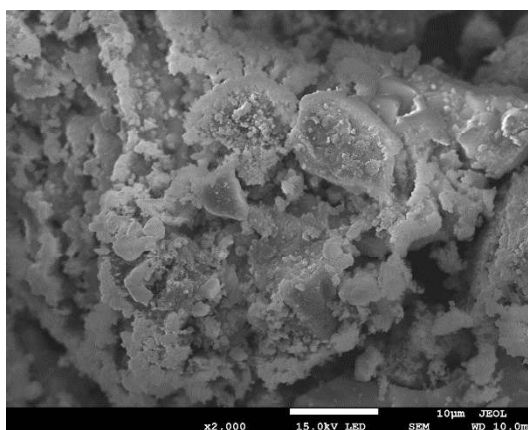
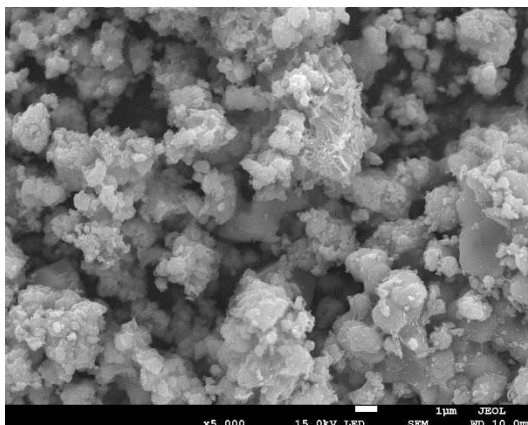


Figura 39 - Análise por microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 100x, para o fotocatalisador sintetizado com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio e bagaço de cana-de-açúcar a 600 °C, denominado NbOx BC 1:4 4 600C.



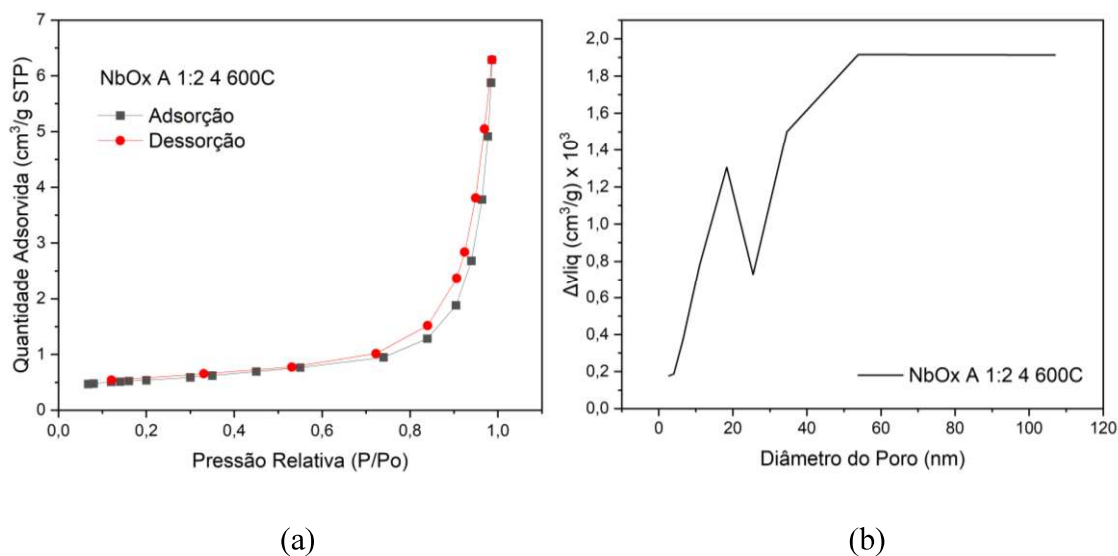
Figura 40 - Análise por microscopia eletrônica de varredura, aumentada em 5000 x, para o fotocatalisador sintetizado por síntese hidrotérmica com sal hidratado de oxalato de amônio e nióbio e sacarose com posterior tratamento térmico 300 °C, denominado NbOx S 2 300C.



As Figuras 41-43 mostram as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição do tamanho dos poros para os fotocatalisadores NbOx A 1:2 4 600C, NbOx BC 1:4 4 600C e NbOx S 2 300C, respectivamente. A Tabela 6 mostra os dados de área de superfície BET, volume, e tamanho dos poros.

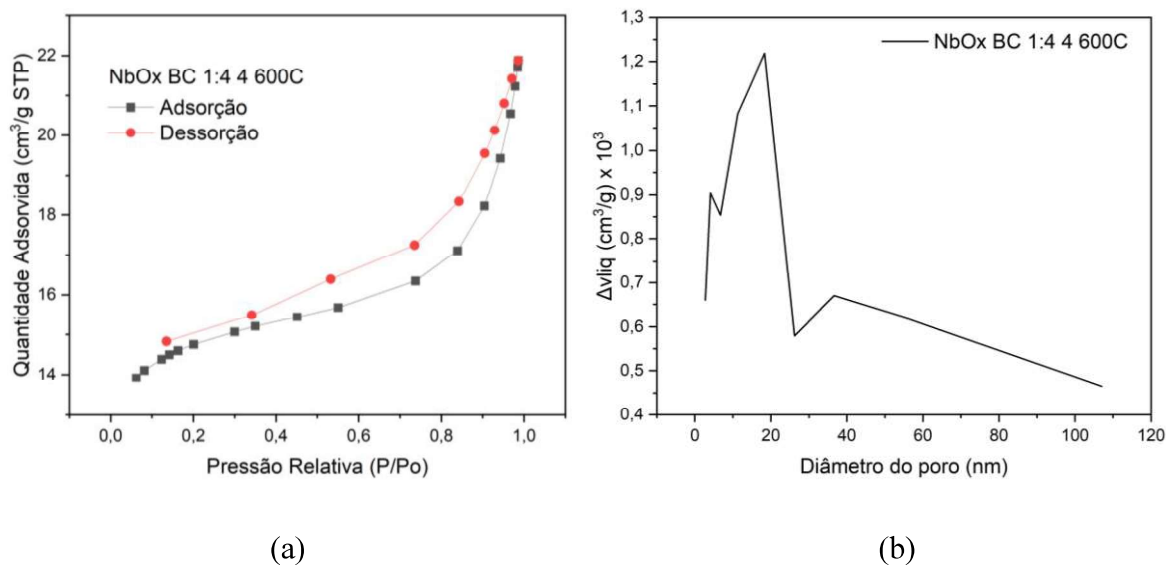
Ao analisarmos a Figura 41, o fotocatalisador NbOx A 1:2 4 600C apresenta uma forma característica da isoterma tipo III, de acordo com a classificação da IUPAC. Essa isoterma tem como característica a não formação identificável de monocamada, onde as interações adsorvente – adsorvato são relativamente fracas, resultando em moléculas adsorvidas que se agrupam em torno dos sítios mais favoráveis na superfície de um sólido poroso ou macroporoso. Além disso, essa forma indica uma área superficial baixa ($1,87 \text{ m}^2/\text{g}$), o que sugere que o material possui uma estrutura mesoporosa ou não porosa, que é corroborado pelo gráfico de distribuição de poros (Figura 39(b)), que revela a presença de mesoporos, com uma distribuição bimodal, apresentando dois picos, um em 20 nm e outro em 50 nm, além de mostrar uma contribuição significativa dos macroporos, com diâmetros maiores que 50 nm (Thommes et al., 2015).

Figura 41 – Isotherma de adsorção de N_2 para o fotocatalisador NbOx A 1:2 4 600C.



