

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS ULTRAFINAS À BASE DE Nb_2O_5
PARA A FOTOCONVERSÃO GASOSA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Ana Carolina Figueiredo Prado

São Carlos-SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS ULTRAFINAS À BASE DE Nb₂O₅
PARA A FOTOCONVERSÃO GASOSA DE DIÓXIDO DE CARBONO**

Ana Carolina Figueiredo Prado

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Ana Paula da Luz

Coorientadora: Dra. Elaine Cristina Paris

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.353014/2019-00

São Carlos/SP

2021

DEDICATÓRIA

Agradeço à minha mãe Denice e ao meu pai Roberto (*in memoriam*) por todo o empenho e dedicação a conquistar o impossível para educar de maneira consciente suas filhas, mesmo enfrentando muitas dificuldades. Agradeço à minha irmã Mari por todo o companheirismo ao longo destes longos anos de estudo e também por compartilhar conosco a feliz chegada da Luísa.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharela em Engenharia Física pela Universidade Federal de São Carlos
(2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Carolina Figueiredo Prado, realizada em 21/05/2021

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz (UFSCar)

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek (UFSCar)

Prof. Dr. Mário Godinho Júnior (UFG - Catalão)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Ana Paula, coorientadora Elaine e professor Márcio Morelli pelo incentivo e pela oportunidade concedida para o meu crescimento, tanto pessoal quanto profissional.

Aos meus amigos, Carmen e Jeff, não apenas por me motivarem a trilhar o caminho da pesquisa, mas também por me fazerem acreditar que eu poderia sim seguir esse caminho.

Ao nosso grupo de pesquisa, Camila, Laiza, Bárbara, Mariana, Bruna, Marcelo e João pela ajuda mútua, pela troca de informações e experiências.

Aos amigos do centro espírita Casa da Prece, sobretudo ao Renato, por me acolherem e me motivarem a desenvolver a empatia. Agradeço ao meu namorado Vinicius por participar deste importante momento, me incentivando, assim como todos a sempre tentar realizar o melhor, em qualquer situação.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.353014/2019-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O crescente aumento nas taxas do aquecimento global são preocupantes devido aos efeitos nocivos em diferentes ecossistemas. No entanto, há a necessidade em conciliar estes números com a demanda da sociedade industrial por alimentos, saúde, lazer e produção de energia que de modo direto/indireto, contribuem para o aumento da emissão de gases estufa. Poluentes como os compostos NO_x , CO_2 , CH_4 entre outros, afetam de maneira significativa a vida dos seres como um todo. Uma maneira de minimizar esses efeitos consiste na remoção e reutilização desses poluentes a partir de processos fotocatalíticos. Neste sentido, um dos materiais promissores para aplicação em conversão é o Nb_2O_5 , devido às suas propriedades fotocatalíticas, abundância no Brasil e o baixo custo diante de catalisadores usuais. O presente trabalho visou desenvolver um sistema baseado em fibras ultrafinas de Nb_2O_5 para a conversão de CO_2 . Para a obtenção das fibras cerâmicas foi empregado o método de eletrofiação, seguido de tratamento térmico. Foram otimizadas as concentrações das soluções poliméricas e as condições de tratamento térmico. Para a avaliação da atividade fotocatalítica das fibras de Nb_2O_5 na conversão do CO_2 foi empregado um reator monitorado por cromatografia gasosa para a quantificação dos produtos gerados. Ao final foi avaliada a estabilidade do sistema diante do número de ciclos de reutilização. Ademais, ao variar a temperatura de calcinação, foi observado que a temperatura de 600°C por 2 h foi a condição que possibilitou a obtenção de fibras mais homogêneas e com diâmetro médio de 84 nm. Verificou-se que as nanofibras de Nb_2O_5 converteram CO_2 majoritariamente em CO e CH_4 em menor proporção, com valores próximos à $8,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $0,55 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Nos ensaios de reuso, foram identificadas uma diminuição na produção de CO até o final do 4º ciclo, ao passo que para o metano essas concentrações não foram observadas. Desta forma, foram obtidas fibras fotocatalisadoras à base de Nb_2O_5 , as quais possibilitaram o processo de conversão do CO_2 a produtos de valor agregado CO e CH_4 .

Palavras-chave: Nb_2O_5 ; Conversão de CO_2 ; Fotocatálise; Eletrofiação; Nanofibras.

OBTAINING ULTRA-THIN CERAMIC FIBERS BASED ON Nb₂O₅ FOR GASEOUS CARBON DIOXIDE PHOTOCONVERSION

ABSTRACT

The increase in global warming rates is worrisome due to the harmful effects on different ecosystems. However, there is a need to reconcile these figures with the demand of industrial society for food, health, leisure, and energy production, which directly/ indirectly contribute to the increase in greenhouse gas emissions. Pollutants such as NO_x, CO₂, CH₄, and others, significantly affect the lives of beings as a whole. One way to minimize these effects is to remove and reuse these pollutants from photocatalytic processes. In this sense, one of the promising materials for application in conversion is Nb₂O₅, due to its photocatalytic properties, abundance in Brazil, and low cost compared to usual catalysts. The present work aimed to develop a photocatalyst system based on ultrafine Nb₂O₅ fibers to convert CO₂. To obtain the ceramic fibers, the electrospinning method was used, followed by heat treatment. The concentrations of the polymeric solutions and the heat treatment conditions were optimized. For the evaluation of the photocatalytic activity of Nb₂O₅ fibers in the conversion of CO₂, a reactor monitored by gas chromatography was used to quantify the products generated. At the end, the stability of the system was evaluated in view of the number of reuse cycles. Furthermore, when varying the calcination temperature, it was observed that the temperature of 600°C for 2 h was the condition that made it possible to obtain homogeneous nanofibers with average diameters of 84 nm. It was confirmed that the Nb₂O₅ nanofibers converted CO₂ mostly into CO and CH₄ at less ratio, with values close to 8.5 μmol g⁻¹ and 0.55 μmol g⁻¹, respectively. In reuse tests, a decrease in CO production was identified until the end of the 4th cycle, whereas for methane these concentrations were not observed. Consequently, photocatalyst nanofibers based on Nb₂O₅ were obtained, which enabled the CO₂ converting process to added value products CO and CH₄.