A Figura 42 apresenta as isotermas de adsorção – dessorção e distribuição de poros para o fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C. É possível observar que a isoterma apresenta a forma de uma isoterma do tipo IV(a), de acordo com a classificação da IUPAC. Essa isoterma é típica de materiais mesoporosos e a presença de uma histerese (quando a curva de adsorção não coincide com a isoterma de dessorção), embora não seja claramente definida, sugere a presença de poros em forma de fenda ou cilíndricos (Carreon et al., 2011; Thommes et al., 2015). Em altas pressões relativas, maiores do que 0,8, podemos ver que a quantidade adsorvida tem um aumento relativamente lento, o que pode indicar a condensação capilar nos mesoporos. A isoterma do tipo IV indica uma área superficial moderada a alta, devido a presença dos mesoporos (49,9 m²/g). O gráfico de distribuição de poros mostra a presença predominante de mesoporos (2-50 nm), com distribuição unimodal em 15 nm. Embora em menor quantidade, o gráfico também mostra a contribuição de macroporos, com diâmetros maiores que 50 nm.

Figura 42 – Isoterma de adsorção de N₂ para o fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C.



A Figura 43 apresenta as isotermas de adsorção – dessorção e distribuição de poros para o fotocatalisador NbOx S 2 300C. É possível observar que esta isoterma apresenta uma forma do tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC, apesar de ser praticamente linear. Essa isoterma tem como característica materiais com área superficial moderada a alta. Apesar dessa característica, a distribuição de poros (Fig. 43b) mostra uma predominância de microporos e mesoporos. É possível observar uma pequena histerese em valores de pressão relativa maiores que 0,6, o que indica a presença de mesoporos e um indício de poros em forma de fenda.

Figura 43 – Isoterma de adsorção de N₂ do fotocatalisador NbOx S 2 300C.

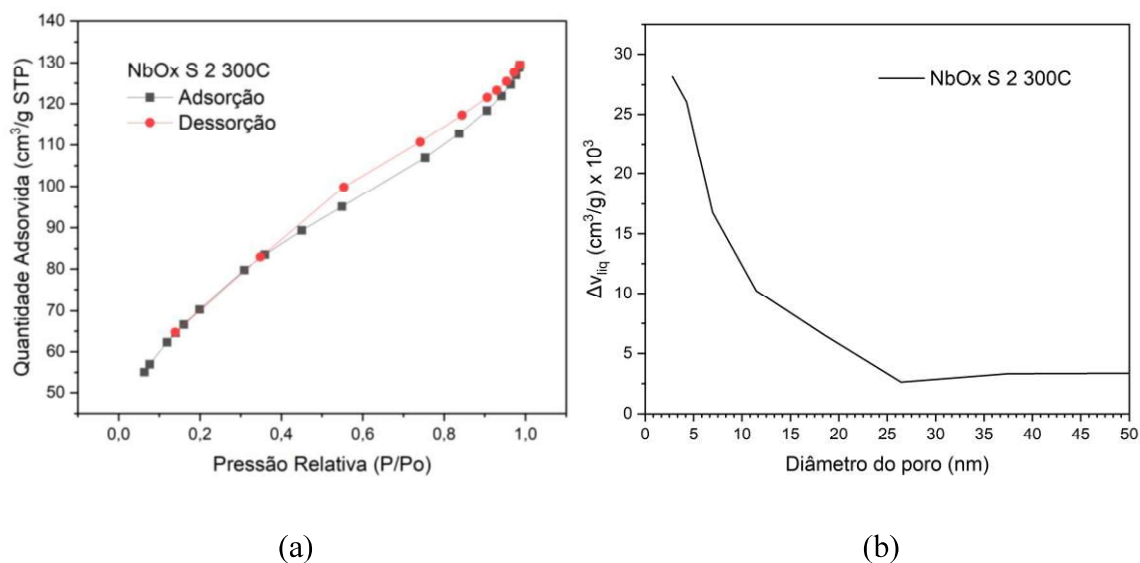


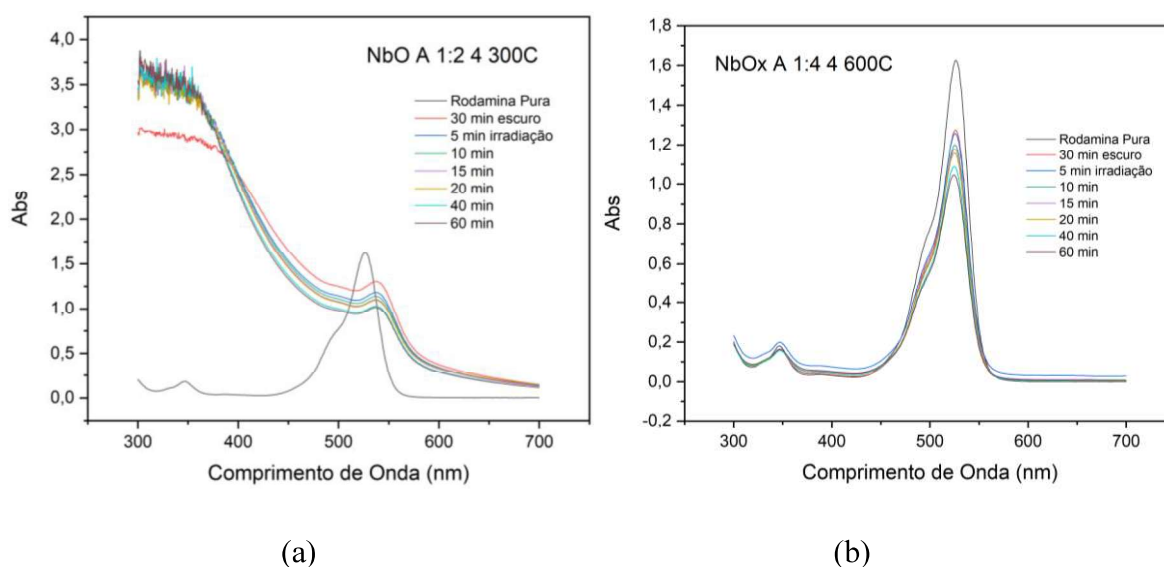
Tabela 7 – Dados de área de superfície BET, volume e tamanho do poro dos fotocatalisadores.

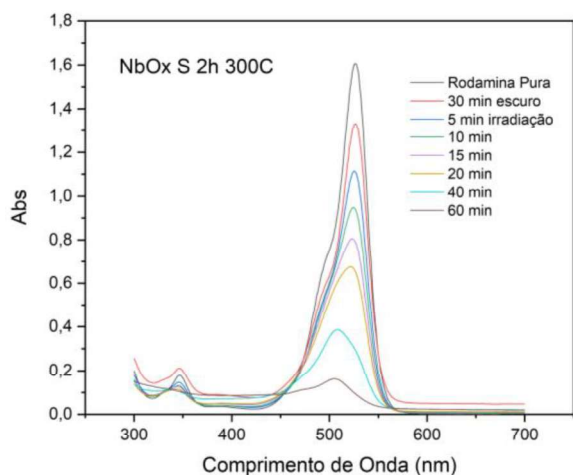
Fotocatalisador	Área de Superfície BET (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho Médio do Poro (nm)
NbOx A 1:2 4 600C	1,87	0,009091	19,5
NbOx BC 1:4 4 600C	49,9	0,033575	2,7
NbOx S 2 300C	254	0,199107	3,1

5.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA 6G

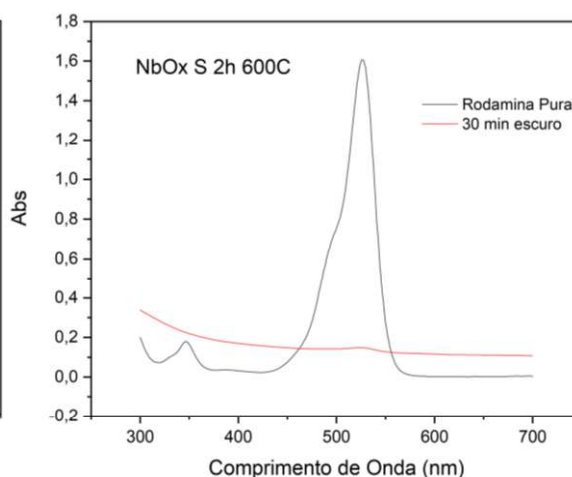
Os fotocatalisadores foram testados na degradação da rodamina 6G onde os espectros na região do UV-vis são mostrados na Figura 44 (a-f) e as curvas cinéticas dos fotocatalisadores que apresentaram degradação na Figura 45.

Figura 44 – Espectros na região do UV-vis para fotocatalisadores na degradação da Rodamina 6G durante 1 hora: (a) NbO A 1:2 4 300C; (b) NbOx A 1:4 4 600C; (c) NbOx S 2h 300C; (d) NbOx S 2h 600C; (e) NbOx BC 1:4 4 600C; (f) NbO BC 1:4 4 300C.

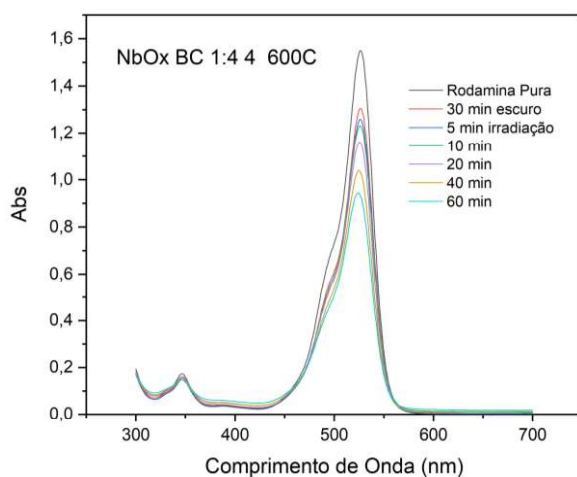




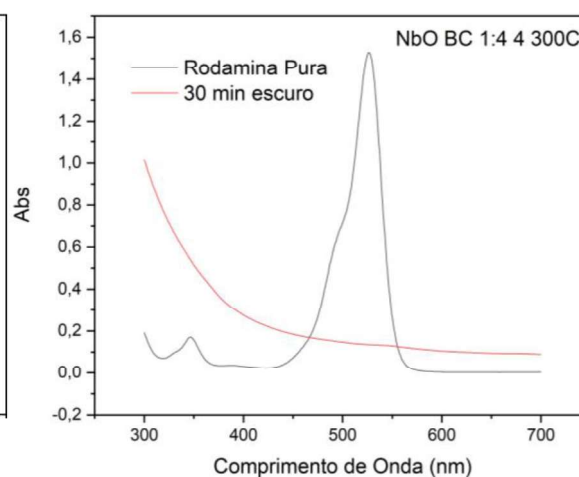
(c)



(d)



(e)



(f)

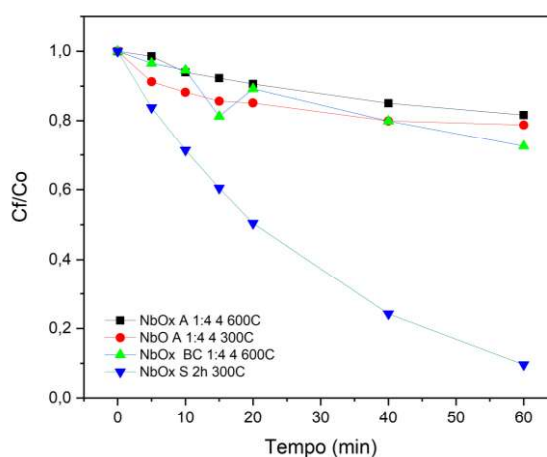
Os espectros na região do UV-vis apresentam as absorções da Rodamina 6G entre os comprimentos de onda de 300 e 700 nm, apresentando o seu máximo em aproximadamente 510 nm. Antes da irradiação da solução aquosa de Rodamina 6G, esta é deixada no escuro por 30 minutos, para posterior irradiação com LED azul, onde é visto que a absorção da Rodamina 6G vai diminuindo ao longo do tempo, devido ao processo de degradação.

Nos casos dos fotocatalisadores NbOx S 2h 600C e NbO BC 1:4 4 300C, após os primeiros 30 minutos no escuro, temos que a absorção da rodamina cai completamente,

indicando que o catalisador adsorveu todo o corante, antes mesmo de iniciar qualquer irradiação que promoveria a degradação fotocatalítica. No caso do fotocatalisador NbO BC 1:4 4 300C, esse comportamento pode ser atribuído a grande quantidade de carbono observado na análise CHN (29,5%), que pode ter contribuído para a adsorção do corante. Apesar de não ter sido realizada a análise de adsorção de N₂ para o fotocatalisador NbOx S 2h 600C, podemos comparar com a área superficial obtida para o catalisador NbOx S 2h 300C, sendo a maior entre os fotocatalisadores analisados. Por terem sido sintetizados pelo mesmo método, pode-se inferir que a sua área superficial deve ser também grande, e, portanto, pode ter contribuído para a adsorção do corante.

Todos os outros fotocatalisadores analisados apresentaram degradação do corante, com diferentes eficiências. Para analisar a cinética do processo, foram construídas curvas cinéticas para esses fotocatalisadores avaliando a porcentagem de corante degradado em uma hora de processo, mostrado na Figura 45. O fotocatalisador que apresenta a maior eficiência de degradação foi o NbOx S 2h 300C, fotocatalisador produzido com oxalato de nióbio amoniacal com sacarose por síntese hidrotérmica, com 90% de degradação em 1 hora de experimento. A área de um fotocatalisador influencia o processo fotocatalítico, ou seja, uma alta área superficial pode contribuir para a eficiência do processo fotocatalítico. Pode-se inferir que a alta área superficial encontrada nas isotermas de adsorção de N₂ para o fotocatalisador NbOx S 2h 300C (254 m²/g) pode ter contribuído para o bom desempenho do catalisador na degradação fotocatalítica da Rodamina 6G.

Figura 45 - (a) Curvas cinéticas de degradação de rodamina 6G em função do tempo utilizando fotocatalisadores de óxidos de nióbio dopados com carbono.



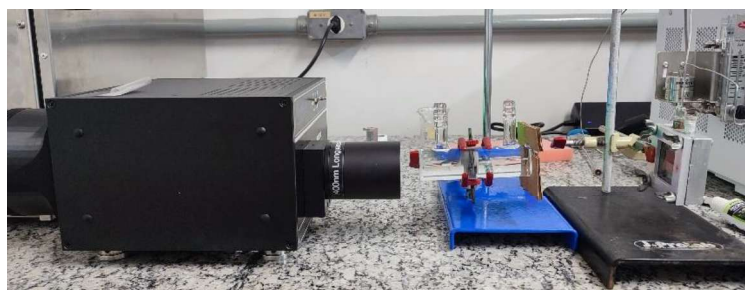
5.4 PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

A Tabela 8 resume todos os parâmetros utilizados na produção de hidrogênio com os fotocatalisadores com e sem a decoração de platina. Os parâmetros foram feitos para cada um dos fotocatalisadores sintetizados. A Figura 46 mostra o processo de produção de hidrogênio por fotocatalise utilizando o simulador solar. A célula foi acoplada diretamente ao micro CG para fazer a detecção da produção de hidrogênio, obtendo o cromatograma que mostra a detecção de hidrogênio e oxigênio. As corridas cromatográficas foram realizadas por uma hora, tempo em que a célula com o fotocatalisador foi irradiada com o simulador solar, com injeções automáticas a cada 2 minutos, obtendo cromatogramas semelhantes ao da Figura 47.

Tabela 8 – Resumo de todos os parâmetros utilizados para cada uma dos fotocatalisadores.