Keywords: Nb₂O₅; CO₂ conversion; Photocatalysis; Electrospinning; Nanofibers.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
FÓRMULAS MOLECULARES.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Dióxido de carbono e aquecimento global.....	1
1.2 Objetivos.....	5
1.2.1 Objetivo geral.....	5
1.2.2 Objetivos específicos.....	5
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Remediação ambiental: Fotocatálise heterogênea e conversão de CO ₂	7
2.2 Nióbio e fotocatalise do CO ₂	13
2.3 Fibras de Nb ₂ O ₅ para fotocatalise.....	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Sequência metodológica.....	23
3.2 Materiais.....	25
3.3 Métodos.....	26
3.3.1 Obtenção de fibras de Nb ₂ O ₅	26
3.4 Caracterizações.....	27
3.4.1 Difratomia de raios X (DRX).....	27
3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
3.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).....	28

3.4.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.4.6 Análise quantitativa elementar (CHNS).....	29
3.5 Obtenção de fibras de Nb ₂ O ₅ com adição do tungstato de sódio (TS).....	30
3.6 Imobilização das fibras cerâmicas de Nb ₂ O ₅	30
3.7 Fotoconversão gasosa do CO ₂	31
3.8 Mecanismo de ação dos fotocatalisadores na degradação de RhB.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Otimização das fibras cerâmicas de Nb ₂ O ₅	35
4.2 Obtenção das fibras cerâmicas de Nb ₂ O ₅ com adição de tungstato de sódio.....	49
4.3 Conversão gasosa e fotocatalítica de CO ₂	54
5 CONCLUSÃO.....	67
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Excitação, oxidação e redução do sólido semiconductor.....	8
Figura 2.2- Estruturas das fases de Nb ₂ O ₅ : a) TT-Nb ₂ O ₅ , b) T-Nb ₂ O ₅ e c) H-Nb ₂ O ₅	15
Figura 3.1- Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	24
Figura 3.2- Representação esquemática da obtenção das fibras de Nb ₂ O ₅	26
Figura 3.3- Esquema de deposição do fotocatalisador cerâmico em um substrato de vidro	31
Figura 3.4- Reator utilizado para a fotorredução do CO ₂ em fase gasosa	32
Figura 3.5- Esquematização do ensaio de Fotocatálise.....	33
Figura 3.6- Estudo dos mecanismos de reação com Rodamina B e sequestradores de •OH, e ⁻ e h ⁺	33
Figura 4.1- Imagens obtidas por MEV das estruturas obtidas em diferentes proporções de PVA:OAN	36
Figura 4.2- Curva de análise termogravimétrica da fibra precursora de PVA:OAN (40:20).....	38
Figura 4.3- Imagens obtidas por MEV das fibras em diferentes temperaturas de tratamento térmico a 10°C min ⁻¹	40
Figura 4.4- Difratoograma de DRX das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico a 10°C min ⁻¹	42
Figura 4.5- Espectros de FTIR das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico a 10°C min ⁻¹	43
Figura 4.6- Imagens obtidas por MEV das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico a 1°C min ⁻¹	44
Figura 4.7- Difratoograma de DRX das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico a 1°C min ⁻¹	46
Figura 4.8- Espectros de FTIR das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico com taxa de 1°C min ⁻¹ por 2 h.....	47
Figura 4.9- DRS das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico, a 1°C min ⁻¹ (a) e 10°C min ⁻¹ (b)	48

Figura 4.10- Difractogramas de DRX das fibras com diferentes porcentagens de TS (fonte de W^{6+} e Na^+) sendo (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1% e (d) Nb_2O_5 puro...	50
Figura 4.11- Esquema de formação das fibras cerâmicas a partir de solução polimérica. (Fonte: própria autoria)	51
Figura 4.12- Imagens obtidas por MEV das fibras com diferentes porcentagens de TS, 0,1 e 1%.....	52
Figura 4.13- DRS das fibras com diferentes porcentagens de TS	54
Figura 4.14- Espectro obtidos a partir do cromatograma	55
Figura 4.15- Ensaio de cinética na fotoconversão de CO_2 em (a) CO e (b) CH_4	56
Figura 4.16- Taxa de conversão de CO_2 em (a) CO e (b) CH_4 após o período de 6 h, aplicado durante 4 ciclos consecutivos	60
Figura 4.17- (a) Ensaio de mecanismo de oxidação a partir do ensaio com corante RhB das fibras de Nb_2O_5 (b) Avaliação dos mecanismos de reação para o fotocatalisador Nb_2O_5	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1-Reagentes utilizados para o desenvolvimento das atividades laboratoriais.....	25
Tabela 3.2 - Soluções poliméricas precursoras das fibras de Nb ₂ O ₅	27
Tabela 4.1 - Análise elementar de CHNS para os fotocatalisadores utilizados na conversão de CO ₂	62

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANM Agência Nacional de Mineração

CBMM Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CMOC (*China Molybdenum Company*)

IEA Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*)

IPCC Painel Intergovernamental para a Mudança no Clima (*Intergovernmental Panel on Climate Change*)

GEE Gases de efeito estufa

DMFC Células à combustível de Metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell*)

ONU Organização das Nações Unidas

POAs Processos de oxidação avançados

pH Potencial Hidrogeniônico

PVA Polivinil álcool

PVP Polivinilpirrolidona

PVAC Polivinil acetato

DME Éter Dimetílico

RhB Rodamina B

W Tungstênio

OAN Oxalato Amoniacal de Nióbio

TS Tungstato de Sódio

ERD Espectroscopia de Reflectância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)

DRX Difração de raios X (X Ray Diffraction)

EDS Espectroscopia de Energia *Dispersiva* (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

MEV Microscopia eletrônica de varredura

TGA Análise Termogravimétrica

UV-vis Ultravioleta – visível

CG Cromatógrafo Gasoso

TCD Detector de condutividade térmica

FID Detector de ionização de chamas

FÓRMULAS MOLECULARES

CH₄ Metano

CO Monóxido de Carbono

HCOOH Ácido fórmico

HCOH Formaldeído

CH₃COOH Ácido acético

CH₃OH Metanol

CO₂ Dióxido de Carbono

H₂O₂ Peróxido de Hidrogênio

N₂O Óxido nitroso

O₃ Ozônio

N₂O₅ Pentóxido de Nióbio

T - N₂O₅ Fase ortorrômbica

TT - N₂O₅ Fase pseudo-hexagonal

H - N₂O₅ Fase monoclinica

(-CH₂-CHOH-)_n Álcool Polivinílico

(NH₄[NbO(C₂O₄)₂H₂O]H₂O)_n Oxalato amoniacal de nióbio

Na₂WO₄.2H₂O Tungstato de sódio diidratado

KBrO₃ Bromato de potássio

Na₂C₂O₄ Oxalato de sódio

C₄H₁₀O Álcool terc-butílico

Na₂Nb₄O₁₁ Hendecaóxido tetraníobio dissódico

1 INTRODUÇÃO

1.1 Dióxido de carbono e aquecimento global

Apesar de ser um processo natural, o aquecimento global vem se intensificando ao longo dos anos e tem sido alvo de muitas discussões relacionadas às contínuas emissões dos gases de efeito estufa provenientes das atividades comerciais e industriais. A mudança climática reflete um problema ambiental de difícil solução, além de ser um problema de longo prazo, visto que os teores de alguns dos gases que compõem o efeito estufa podem permanecer na atmosfera por centenas de anos [1].

Esta alteração na temperatura atinge a atmosfera, os ciclos biogeoquímicos (ciclo do carbono, ciclo do nitrogênio e o ciclo da água), além de toda superfície terrestre. O Dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) são os principais gases de efeito estufa (GEE) responsáveis pelo aquecimento global e mudanças climáticas. O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) de 2020 sugere frear o aquecimento global em $1,5^\circ\text{C}$ acima dos níveis pré-industriais, uma vez que o aquecimento além deste nível pode alterar ecossistemas e impactar significativamente a vida em quaisquer ambientes [2].

O consumo de energia representa a maior fonte de emissões de gases de efeito estufa, no qual estão inclusos os setores de transporte, construção, eletricidade e outras queimas de combustível, responsáveis por 73% das emissões mundiais. Os outros principais emissores são representados pela agropecuária (12%), pelo uso e mudanças no uso da terra, além da silvicultura (6,5%), por processos industriais de produtos químicos, cimento e outros (5,6%) e pela geração de resíduos, incluindo aterros e águas residuais (3,2%). Contudo, com o início da pandemia associada ao vírus *Sars-Cov-19* em 2020, houve uma redução das atividades nos principais setores da economia, o que impulsionou uma ligeira queda no consumo de energia e, conseqüentemente, promoveu uma diminuição nos números de emissão global de CO_2 . As emissões foram 5% menores no 1º trimestre de 2020 do que no ano anterior, principalmente devido

a uma redução de 8% nas emissões de carvão, 4,5% de petróleo e 2,3% de gás natural [3].

Na tentativa de minimizar os efeitos ainda nocivos das quantidades dos GEE, a comunidade científica tem somado esforços por meio do desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a conversão destes gases em diferentes produtos. Neste contexto, o Brasil como um dos países com elevada demanda na produção de insumos, dispõe de capacidade técnica e científica capaz de desenvolver mecanismos para mitigar estes efeitos, como o caso do CO₂, que vem sendo continuamente liberado pelas atividades industriais e em quantidades elevadas durante a queima dos combustíveis de origem fóssil [4], [5].

Atualmente existem algumas possibilidades para a redução eficiente do CO₂, dentre elas: i) A captura e o armazenamento de CO₂ sob o oceano ou subsolo, sendo desvantajoso sob a perspectiva de custo e de transporte e ii) A conversão do CO₂ em produtos de maior valor agregado [6]. O campo de pesquisa mais estudado para a diminuição das emissões de CO₂ está relacionado à conversão deste em alguns produtos químicos e combustíveis úteis, tais como o metano, metanol e produtos químicos como o ácido fórmico (HCOOH) e o formaldeído (HCHO) [7]. Dentre esses produtos, a demanda mundial por ácido fórmico continua crescente, especialmente no contexto de energia renovável a partir da sua produção por meio da hidrogenação catalítica direta de dióxido de carbono, sendo consideravelmente mais sustentável do que as rotas existentes. O ácido fórmico é muito utilizado na indústria têxtil auxiliando na fixação de corantes dos tecidos, na limpeza removendo incrustações minerais das superfícies e também como conservante impedindo o crescimento de bactérias na alimentação animal. Suas qualidades não tóxicas e não corrosivas têm sido aplicadas desde silos de alimentação a poços de petróleo, além de ser útil como energia alternativa. O formaldeído também é reconhecido por suas propriedades conservantes e antibacterianas, além disso ele pode ser utilizado para produzir uma ampla gama de produtos com valor agregado. Pode ser utilizado na construção civil por meio das resinas utilizadas em móveis, pisos e revestimentos, além disso as resinas à base de formaldeído são insumos da

indústria automobilística pois são utilizadas na fabricação de componentes moldados que auxiliam na redução de peso dos veículos, fazendo com que o desempenho seja mais eficiente do ponto de vista de desempenho e economia, uma vez que possibilita a redução no consumo de combustível. O formaldeído pode ser empregado ainda na fabricação de vacinas e medicamentos anti-infecciosos, como por exemplo na inativação do vírus influenza [7]. O metanol (CH_3OH) ou álcool metílico, por sua vez, é considerado um dos compostos químicos mais úteis, além de ser considerado um combustível de queima limpa com alta octanagem. Sabendo que o CO_2 e o H_2 estão entre os precursores na síntese de metanol, vale ressaltar que a conversão de CO_2 em metanol pode ser considerada um método promissor para reduzir significativamente as emissões de CO_2 . Entre as mais interessantes e recentes aplicações para o metanol, as mais promissoras futuramente consistem na produção de éter dimetílico (DME), produção de hidrogênio e células combustíveis a partir de metanol (DMFC) [7], [8]. O monóxido de carbono (CO) também é utilizado como precursor na síntese de compostos orgânicos, como os ácidos acético e fórmico, plásticos, ésteres e álcoois. Além disso, este composto tem sido atualmente utilizado em escala industrial para a produção de ferro, níquel e outros metais [9]. O metano (CH_4), por sua vez, tem um papel fundamental na produção de biogás, fornecendo energia para algumas propriedades rurais [10].

Diferentes métodos estão sendo desenvolvidos para a redução do CO_2 em metano e outros compostos, dentre esses métodos destacam-se os processos eletroquímicos e também os termoquímicos [8], sendo estes as rotas fotoeletrolíticas [11] e os processos fotocatalíticos [12]. Além disso, a posterior conversão de CO_2 pode ser empregada nas rotas de síntese de combustíveis, produtos químicos e materiais, incluindo metanol, éter dimetílico (DME), metano, ácido fórmico, poliuretanos, carbonatos, bem como se utilizar das propriedades físico-químicas do CO_2 em outros processos industriais [13].

Nas últimas décadas foram desenvolvidas algumas técnicas eficientes e rápidas para a degradação de contaminantes presentes em meio aquoso ou gasoso a partir da fotocatalise com o uso de semicondutores [14]–[17]. Neste contexto, a fotocatalise heterogênea atua como alternativa promissora para a

conversão do CO₂ em condições mais amenas [18], além de possibilitar a reutilização em novos ciclos e facilitar a separação dos produtos de interesse comercial oriundos da fotorredução do meio reacional. Assim a fotocatalise vem sendo cada vez mais adotada no processo de conversão química de moléculas inertes e de baixo custo em produtos de maior valor agregado [19].