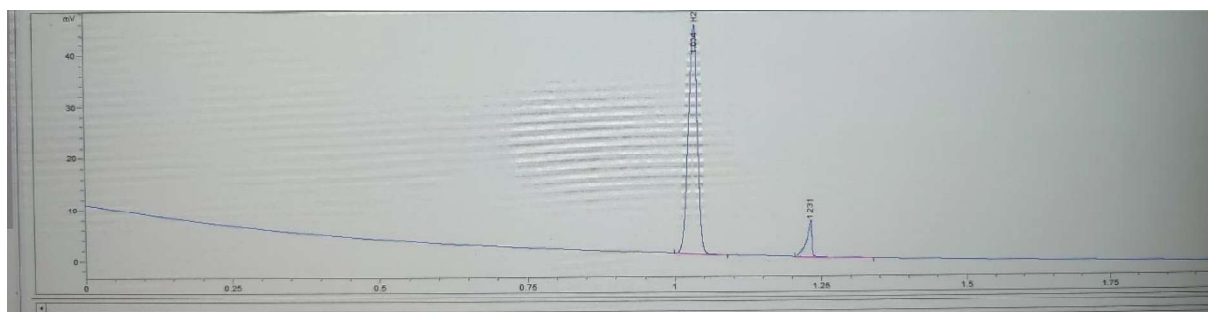
Fotocatalisadores	Quantidade (mg)	Suporte	Fonte de Luz	Célula	Reagente de Sacrifício
NbO BC 1:4 4 300C	20	Malha de Carbono	Simulador Solar	Alumínio	EDTA 20%
NbOx BC 1:4 4 600C	50	Tecido de Bagaço de Cana-de-Açúcar + PANI	Led Azul	Nylon	Metanol 20%
NbO A 1:2 4 300C					Na ₂ SO ₄ 20%
NbOx A 1:2 4 600C					
NbOx S 2h 300C					
NbOx S 2h 600C					

Figura 46 – Ilustração da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o simulador solar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Cromatograma correspondente a uma amostragem de 2 minutos do fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C Pt.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 9 apresenta os fotocatalisadores que produziram hidrogênio e os parâmetros da produção fotocatalítica. A produção fotocatalítica mostrou produção de H_2 detectável pelo micro CG para o fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C Pt, que utilizaram como suporte o tecido de algodão com PANI desprotonada, o simulador solar como fonte de luz. Foram realizados testes controle, somente com o tecido de algodão com PANI desprotonada sem fotocatalisador, para avaliar se haveria produção de H_2 , que não produziu hidrogênio. Portanto, a combinação do fotocatalisador suportado com tecido de algodão e PANI é a que gera H_2 .

Tabela 9 - Testes da produção de H_2 em diferentes condições utilizando os materiais de óxido de nióbio grau óptico e oxalato de nióbio amoniacal dopados com carbono e nitrogênio.

Fotocatalisadores	Quantidade (mg)	Suporte	Fonte de Luz	Célula	Reagente de Sacrificio
NbOx BC 1:4 4 600C Pt	20	Tecido de Bagaço de Cana-de-Açúcar + PANI	Simulador Solar	Alumínio	EDTA 20%
NbOx BC 1:4 4 600C Pt	20	Tecido de Bagaço de Cana-de-Açúcar + PANI	Simulador Solar	Alumínio	EDTA 20%
NbOx BC 1:4 4 600C Pt	50	Tecido de Bagaço de Cana-de-Açúcar + PANI	Simulador Solar	Nylon	Na_2SO_4

Alguns trabalhos na literatura mostram o aumento de atividade fotocatalítica com a utilização da PANI. Santos e seus colaboradores produziram híbridos de polianilina e óxido de

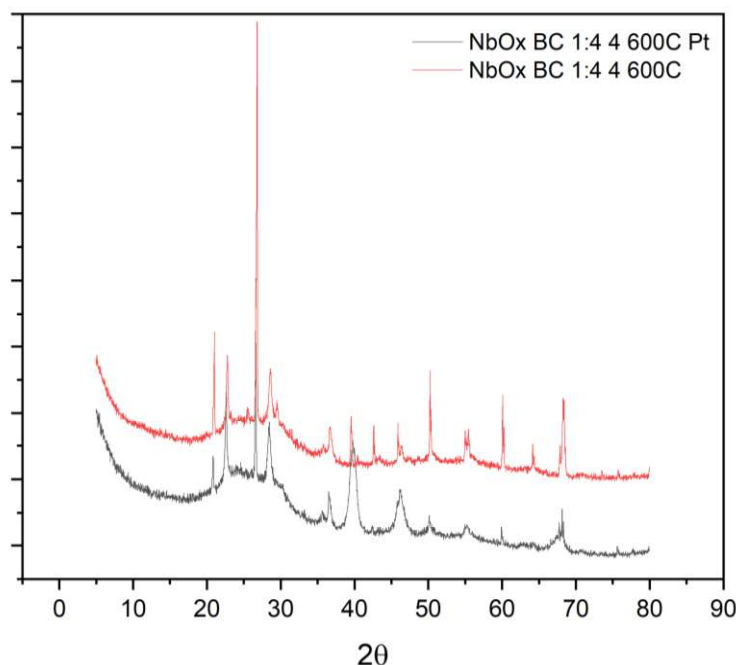
nióbio sintetizados pela reação direta entre o complexo de peroxioxalato de nióbio e sal de alumínio em meio aquoso. Os materiais híbridos apresentaram a PANI na sua forma desprotonada, onde nanopartículas de Nb_2O_5 estão dispersas homogeneamente na matriz da PANI. Esses híbridos foram testados na degradação do corante azul de metileno sob luz visível, atingindo 51% de degradação do corante com o híbrido PANI_Nb_2, que possui razão molar de 1:2 (PANI: Nb_2O_5). Aumento da atividade fotocatalítica é atribuída a PANI ser um eficiente doador de elétrons, que podem ser facilmente transferidos para a banda de condução do Nb_2O_5 (Santos; Bizeto; Camilo, 2021).

Yu e seus colaboradores apresentam um estudo sobre a modificação de tecidos de algodão utilizando compósitos de PANI e dióxido de titânio (TiO_2). Eles realizam a deposição de PANI/ TiO_2 por meio da polimerização *in situ* em uma única etapa. Os tecidos de algodão modificados com PANI/ TiO_2 apresentaram multifuncionalidades, incluindo condutividade elétrica, proteção contra raios UV e atividade fotocatalítica. Foram realizados testes de degradação fotocatalítica para avaliar a eficiência dos tecidos de algodão modificados com PANI/ TiO_2 na degradação da Rodamina B sob luz simulada, apresentando uma degradação de 87,67%. O artigo atribui o aumento da atividade fotocatalítica ao efeito sinérgico entre a PANI e o TiO_2 , que amplia a resposta espectral do TiO_2 e inibe a recombinação de elétrons e buracos (Yu et al., 2019).

Diferentemente dos artigos citados, neste trabalho, não foi feita uma síntese *in situ* do fotocatalisador com a PANI no tecido de bagaço de cana-de-açúcar. Porém, os efeitos sinérgicos também foram observados, mesmo que somente o tecido utilizado tenha sido tratado com a PANI. A alta capacidade de doação de elétrons da PANI juntamente com a dopagem com carbono, e a decoração com platina, promoveram a produção de hidrogênio pelo fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C.

Para avaliar a decoração com platina no fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C Pt, foi feita a difração de raios-X, onde o difratograma é mostrado na Figura 48. Ao realizar a análise do difratograma dos fotocatalisadores no software X'Pert High Score, podemos ver a predominância da estrutura ortorrômbica no óxido de nióbio, além do sinal intenso em $2\theta = 40^\circ$ no difratograma do fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C Pt, indicando a presença da platina, o que confirma a decoração feita pelo método fotoquímico.

Figura 48 - Difratoograma do fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C com e sem a decoração com platina.



O micro CG disponível no laboratório, apresentou problemas técnicos durante o desenvolvimento do projeto, o que atrapalhou a quantificação do hidrogênio produzido. Dessa maneira, foi utilizado outro cromatógrafo a gás do Laboratório de Catálise e Energia Sustentável – LACES – IQ/UFRJ (490 Micro GC da Agilent Technologies), com detector de condutividade térmica e injeção manual, para quantificar o hidrogênio produzido com o catalisador NbOx BC 1:4 4 600C Pt. A irradiação foi realizada durante 65 minutos, amostrando 1,0 mL de gás a cada 5 minutos. A corrida cromatográfica dura 2 minutos.