Para fotoconversão de CO₂, diversos materiais vêm sendo avaliados de modo a produzir com alto rendimento, seletividade de produtos e estabilidade de reuso [17], [20]–[22]. Dentre os semicondutores destacam-se materiais à base de óxido de nióbio, sendo verificado desde o início dos anos 90 que este apresenta uma capacidade significativa de atividade catalítica, seletividade e estabilidade química na fotodegradação de compostos orgânicos [23]. Desta forma, fotocatalisadores à base de óxido de nióbio podem ser bons candidatos para estudos na aplicação da conversão fotocatalítica do CO₂ [17], [22], [24]. Apesar dos recentes trabalhos com o uso de materiais à base de Nb₂O₅, assim como de outros distintos fotocatalisadores, ainda não são encontrados na literatura o tipo de fotoconversão que se utiliza da morfologia de nanofibras cerâmicas.

Nanofibras cerâmicas vêm sendo sintetizadas por técnicas como a fiação por sopro [25], [26] e a eletrofiação [27]–[29], sendo a técnica mais difundida. Elas vêm sendo utilizadas em diferentes processos de fotoconversão de compostos orgânicos como corantes, pesticidas e fármacos [30]–[32]. A grande vantagem do uso de nanofibras se deve à alta área de superfície, estabilidade, excelente resistência à oxidação e à corrosão, além de exibir um alto potencial de atividade catalítica [33].

Usualmente, nanofibras obtidas a partir do processo de eletrofiação se configuram como um dos mais eficientes materiais nanoestruturados em uma dimensão devido à alta razão de aspecto, flexibilidade e alta porosidade quando comparadas a outros tipos de morfologia. Fatores que proporcionam uma diversidade de aplicações, tais como dispositivos que atuem como sensores [34], para armazenamento de energia [35] e como suporte para catalisadores [36]. As condições de síntese podem ser diretamente responsáveis pela formação de diferentes morfologias de fibras, além de permitir modificar a quantidade de

poros distribuídos em sua superfície, resultando em nanofibras do tipo micro ou mesoporosas [37], ou produzir fibras ocas e também nanofios [38] entre outros tipos [36], [39]. Estes diferentes tipos de morfologia podem induzir um aumento na área de superfície, o que conseqüentemente determina o aprimoramento das propriedades superficiais e principalmente com relação ao seu desempenho na detecção de agentes. Esses são fatores que podem proporcionar um melhor desempenho na fotoconversão do CO₂.

Assim este trabalho visou a obtenção de um sistema fotocatalítico na forma de fibras de Nb₂O₅, a fim de promover a partir destes materiais uma maior seletividade e rendimento de produção de produtos com valor agregado, bem como estabilidade de reuso.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de fibras cerâmicas ultrafinas à base de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), pelo método de eletrofiação, de forma a avaliar o efeito das propriedades intrínsecas na conversão fotocatalítica do CO₂.

1.2.2 Objetivos específicos

- Obter as fibras cerâmicas ultrafinas de Nb₂O₅ pelo processo de eletrofiação de uma solução polimérica de polivinil álcool (PVA) com o oxalato amoniacal de nióbio;
- Avaliar a influência dos parâmetros na preparação das fibras, tais como: a concentração da solução polimérica, condições de eletrofiação, a temperatura de tratamento térmico, bem como a taxa de aquecimento;

- Estudar o efeito de adição do sal tungstato de sódio na obtenção das fibras cerâmicas à base de Nb_2O_5 , e sua influência nas propriedades estruturais e fotocatalíticas;
- Verificar a eficiência do fotocatalisador na conversão do CO_2 , sob a influência de um reator de alta intensidade de emissão na região *UV-Vis*, em outros produtos, além da seletividade da formação dos produtos, bem como a estabilidade de reuso dos fotocatalisadores.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Remediação ambiental: Fotocatálise heterogênea e conversão de CO₂

Com a crescente preocupação ambiental atrelada ao surgimento de políticas de controle e fiscalização, existem atualmente diferentes metodologias para a remoção dos poluentes. Dentre os mais diversos, a fotocatálise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas, devido a facilidade de recuperação do fotocatalisador, separação dos produtos e possibilidade de reuso.

A fotocatálise consiste na conversão de energia luminosa em energia química, sendo essa a principal diferença entre as reações fotocatalíticas e catalíticas. A necessária utilização da radiação eletromagnética para a ativação do catalisador. O processo de fotocatálise possui duas classificações, sendo a) homogênea: quando os fotocatalisadores e os reagentes estão presentes na mesma fase e b) heterogênea: quando a fotocatálise não ocorre na mesma fase que o meio aquoso, contando com a utilização de semicondutores, como por exemplo, o TiO₂, WO₃, Nb₂O₅ entre outros [40]–[42].

Pesquisas acerca de fotocatálise heterogênea estão sendo realizadas para que sejam empregadas em uma ampla variedade de aplicações, dentre elas destacam-se a transferência de hidrogênio, a remoção de poluentes gasosos, o tratamento de água e a desinfecção bacteriana [43]–[45], uma vez que possibilita a recuperação do meio reacional.

De modo geral, a degradação de contaminantes orgânicos por fotocatálise heterogênea se baseia na formação de radicais com alto poder oxidante, tais como OH[•] e O₂^{•-}, catalisado por um semicondutor irradiado por uma fonte luminosa, responsáveis pela degradação de diversos compostos orgânicos [46].

Podemos descrever este processo como sendo iniciado a partir do momento quando fótons de energia igual ou superior à energia do intervalo entre bandas (*bandgap*), ou seja, com energia suficiente para fazer com que o elétron salte da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), incidem sobre a superfície do fotocatalisador, ocorre a absorção do fóton pelo semicondutor

(SC), o que resulta na formação do par elétron-buraco. Assim que excitado por uma fonte de energia, o elétron (e^-), carregado negativamente, salta para a banda de condução, gerando um buraco (h^+), carregado positivamente, na banda de valência, como pode ser apresentada pela reação 2.1 [45] e observado na Figura 2.1.