A curva de área do hidrogênio por tempo é mostrada na Figura 49. É possível observar que a partir do segundo ponto a área do hidrogênio começa a cair, e estabilizando, o que não era o esperado, visto que há um acúmulo de gás hidrogênio na célula. O esperado é uma curva ascendente, devido a produção de hidrogênio, com posterior estabilização. Esse comportamento levantou a hipótese de que a amostragem de 1,0 mL feita já poderia ter retirado todo o hidrogênio produzido da célula. Por isso, foram realizados mais dois experimentos com amostragem menor, de 30 microlitros e outra de 0,5 mL, que são mostradas na Figura 50(a) e 50(b).

Figura 49 – Curva de produção de hidrogênio: área de unidade de área de hidrogênio por tempo em minutos com amostragem de 1,0 mL.

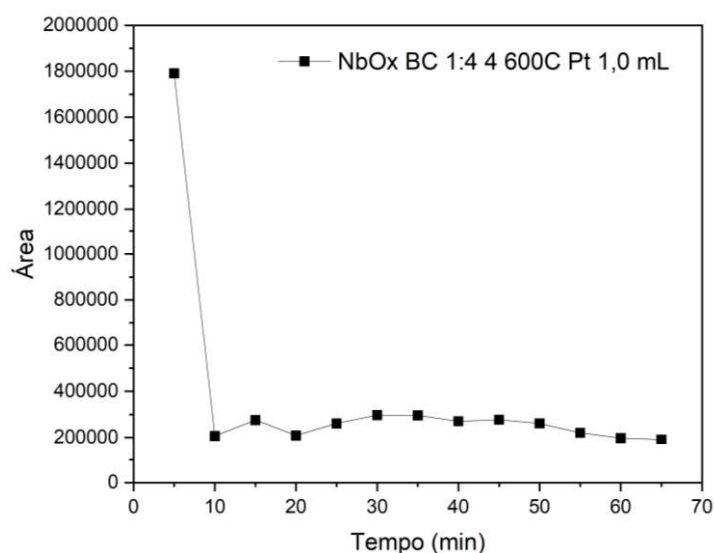
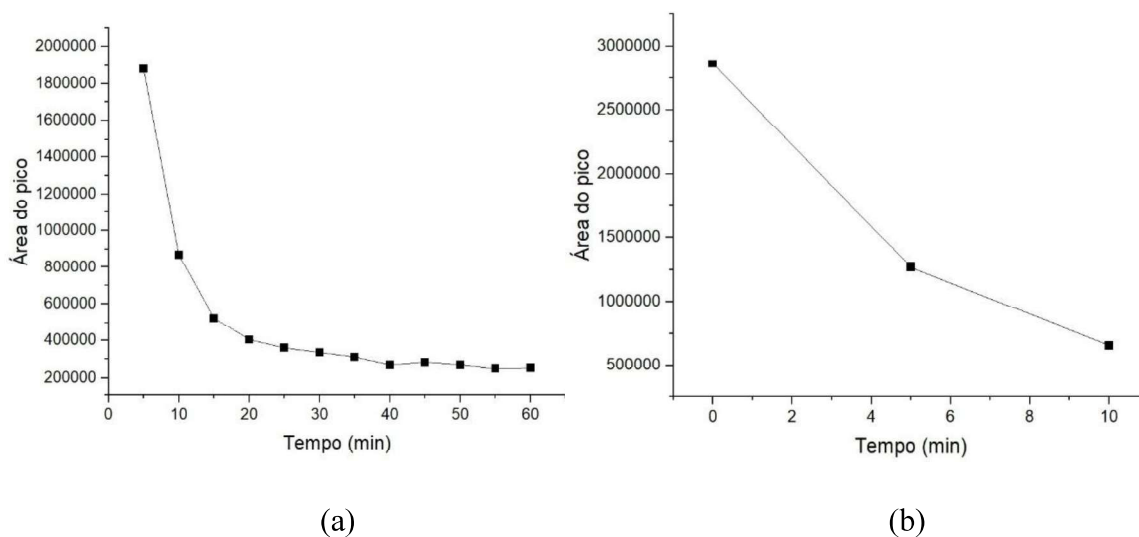


Figura 50 – Curva de produção de hidrogênio: área de unidade de área de hidrogênio por tempo em minutos com amostragem de (a) 30 μ L e (b) 0,5 mL.

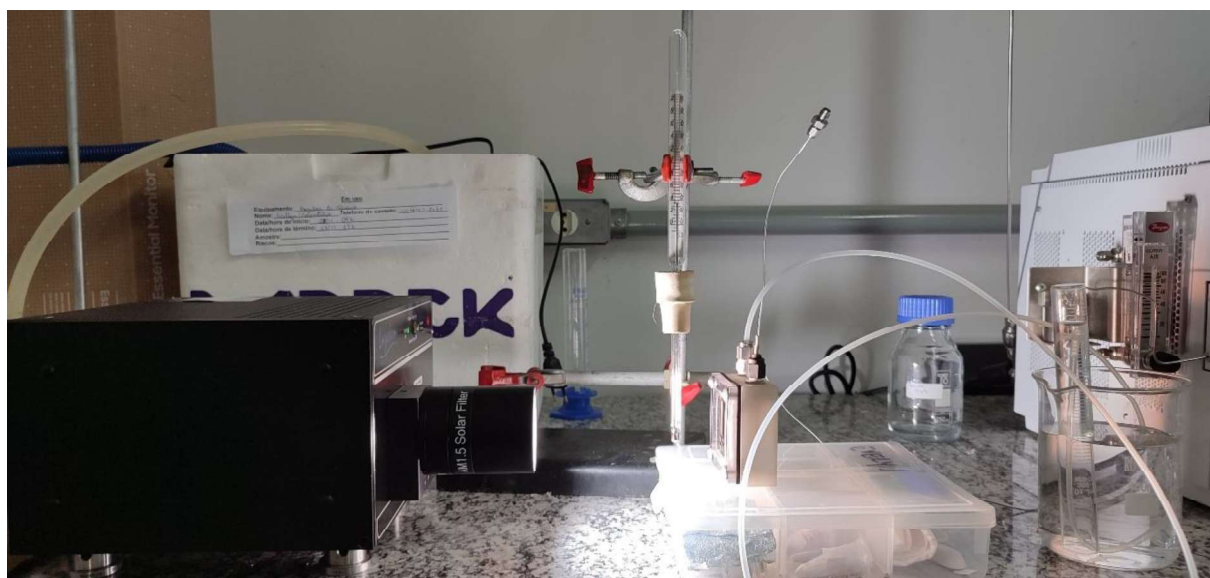


Como é possível observar, a redução do volume de amostragem não mudou o comportamento da curva de hidrogênio. Isso pode ser consequência da limitação de se amostrar

manualmente a cada minuto, pois todo o hidrogênio produzido pode ser produzido nos primeiros 10 minutos, não sendo possível observar o crescimento da curva, para posterior estabilização.

A fim de obter mais resultados de quantificação, também se utilizou o recurso da proveta invertida (Vaz; Acciari; Codaro, 2011), que capta a quantidade de gás total produzida durante o processo fotocatalítico, que pode ser medido através da proveta, como mostrado na Figura 51.

Figura 51 – Imagem da produção fotocatalítica de hidrogênio na proveta invertida.

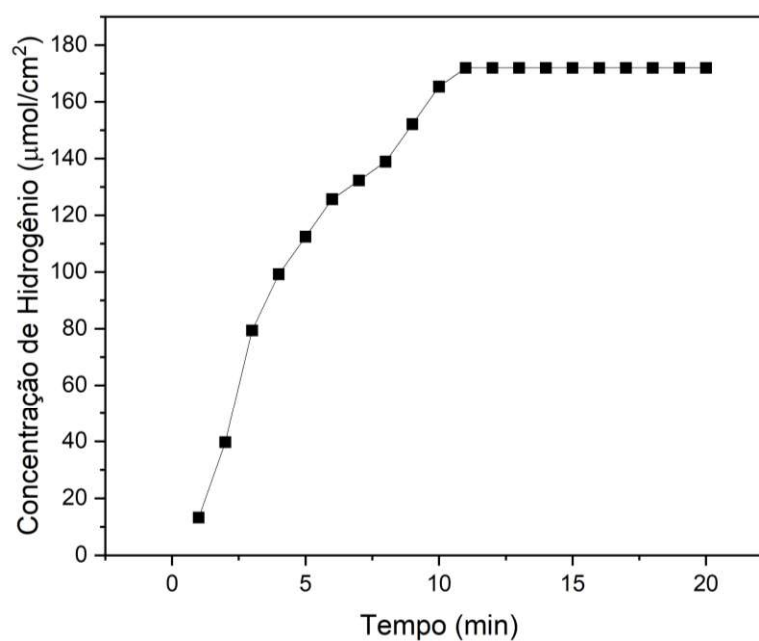


Fonte: Elaborado pelo autor.