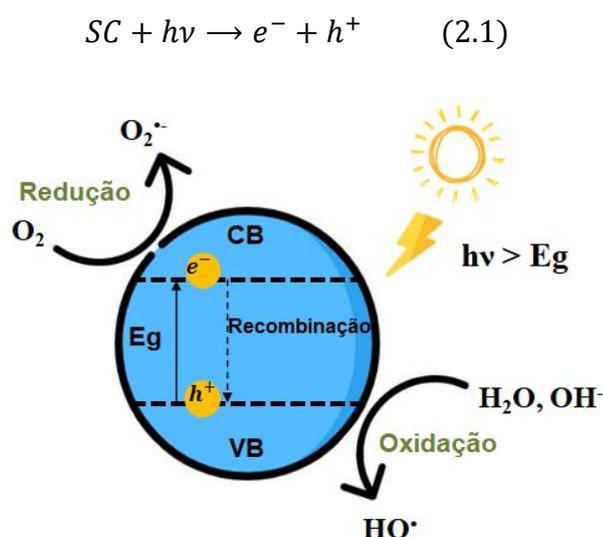


Figura 2.1 - Excitação, oxidação e redução do sólido semicondutor (Fonte: própria autoria)

A partir do momento em que há a geração do par elétron-buraco, muitos fenômenos podem ocorrer, dentre estes:

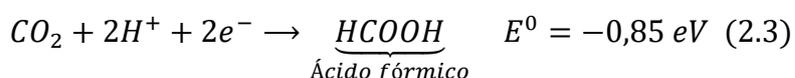
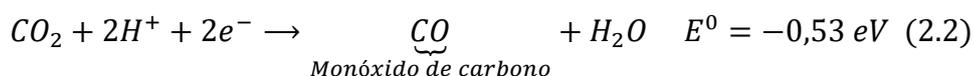
- A recombinação do par elétron-buraco na superfície e consequente liberação de energia;
- A recombinação do par elétron-buraco no interior da partícula semicondutora e consequente liberação de energia;
- A redução de uma molécula aceitadora de elétrons, ao receber um elétron do semicondutor;
- A oxidação de uma molécula doadora de elétrons, ao transferir o elétron para o buraco presente na banda de valência do fotocatalisador.

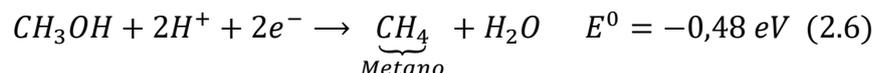
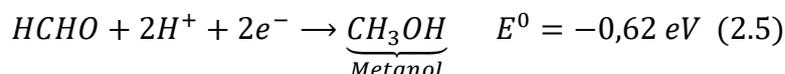
Dentre o grande número de pesquisas associadas à área de fotocatalise destacam-se os trabalhos relacionados à degradação de corantes [47], pesticidas [48], fármacos [49] e outras moléculas orgânicas como fenóis [50], presentes em meio aquoso. Entretanto existe também uma demanda expressiva de trabalhos que se referem à fotocatalise associada a poluentes atmosféricos [51], [52], tais como, os voltados a fotoconversão do CO₂ [53], [54].

No processo de fotoconversão do CO₂, ocorre a fotorredução, que como o próprio nome diz, consiste em um mecanismo de redução envolvendo os elétrons. Além disso, os buracos fotogerados migram para a superfície, frequentemente mais rapidamente que os elétrons. Na superfície, os buracos podem reagir com água adsorvida ou íons hidróxido OH_{ads}⁻ para gerar oxigênio. Segundo Maeda e Domen [55], este processo é termicamente viável, pois a banda de valência da maioria dos semicondutores se situa muito abaixo do potencial de oxidação da água ($E^0 = 1,23 \text{ V}$), o que favorece a execução do processo fotocatalítico. Uma alternativa para a produção de oxigênio reside na formação de radicais hidroxila fortemente oxidantes, OH[•]. O ambiente oxidativo pode afetar o mecanismo de redução de CO₂, pois alguns produtos intermediários podem ser mais facilmente oxidados do que reduzidos, o que pode interromper o processo antes que os produtos da redução, os quais exigem seis ou oito elétrons, sejam obtidos.

Processos de fotorredução catalítica do CO₂ denotam a complexidade da reação. Essas divergências em uma ampla diversidade de trabalhos são atribuídas à variedade de resultados obtidos nos estudos em que um mesmo tipo de fotocatalisador apresenta diferentes produtos [54], [56]–[58].

No mecanismo proposto por Inoue *et al.* [59] diferentes produtos sequenciais, oriundos da redução podem ser formados, sendo apresentados nas reações de 2.2 a 2.6:





Inicialmente é possível observar a ocorrência da redução do CO₂ para o monóxido de carbono e água por meio da reação 2.2. Para a formação dos produtos oriundos da fotorredução, primeiramente, há a ocorrência da hidrogenação da molécula de CO₂ para ácido fórmico (Reação 2.3), situação na qual o CO₂ sofre simultaneamente o ataque de um hidreto de metal nucleofílico em um átomo de carbono, ou seja, uma vez que o núcleo é carregado positivamente, há uma região ao seu redor com alta densidade eletrônica negativa (δ^-) e um ácido H⁺ de *Bronsted* no átomo de oxigênio, o que resulta em um processo heterolítico, ou seja, na ruptura das ligações químicas, cujos produtos finais são íons de carga positiva ou negativa, adicionando-se H⁻ ao carbono e H⁺ ao oxigênio. O passo seguinte consiste na desoxigenação do ácido fórmico para formar o formaldeído (Reação 2.4), ocorrendo por meio de um mecanismo parecido no qual há a adição de um H⁻ no átomo de carbono e um H⁺ no grupo OH do ácido fórmico. O terceiro passo consiste na redução do formaldeído a metanol (Reação 2.5), em que acontece de maneira distinta, no qual poderia fazer com que o hidrogênio se ligasse diretamente ao C=O, implicando em uma clivagem/formação de ligação dupla.

Desta maneira, estes autores [59] sugeriram que as taxas de transferência dos pares fotogerados nos semicondutores e as espécies em solução fossem dependentes de uma correlação dos níveis de energia entre eles, ou seja, a espécie mais positiva com relação ao nível da banda de condução é melhor reduzida nos semicondutores. Assim sendo, estima-se que no processo de transferência de carga para catalisadores semicondutores, os elétrons fotoexcitados na banda de condução mais negativa possuem maior capacidade de reduzir o CO₂. De forma que a reação fotocatalítica pode ocorrer através da redução pelos elétrons, que acontece na BC e da oxidação pelos buracos, que

ocorrem na BV [57]. Uma importante observação consiste no fato de que a fonte de energia utilizada não deve produzir mais CO₂, uma vez que se pretende reduzir esse composto, de maneira que para resolver essa questão muitos métodos fotocatalíticos têm sido desenvolvidos utilizando energia solar [60]–[62]. Vale ressaltar, que no processo de conversão do CO₂ podem ser formados uma gama de produtos, como o monóxido de carbono, ácido fórmico, formaldeído, metanol e metano [7], [8].

Diferentes semicondutores têm sido avaliados para aplicação na conversão de CO₂ [25], [63]–[66]. AKHUNDI *et al.* [63] desenvolveram estratégias como dopagem elementar e formação de diferentes tipos de heteroestruturas para a modificação de nanofolhas compósitas à base de nitreto de carbono grafítico (gC₃N₄), a fim de ampliar a eficiência fotocatalítica e seletividade, para que estas fossem utilizadas no processo de fotorredução do CO₂. De acordo com os resultados obtidos, as modificações estruturais realizadas a partir da dopagem com enxofre e da copolimerização resultaram na diminuição do *gap* de 2,72 para 2,63 eV. Além disso, observou-se a formação de heterojunção do gC₃N₄ com o semiconductor KNbO₃ e também por meio da formação do esquema Z, favorecendo a separação das cargas fotogeradas, melhorando o desempenho fotocatalítico e produzindo CO e H₂ como produtos da fotorredução de CO₂.

ZENG e colaboradores [25], realizaram um trabalho de incorporação de nanofios de Cu₂O em carbetto de titânio (Ti₃C₂), no qual comprovaram a melhoria da eficiência fotocatalítica na tentativa de conversão do CO₂ em metanol, aumentando a produção 8,25 vezes quando comparado aos nanofios Cu₂O isolados. Este resultado foi atribuído à melhora no transporte dos portadores de carga e também à diminuição do *gap*, de 2,2 para 2,02 eV, otimizando a capacidade de absorção de luz e alterando os processos de recombinação de carga.

YE *et al.*[64] concentraram os estudos no desenvolvimento de heteroestruturas para os fotocatalisadores à base de bismuto, no formato de nanotubos, para a fotoconversão de CO₂. Os autores reportaram que dentre as heteroestruturas do tipo BiOX, com X igual à Cl, Br e I, o BiOI apresentou maior

desempenho fotocatalítico sob irradiação visível por conta de seu *bandgap* ser o menor (1,7 - 1,8 eV), fotorreduzindo o CO₂ em 19,82 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CO e 0,22 μmol g⁻¹ h⁻¹ de CH₄ em quantidades superiores aos demais fotocatalisadores produzidos. Apesar disso, esse estreitamento no intervalo auxilia na facilitação da recombinação dos pares foto-gerados, podendo levar a perda da atividade fotocatalítica.

OSTAD e pesquisadores [65] decoraram a estrutura imidazolato zeolítico-8 (ZIF-8) com nanopartículas de ZnO, além de Au, Ag, Cu a fim de potencializar a atividade catalítica de conversão de CO₂ em metanol. A inserção de nanopartículas de Au contribuíram com a redução de gap em cerca de 71% com relação à amostra pura, de 5,82 para 1,69 eV, o que reforça sua atividade fotocatalítica. Dentre todas as amostras analisadas, a que continha nanopartículas de ZnO demonstrou um aumento na produção de metanol, 6843 μmol g⁻¹. Quanto a análise de fotoluminescência, todas as amostras decoradas apresentaram uma menor taxa de recombinação em comparação a amostra ZIF-8 pura.

JITAN *et al.* [66] desenvolveram materiais a base de TiO₂, utilizando-se a dopagem com cobre para avaliar a fotoconversão do CO₂ em produtos de valor agregado. Os autores verificaram que a dopagem do TiO₂ com 2% em peso de Cu promoveu um maior rendimento de metanol, 12,5 μmol g⁻¹ h⁻¹, além de possibilitar a redução da taxa de recombinação elétron-buraco e, conseqüentemente, apresentar uma maior eficiência catalítica. Foi concluído que a quantidade de dopante pode afetar significativamente a atividade fotocatalítica, ou seja, quantidades entre 0,1 e 0,5% em mol são concentrações ideais para a dopagem, enquanto que concentrações superiores a 3% em mol podem favorecer a formação de centros de recombinação, diminuindo a fotoatividade. Além disso, a concentração de dopantes pode impedir ou promover a transformação da fase anatásio para a fase rutilo, durante o processo de calcinação, reduzindo a área do fotocatalisador e, assim, diminuindo sua fotoatividade.

Dentre os mais diferentes tipos de semicondutores, o TiO₂, na fase anatásio, tem apresentado os melhores resultados de fotoconversão devido às

características, como elevada área de superfície específica [46], a fotoestabilidade e a baixa toxicidade, além de outros fatores [46], [67]. Sendo este um semicondutor com *bandgap* direto entre 3,0 e 3,2 eV, capaz de gerar buracos muito oxidantes e elétrons com grande poder de redução.

Por outro lado, um semicondutor que tem chamado a atenção por características semelhantes ao TiO₂, além de ser acessível é o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) [46], o qual já vem apresentando resultados promissores na fotoconversão de CO₂ [68], [69].

2.2 Nióbio e fotocatalise do CO₂

Materiais semicondutores à base de óxido de nióbio são encontrados com grande diversidade para aplicação fotocatalítica [70]–[73]. O nióbio apresenta diferentes estados de oxidação, que variam de 5+ à 1-, sendo o estado de oxidação mais estável o 5+. Existem diversas estequiometrias dos óxidos de nióbio, como por exemplo, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), o dióxido de nióbio (NbO₂) e o monóxido de nióbio (NbO), além de existirem na forma de íons, sob a forma de *clusters* NbO₃⁻¹, sob a forma de óxidos ternários tais como, KNbO₃, NaNbO₃ e LiNbO₃ [55], [74].

O NbO₂ é um sólido azul escuro e se caracteriza como semicondutor de *bandgap* indireto de 0,7 eV, possuindo estruturas cristalinas distintas: tetragonal tipo rutilo e monoclinica [68]. Pode apresentar caráter diamagnético, sendo forte agente redutor e insolúvel em água, contudo, suas propriedades físicas ainda são pouco conhecidas. A estrutura do NbO₂ só existe quando a razão entre O/Nb se mantém muito próximo a 2. A estrutura passa a apresentar alguma fase do Nb₂O₅ quando esta razão é aumentada. Quando esta razão diminui, forma-se o NbO, um sólido cinza que possui estrutura cúbica de face centrada. Única fase a apresentar comportamento eletrônico de condutor, diferentemente dos outros óxidos que são semicondutores [72].

O Nb₂O₅, por sua vez, é um dos mais importantes compostos de nióbio e vem sendo alvo de estudo no campo da catálise. Ele tem sido utilizado como catalisador em muitas reações como hidratação, desidratação, esterificação,

hidrólise, desidrogenação, além de diversas outras reações de oxidação que atuam na fotodegradação de contaminantes orgânicos [73], [75]–[77]. No campo da catálise, o Nb_2O_5 pode ser obtido a partir de minerais como o cloreto de nióbio, oxalato de nióbio, pentabutóxido de nióbio e outros sais orgânicos à base de nióbio, por conta das diferenças com relação à solubilidade, alcalinidade e acidez [78].