A produção fotocatalítica de hidrogênio na proveta invertida foi realizada durante 20 minutos com o fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C Pt, observando a cada minuto o volume de gás captado pela proveta. Levando em consideração a estequiometria da reação de produção de hidrogênio a partir da água, temos a razão de 2:1 (hidrogênio/oxigênio), ou seja, 2/3 do volume total de gás produzido é hidrogênio e 1/3 oxigênio. Assim, foi construída a Tabela 10, onde foi calculada também a concentração de hidrogênio, em $\mu\text{mol cm}^{-2}$. A partir desses dados, foi plotado o gráfico de concentração de hidrogênio, em $\mu\text{mol cm}^{-2}$, por tempo, mostrado na Figura 52.

Tabela 10 – Dados da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando a proveta invertida.

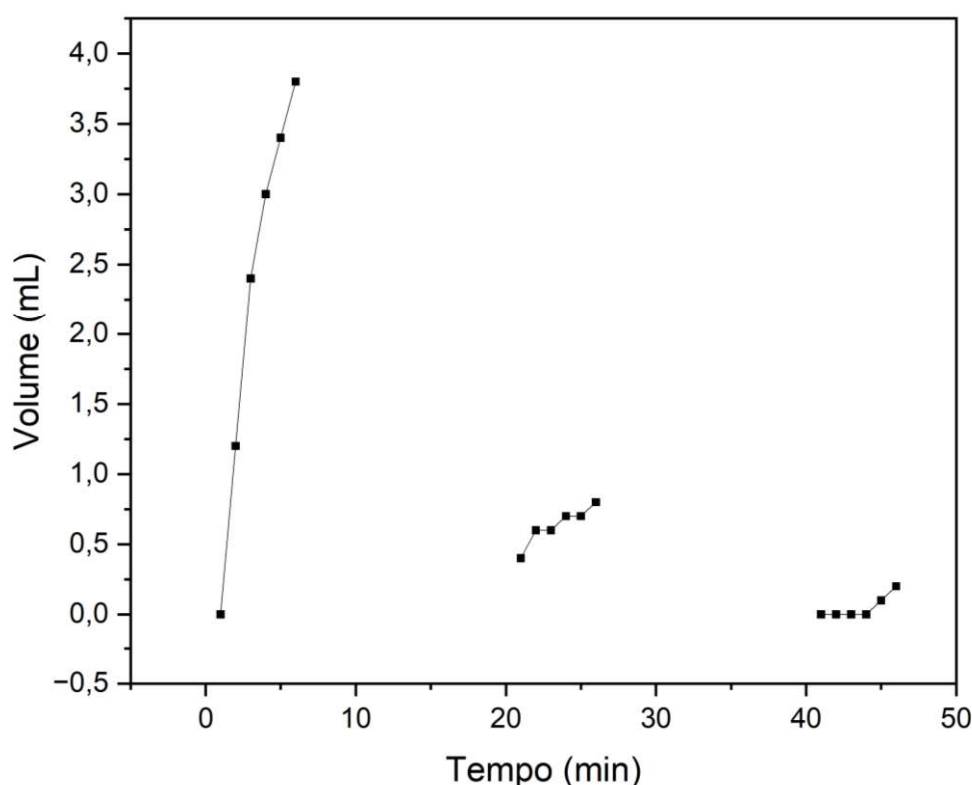
Tempo (min)	Volume Total (mL)	Volume de Hidrogênio (mL)	Concentração de Hidrogênio ($\mu\text{mol cm}^{-2}$)
1	0,4	0,3	13,2
2	1,2	0,8	39,7
3	2,4	1,6	79,4
4	3,0	2,0	99,2
5	3,4	2,3	112,4
6	4,0	2,5	125,7
7	4,2	2,7	132,3
8	4,6	2,8	138,9
9	5,0	3,1	152,1
10	5,2	3,5	165,3
11	5,2	3,5	172,0
12	5,2	3,5	172,0
13	5,2	3,5	172,0
14	5,2	3,5	172,0
15	5,2	3,5	172,0
16	5,2	3,5	172,0
17	5,2	3,5	172,0
18	5,2	3,5	172,0
19	5,2	3,5	172,0
20	5,2	3,5	172,0

Figura 52 – Gráfico de concentração de hidrogênio por tempo.

Ao analisarmos a Figura 52 podemos ver a curva de concentração de hidrogênio, em mmol cm^{-2} , ao longo do tempo, durante 20 minutos. Vemos que a produção de gás tem uma curva ascendente até os 10 minutos e depois se estabiliza, apresentando o comportamento de curva esperado para o processo de produção de hidrogênio, sendo a concentração máxima de hidrogênio calculada levando em consideração a estequiometria da reação de produção de hidrogênio a partir da água e a área do suporte, igual a $172 \mu\text{mol cm}^{-2}$, que adicionando o tempo (11 minutos para atingir esta concentração) temos um valor de $15,6 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Em comparação com a literatura, Li e seus colaboradores (Li et al., 2013), por exemplo, utilizando o catalisador $\text{Pt/Nb}_2\text{O}_5$ sob irradiação de lâmpada de Xe 300W ($\lambda > 420 \text{ nm}$) produziu hidrogênio em uma concentração de $130 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Ding e seus colaboradores (Ding et al., 2018b) utilizaram um fotocatalisador $\text{Pt/C-Nb}_2\text{O}_5$ sob irradiação de lâmpada de Xe 300W ($\lambda > 420 \text{ nm}$), utilizando como reagente de sacrifício o metanol produziu aproximadamente $39 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Dessa maneira, podemos dizer que o fotocatalisador $\text{NbOx BC 1:4 4 600C Pt}$ é um catalisador eficiente quando comparado a trabalhos semelhantes na literatura.

Foi realizado também um teste de reuso do catalisador, onde após 6 minutos de irradiação fez-se um corte na irradiação por 15 minutos, para avaliar se o fotocatalisador continuaria a produzir hidrogênio. A produção foi realizada coletando-se o volume de gás produzido na proveta invertida, onde a curva é mostrada na Figura 53. Como é possível observar, a produção de hidrogênio cai drasticamente após o corte de 15 minutos da irradiação, o que indica que o fotocatalisador não seja muito adequado para o reuso.

Figura 53 – Curva de produção de hidrogênio com reuso do fotocatalisador.



5.4 ASPECTOS IMPORTANTES SOBRE O TRABALHO

É importante ressaltar neste trabalho, a inovação de se utilizar como fontes de carbono o bagaço de cana-de-açúcar, alginato de sódio e sacarose, que são fontes baratas e sustentáveis. Existem outros trabalhos que utilizam a sacarose como fonte de carbono, mas até o presente momento da escrita deste trabalho, não há registros do uso de bagaço de cana-de-açúcar ou alginato de sódio, apesar desse último não ter mostrado resultados eficientes de degradação ou produção de hidrogênio.

Outro aspecto que eleva a inovação desse trabalho é o uso da polianilina (PANI) depositada no tecido de bagaço de cana-de-açúcar. Alguns trabalhos mencionados anteriormente utilizaram a PANI *in situ* na síntese do catalisador, formando um híbrido. Neste trabalho, a PANI atua sem uma reação prévia com o catalisador, o que também não foi relatado ainda na literatura.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou a síntese e caracterização de catalisadores à base de nióbio dopados com carbono, visando a sua aplicação na produção de hidrogênio verde por meio da fotocatalise, além da degradação da rodamina 6G. A motivação deste estudo reside na crescente demanda por fontes de energia limpas e sustentáveis, sendo o hidrogênio considerado um promissor substituto dos combustíveis fósseis, que a ainda constituem a principal matriz energética mundial.