Ao longo dos anos, estudos acerca das estruturas polimórficas do Nb_2O_5 foram desenvolvidos e uma série de resultados foi obtida, comprovando a complexidade de suas estruturas. Schaffer *et al.* [79] demonstraram a existência de três estruturas cristalinas, em que cada uma delas ocorre em uma faixa de temperaturas, baixa – T (até 500 K), média – M (900 K) e alta – H (acima de 1100 K).

Assim como Shaffer *et al.* [79], que identificaram a fase ortorrômbica (fase-T) em baixas temperaturas, Frevel e Rinn [80] encontraram, também em baixa temperatura, a fase pseudohexagonal (fase-TT), fases de Nb_2O_5 que apresentam estruturas cristalinas distintas.

A Figura 2.2 apresenta as estruturas do Nb_2O_5 , sendo ilustrado em: (a) a célula pseudohexagonal da estrutura TT- Nb_2O_5 , contendo metade da fórmula equivalente com defeito em sua constituição, ou seja, vacâncias de oxigênio por cela unitária. Esta estrutura apresenta o átomo de nióbio cercado por quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio no plano *ab* e a estrutura da cadeia Nb–O–Nb–O ao longo do eixo *c*. A deficiência de oxigênio promove a distorção desses poliedros; e em (b) a fase T- Nb_2O_5 , a qual é constituída por uma cela unitária ortorrômbica, onde cada átomo de nióbio está cercado por seis ou sete átomos de oxigênio, produzindo octaedros distorcidos [81].

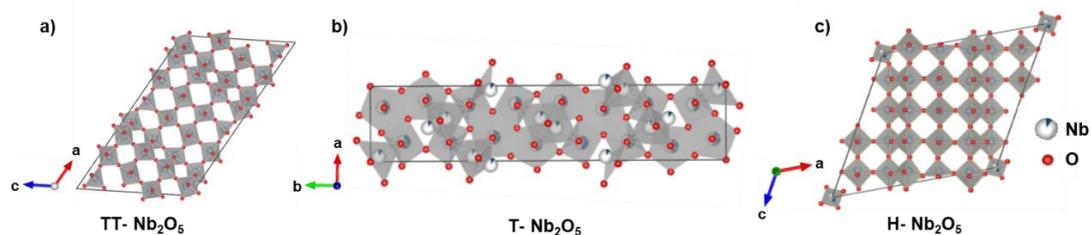


Figura 2.2 - Estruturas das fases de Nb_2O_5 : a) TT- Nb_2O_5 , b) T- Nb_2O_5 , c) H- Nb_2O_5 (Fonte: Estruturas obtidas através do software VESTA).

O Nb_2O_5 é um semicondutor do tipo n , ou seja, seu nível de Fermi (nível doador) está mais próximo da banda de condução, que se apresenta promissor do ponto de vista científico por suas interessantes propriedades físico-químicas e que podem ser aplicadas em diversas atividades, de sensores de gases à processos catalíticos, e até componentes eletrocromicos. Este material apresenta grande absorção de energia na região do UV, próximo do comprimento de onda de 365 nm e *bandgap* de 3,4 eV, características que salientam seu potencial uso em processos fotocatalíticos [81]. Esta ampla faixa de absorção, associada a adequada propriedade eletrônica e textural, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea [82]. De maneira que nos últimos anos muitos estudos foram desenvolvidos a fim de melhorar a eficiência fotocatalítica de uma série de semicondutores, inclusive o Nb_2O_5 , ajustando as vacâncias de oxigênio quanto ao número e distribuição, avaliando essa influência no desempenho de fotorredução.

Semicondutores à base de nióbio, por sua vez, vêm sendo utilizados nos processos de fotoconversão de CO_2 [20], [83], [84]. Li *et al.* [85] descobriram que o ácido nióbico lamelar (HNB_3O_8) apresenta boa atividade para a fotorredução de CO_2 em metano na fase gasosa. Lee *et al.* [86] investigaram os efeitos de co-catalisadores, NiO e Co_3O_4 , e as condições de tratamento térmico na atividade fotocatalítica do InNbO_4 para a fotorredução do CO_2 . Os resultados de NiO- InNbO_4 após o tratamento mostraram a presença de NiO altamente cristalino e Nb_2O_5 monoclinico. O NiO- InNbO_4 apresentou atividade fotocatalítica mais elevada que a amostra Co_3O_4 - InNbO_4 . Zou *et al.* [87] relataram uma correlação de propriedades estruturais com as propriedades fotocatalíticas e fotofísicas das

amostras de InNbO_4 e InTaO_4 , pois quanto menor o *gap*, mais fácil acontecer a excitação do fóton, no caso com um *bandgap* de 2,5 eV. Os resultados também demonstraram que o NiO-InNbO_4 é um catalisador promissor para a fotorredução de CO_2 sob irradiação com luz visível.

Silva *et al.* [84] realizaram o estudo da atividade fotocatalítica de partículas de Nb_2O_5 com superfície modificada por grupos peroxo para a fotorredução de CO_2 , seguidas de tratamento térmico. Observaram que a seletividade e a atividade fotocatalítica estavam relacionadas à acidez superficial das nanopartículas, no qual a alta acidez superficial levou a conversão de CO_2 em CO , HCOOH e CH_3COOH e a baixa acidez levou à conversão de CO_2 em CH_4 . Desta maneira, materiais à base de nióbio tornam-se promissores e apresentam características passíveis de ser aplicadas na fotoconversão do CO_2 .

Associado à busca por fotocatalisadores com maior eficiência de aplicação, materiais semicondutores ainda podem ser desenvolvidos sob a forma de fibras, possibilitando uma melhor preservação das propriedades fotocatalíticas e um maior ganho de área de superfície (comparado a forma de partículas) quando depositado em suportes. Ademais, vale ressaltar que existem poucos relatos na literatura referentes a fibras destes semicondutores [88], [89], sendo que para Nb_2O_5 não há trabalhos elaborados a partir do polímero polivinil álcool (PVA), o qual apresenta grande vantagem por ser solúvel em água, ao contrário do polivinilpirrolidona (PVP). Apesar de existirem estudos acerca do semicondutor Nb_2O_5 [90], [91], há uma escassez de trabalhos relacionados à fotorredução do CO_2 , não sendo encontrado até o presente momento nenhum trabalho disponível no banco de dados da *Web of Science*. Assim, além da melhor compreensão dos mecanismos de fotorredução do CO_2 e seletividade na formação de produtos de valor agregado, o presente sistema de fotocatalisador avaliado neste trabalho é de grande interesse do ponto de vista comercial e de produtividade, podendo os dados aqui obtidos contribuir de forma inédita para com os estudos desta área,

2.3 Fibras de Nb₂O₅ para fotocatalise

As fibras cerâmicas podem ser formadas por óxidos ou outros compostos inorgânicos, não metálicos, além disso, podem apresentar estrutura policristalina, semicristalina ou amorfa. Elas são utilizadas, principalmente, em aplicações que necessitem de estabilidade oxidativa e alta resistência em temperaturas elevadas, como por exemplo, em materiais estruturais para compósitos cerâmicos (CMC) e metálicos (CMM). A partir dos anos 70 foram desenvolvidas fibras cerâmicas com diâmetros micrométricos para aplicações comerciais, sendo estas baseadas em Si-C [92].