A fotocatalise surge como uma alternativa sustentável para a geração de hidrogênio verde, uma vez que permite a clivagem da molécula de água por meio da ação da luz. Para aumentar a eficiência do processo, é essencial o desenvolvimento de catalisadores eficientes. O óxido de nióbio V (Nb_2O_5) destaca-se como um material promissor, em razão de sua grande disponibilidade no Brasil e de propriedades físico-químicas semelhantes às do dióxido de titânio (TiO_2), o fotocatalisador mais utilizado atualmente. No entanto, ambos apresentam limitada absorção na região visível, que corresponde a mais de 40% do espectro da luz solar.

Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados fotocatalisadores para a produção de hidrogênio verde por fotocatalise e para a degradação fotocatalítica da Rodamina 6G. O fotocatalisador NbOx S 2h 300C, sintetizado por síntese hidrotérmica, foi capaz de degradar mais de 90% da solução aquosa da rodamina 6G em 1 hora de irradiação, destacando-se como material eficiente para essa aplicação. Por sua vez, o fotocatalisador NbOx BC 1:4 4 600C Pt, conseguiu atingir a concentração de hidrogênio de $172,0 \mu\text{mol cm}^{-2}$ em 11 minutos de irradiação, demonstrando um elevado desempenho na geração de hidrogênio verde.

A estratégia utilizada na síntese de todos os fotocatalisadores teve como premissa a sustentabilidade, utilizando fontes renováveis, como o bagaço de cana-de-açúcar, por exemplo, na etapa da dopagem. Esse enfoque torna os materiais ainda mais interessantes, ao integrar a produção sustentável de hidrogênio com a remediação ambiental de poluentes orgânicos.

Em suma, esta pesquisa contribui para o avanço no desenvolvimento de novos materiais fotocatalíticos, com potencial aplicação na produção de hidrogênio verde. Os catalisadores à base de nióbio dopados com carbono demonstraram desempenho promissor, e os resultados obtidos poderão embasar futuras pesquisas voltadas ao aprimoramento das propriedades fotocatalíticas e à otimização de processos para uma produção de hidrogênio mais eficiente e economicamente viável.

Referências Bibliográficas

- ABD-ELRAHMAN, M. I.; AHMED, S. M. Thermal Degradation Kinetics and Geometrical Stability of D-Sucrose. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 58, n. 6, p. 322–335, 15 abr. 2009.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ by doping it with calcium ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 1, p. 168–178, maio 2011.
- ALAY-E-ABBAS, S. M. et al. Characterization techniques for bionanocomposites. Em: **Bionanocomposites**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 105–144.
- AMETA, R; AMETA, S. C. **Photocatalysis Principles and Applications**. FL, EUA: CRC Press, 2017. v. 1
- ASGHAR, H. M. A.; HUSSAIN, S. N. Doped Metal Oxide (ZnO) and Photocatalysis: A Review. **Journal of Pakistan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, n. 1, p. 11–19, 2012.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry - Thermodynamics, Structure, and Change**. 10^a ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2014.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- AU-PREE, S. et al. Enhanced Photocatalytic Activity of C-doped TiO₂ under Visible Light Irradiation: A Comparison of Corn Starch, Honey, and Polyethylene Glycol as a Carbon Sources. **Engineering Journal**, v. 25, n. 1, p. 53–68, 31 jan. 2021.
- BIRKHOLZ, M.; FEWSTER, PAUL; GENZEL, CHRISTOPH. Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. **Wiley**, p. 378, 2005.
- BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 293–465, 1 jan. 2007.
- BRETT, D. J. L. et al. The role of the fuel in the operation, performance and degradation of fuel cells. Em: **Functional Materials for Sustainable Energy Applications**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 249–278.
- CALVIN, K. et al. **IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]**. IPCC, Geneva, Switzerland. [s.l.] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 25 jul. 2023. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>>. Acesso em: 27 jan. 2025.
- CARAPPELLUCCI, R.; GIORDANO, L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Power Sources**, v. 469, p. 228391, set. 2020.

CARREON, M. L. et al. Photocatalytic degradation of organic dyes by mesoporous nanocrystalline anatase. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 474–478, fev. 2011.

CENTURION, H. A. **Fotocatalisadores baseados em titanato de estrôncio para produção de hidrogênio verde através da fotólise da água: estudo da dopagem com molibdênio e formação de junções p - n**. Doutorado Direto em Física Aplicada—São Carlos: Universidade de São Paulo, 5 maio 2023.

CHEN, H. et al. Pyrolysis characteristics of sucrose biomass in a tubular reactor and a thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 95, p. 425–430, maio 2012.

COSTA, H.; JPUNIOR, E. Estudo de filmes e hidrogéis a base de alginato e goma gelana visando aplicações na regeneração de discos intervertebrais. **Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais**, p. 113, 2015.

CRAIG, M. J. et al. Universal scaling relations for the rational design of molecular water oxidation catalysts with near-zero overpotential. **Nature Communications**, v. 10, p. 4993, 2019.

DING, S. et al. Synthesis and Visible-light Photocatalytic Performance of C-doped Nb₂O₅ with High Surface Area. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 34, n. 2, p. 274–278, abr. 2018a.

DING, S. et al. Synthesis and Visible-light Photocatalytic Performance of C-doped Nb₂O₅ with High Surface Area. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 34, n. 2, p. 274–278, abr. 2018b.

DONG, F. et al. Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO₂ Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 27, p. 13285–13292, 14 jul. 2011.

ERSOZ, A. Investigation of hydrocarbon reforming processes for micro-cogeneration systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 23, p. 7084–7094, dez. 2008.

FLORES-HERNÁNDEZ, C. G. et al. Synthesis of a Biodegradable Polymer of Poly (Sodium Alginate/Ethyl Acrylate). **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 504, 7 fev. 2021a.

FLORES-HERNÁNDEZ, C. G. et al. Synthesis of a Biodegradable Polymer of Poly (Sodium Alginate/Ethyl Acrylate). **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 504, 7 fev. 2021b.

GEISLER, T. et al. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 192–200, set. 2016.

GERMSCHIEDT, R. L. et al. Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 2, n. 10, p. 2100093, out. 2021.

GÓMEZ, L. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Micro/nanoscale mesoporous Nb₂O₅ particles: Effect of synthesis conditions and doping with N, C, or S on their properties. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 17, p. 43–57, fev. 2019a.

GÓMEZ, L. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Micro/nanoscale mesoporous Nb₂O₅ particles: Effect of synthesis conditions and doping with N, C, or S on their properties. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 17, p. 43–57, fev. 2019b.

IEA. World Energy Outlook 2024. n. 2024, p. 398, nov. 2024.

IRENA. **Decarbonising end-use sectors: practical insights on green hydrogen**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2021.

JAAFAR, S. N. H. et al. Natural dyes as TiO₂ sensitizers with membranes for photoelectrochemical water splitting: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 698–709, out. 2017.

JAFARI, T. et al. Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. **Molecules**, v. 21, n. 7, p. 900, 9 jul. 2016.

KHALILI, A. et al. Fe-doped TiO₂ sonocatalytic process for removal of ofloxacin and ciprofloxacin from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 273, p. 281–291, out. 2022.

KHAN, S. et al. Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. **ACS Omega**, v. 9, n. 20, p. 21751–21767, 21 maio 2024a.

KHAN, S. et al. Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. **ACS Omega**, v. 9, n. 20, p. 21751–21767, 21 maio 2024b.

KOVAČ, A.; PARANOS, M.; MARCIUŠ, D. Hydrogen in energy transition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 16, p. 10016–10035, mar. 2021.

KULKARNI, A. K. et al. Nanostructured N-doped orthorhombic Nb₂O₅ as an efficient stable photocatalyst for hydrogen generation under visible light. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 43, p. 14859–14868, 2017.

KULKARNI, A. K. et al. In situ preparation of N doped orthorhombic Nb₂O₅ nanoplates /rGO composites for photocatalytic hydrogen generation under sunlight. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 43, p. 19873–19884, out. 2018.

KUMAR, M. et al. Thermal degradation kinetics of sugarcane leaves (*Saccharum officinarum* L) using thermo-gravimetric and differential scanning calorimetric studies. **Bioresource Technology**, v. 279, p. 262–270, maio 2019.

KUMAR, M. et al. Production of Green Hydrogen through Photocatalysis. Em: KUMAR, A. (Ed.). **ACS Symposium Series**. Washington, DC: American Chemical Society, 2024. v. 1468p. 1–24.

L. GARCIA. Compendium of Hydrogen Energy. Em: **Compendium of Hydrogen Energy**. [s.l.] Elsevier, 2015. v. 1p. iii.

LI, L. et al. Niobium pentoxide hollow nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11894, 2013.

LI, X. et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 6, p. 2485–2534, 2015.

LOPES, O. F. et al. NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb₂ O₅ AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. **Química Nova**, 2014.

MCCRORY, C. C. L. et al. Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 13, p. 4347–4357, 8 abr. 2015.

MIESSLER, G.; FISCHER, P.; TARR, D. **Química Inorgânica**. 5. ed. São Paulo: Person Education do Brasil, 2014.

MOZAFFARI MAJD, M. et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, mar. 2022.

NAJAFI, H.; GOLROKH SANI, A.; SOBATI, M. A. Thermogravimetric and thermo-kinetic analysis of sugarcane bagasse pith: a comparative evaluation with other sugarcane residues. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 2076, 24 jan. 2024.

NASIRIAN, M. et al. Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide using non-metal doping methods under visible light: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 9, p. 2009–2032, set. 2018.

NAWAWI, W. I.; NAWI, M. A. Carbon coated nitrogen doped P25 for the photocatalytic removal of organic pollutants under solar and low energy visible light irradiations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 383–384, p. 83–93, mar. 2014.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, jan. 2017.

OCENIC, E.-L.; TANȚĂU, A. Redefining the Hydrogen “Colours” based on Carbon Dioxide Emissions: A New Evidence-Based Colour Code. **Proceedings of the International Conference on Business Excellence**, v. 17, n. 1, p. 111–121, 1 jul. 2023.

OSTERLOH, F. E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 35–54, 1 jan. 2008.

PAI, Y.-H.; FANG, S.-Y. Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ photocatalysts with CuO, NiO and Pt cocatalyst for hydrogen production by light-induced water splitting. **Journal of Power Sources**, v. 230, p. 321–326, maio 2013.

PARK, Y. et al. Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1–2, p. 355–361, set. 2009.

- PARKINSON, B. et al. Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 5, p. 2540–2555, fev. 2018.
- PINO, E. et al. Photocatalytic Degradation of Aqueous Rhodamine 6G Using Supported TiO₂ Catalysts. A Model for the Removal of Organic Contaminants From Aqueous Samples. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 365, 5 maio 2020.
- PIRES, B. M.; FORMIGA, A. L. B.; BONACIN, J. A. Electrochemical water oxidation by cobalt-Prussian blue coordination polymer and theoretical studies of the electronic structure of the active species. **Dalton Transactions**, 15 fev. 2019.
- RAFIQUE, M. et al. Hydrogen Production Using TiO₂ -Based Photocatalysts: A Comprehensive Review. **ACS Omega**, v. 8, n. 29, p. 25640–25648, 25 jul. 2023.
- RAMÍREZ-ORTEGA, D. et al. Exploring the photocatalytic production of hydrogen by Co, Cu or Pd species as co-catalysts supported on a Zn_xTi_{1-x}O₃ perovskite/TiO₂ structure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 89, p. 1135–1148, nov. 2024.
- RANDENIYA, L. K.; MURPHY, A. B.; PLUMB, I. C. A study of S-doped TiO₂ for photoelectrochemical hydrogen generation from water. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 4, p. 1389–1399, fev. 2008.
- SANTANA, D. M. D. et al. **Rotas de produção de hidrogênio e os principais tipos de eletrolisadores**. Brasília, DF: [s.n.]. v. 2
- SANTOS, M. C.; BIZETO, M. A.; CAMILO, F. F. Polyaniline–niobium oxide nanohybrids with photocatalytic activity under visible light irradiation. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 19, p. 8619–8628, 2021.
- SCHREIBER, A. et al. Thickness of Adsorbed Nitrogen Films in SBA-15 Silica from Small-Angle Neutron Diffraction. Em: **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.] Elsevier, 2007. v. 160p. 17–24.
- SENGODAN, S. et al. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 761–780, fev. 2018.
- SEPEHRI, S. et al. The evaluation of autothermal methane reforming for hydrogen production over Ni/CeO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 49, p. 22340–22346, dez. 2018.
- SHINDE, Y. et al. Decoration of Pt on the metal free RGO-TiO₂ composite photocatalyst for the enhanced photocatalytic hydrogen evolution and photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutant β blocker. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 8, p. 4015–4027, fev. 2018.
- SOARES, J. P. et al. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. **São Paulo**, 2004.
- SOUNDARYA, T.L. et al. Pt-doped TiO₂ nanotubes as photocatalysts and electrocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ generation, electrochemical sensing, and supercapacitor

applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 85, n. 82, p. 31855–31874, 30 set. 2023.

SOUZA, M. et al. Effect of the Synthesis Parameters on the Physicochemical Properties and Photocatalytic Performance of Nb₂O₅ to Water Treatment and H₂ Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 35, n. 5, p. 1–13, 2024.

SU, K. et al. Nb₂O₅-Based Photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, n. 8, p. 2003156, abr. 2021.

SUBRAMANIAN, K.S. et al. Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications. **Daya Publishing House**, 2018.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, dez. 2001.

TENTU, R. D.; BASU, S. Photocatalytic water splitting for hydrogen production. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 5, n. 1, p. 56–62, out. 2017.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TIAN, L. et al. Cocatalysts for Photocatalytic Overall Water Splitting: A Mini Review. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 355, 5 fev. 2023.

TOPARE, N. S. et al. Niobium pentaoxide (Nb₂O₅) as an efficient photocatalyst for photocatalytic degradation of rhodamine-B. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 71, n. 12, p. 1344–1350, 1 dez. 2022.

ÜCKER, C. L. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb₂O₅ synthesized with different niobium precursors: Factorial design of experiments. **Ceramics International**, v. 47, n. 14, p. 20570–20578, jul. 2021.

USMAN, M. R. Hydrogen storage methods: Review and current status. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112743, out. 2022.

VAZ, E. L. S.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N. Um método para avaliar a taxa de corrosão. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1288–1290, 2011.

WANG, Q.; DOMEN, K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 919–985, 22 jan. 2020.

WANG, W. et al. Nitrogen-doped TiO₂ microspheres with hierarchical micro/nanostructures and rich dual-phase junctions for enhanced photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 47, p. 40923–40931, 2016.

XIANG, Y. et al. Study on the biomass-based integrated gasification combined cycle with negative CO₂ emissions under different temperatures and pressures. **Energy**, v. 179, p. 571–580, jul. 2019.

YAP, J.; MCLELLAN, B. A Historical Analysis of Hydrogen Economy Research, Development, and Expectations, 1972 to 2020. **Environments**, v. 10, n. 1, p. 11, 6 jan. 2023.

YU, J. et al. Cotton fabric finished by PANI/TiO₂ with multifunctions of conductivity, anti-ultraviolet and photocatalysis activity. **Applied Surface Science**, v. 470, p. 84–90, mar. 2019.

YUDASARI, N. et al. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine 6G (R6G) using ZnO–Ag nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid (PLAL). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 886, p. 161291, dez. 2021.

ZHU, T.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni–CeO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 208, n. 1–2, p. 403–417, fev. 2001.