As fibras cerâmicas, assim como as fibras de vidro podem ser sintetizadas a partir de materiais fundidos, por um processo conhecido como fiação por fusão no estado sólido (*Solid State Melt Spinning*). Além disso, processos baseados em soluções, sóis ou suspensões dos materiais precursores são mais comumente utilizados, podendo ser classificados em diretos e indiretos [93], [94]. Enquanto a produção direta é constituída por algum método de fiação de precursores cerâmicos, como, por exemplo, fiação por fundido (*melt spinning*), fiação por solução, (*solution spinning*), fiação por sopro de fundido (*melt blowing*). A produção indireta, por sua vez, consiste em fibras cerâmicas que não são obtidas por fiação, mas sim pelo revestimento das fibras de outros materiais, como por exemplo, o processo de Deposição Química de Vapor (CVD), em que moléculas na fase gasosa se depositam na superfície de outros materiais fibrosos e o processo "*Relic*", no qual as fibras orgânicas são mergulhadas em soluções ou sois saturados com sais do material desejado [92].

Atualmente, existe uma ampla variedade de fibras cerâmicas, tais como fibras de alumina, mulita, ZrO₂, SiC, BN, Si-B-N, Si-C-N, YAG (Y₃Al₅O₁₂), Nb₂O₅ além de outras, que são produzidas por diferentes tecnologias e possuem diâmetros que variam entre 1 e 20 µm [95]. No entanto, observa-se que uma das formas de se melhorar esse tipo de sistema é o controle de morfologia com a crescente busca por fibras nanométricas, devido ao controle do tamanho, da porosidade, de modo a obter elevada razão área superficial/volume. Estas características são desejáveis em um vasto número de aplicações, tais como, catálises, biossensores, baterias de hidrogênio, células solares e combustíveis,

materiais estruturais que exigem alta resistência mecânica e engenharia de tecidos [94], [96], [97]. Além disso, as nanofibras são de grande interesse tecnológico por conta de sua alta razão de aspecto, extrema flexibilidade e anisotropia e por esse motivo apresentam propriedades superiores às de suas respectivas fibras micrométricas [98].

Nas reações catalíticas, por exemplo, quanto menor for o diâmetro das fibras do catalisador, maior pode ser a taxa reacional, pois a presença de sítios ativos está condicionada ao aumento da área superficial, o que possibilita o aumento da reatividade do sistema sem o surgimento de aglomerados de partículas [99]. Assim, ainda há uma crescente busca por tecnologias para o desenvolvimento de nanofibras de materiais cerâmicos, sejam para aplicações estruturais ou funcionais como em ferroelétricos, magnéticos ou semicondutores, como o TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , MoO_3 , conhecidos pela capacidade de detectar concentrações vestigiais de espécies gasosas, normalmente nos níveis de partes por milhão (ppm) ou superiores [100]–[102].

As nanofibras podem ser desenvolvidas a partir dos materiais óxidos pelo método de eletrofiação sendo essa uma das principais técnicas utilizadas no processamento de fibras, pois ela facilita o estreitamento do Cone de *Taylor* [103]. Isto ocorre devido à alta razão de aspecto, produzindo fibras contínuas com diâmetros que variam de dezenas de nanômetros até poucos micrômetros, com vários centímetros de comprimento [104].

Segundo revisão literária, a primeira publicação em síntese de nanofibras cerâmicas, viabilizada pelo processo de eletrofiação, foi obtida em 2002 por Dai *et al.* [105], onde estes autores sintetizaram fibras de borato de alumínio, a partir de uma solução aquosa de poli (vinil álcool) (PVA), contendo seus devidos precursores (acetato de alumínio e ácido bórico). Num momento posterior ao processo de eletrofiação, as fibras sofreram tratamento térmico a uma temperatura de 1400°C , obtendo ao final um diâmetro médio de 550 nm.

Recentemente os óxidos semicondutores à base de nióbio foram alvo de pesquisas para a obtenção de fibras, como no trabalho realizado por Viswanathamurthi *et al.* [106], onde a produção de nanofibras de Nb_2O_5 foi efetuada por meio do processo de eletrofiação, utilizando solução polimérica de

polivinilacetato (PVAC) e etóxido de nióbio molecular por meio da síntese por sol-gel, sendo o material obtido submetido a tratamento térmico em diferentes temperaturas para a obtenção das fibras cerâmicas. Os resultados obtidos indicaram que tanto a morfologia quanto a cristalinidade das fibras são dependentes da temperatura de calcinação.

Qi *et al.* [55] desenvolveram fibras de Nb_2O_5 para a fotodegradação do composto laranja de metila, utilizando PVP na solução polimérica precursora. Após o tratamento térmico, verificaram que o diâmetro médio das fibras havia sido reduzido de 500 nm para valores de 340 a 430 nm. Além disso, obtiveram a fase pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5) das fibras calcinadas à 500°C e a fase ortorrômbica (T- Nb_2O_5) para as fibras calcinadas a 700°C. Nos resultados fotocatalíticos a fase TT- Nb_2O_5 foi a que mostrou maior eficiência na degradação de 62% do composto, ao passo que para a fase T- Nb_2O_5 a taxa de degradação foi de 37%. Consideram que as razões para a maior eficiência de degradação do TT- Nb_2O_5 podem ser atribuídas à maior propriedade de oxidação, maior absorção da luz UV e menor taxa de recombinação dos pares foto-gerados. Dai *et al.* [107] estudaram a melhoria da eficiência fotocatalítica do Nb_2O_5 modificando-o com nanofibras de carbono (F-C/ Nb_2O_5) para a fotodegradação da Rodamina B sob luz visível. A estrutura tridimensional desenvolvida (F-C/ Nb_2O_5) exibiu formato típico de *nanorods* com diâmetro médio de 30 nm e muitos poros quando comparada ao C/ Nb_2O_5 comum e ao Nb_2O_5 comercial, sua área superficial foi três vezes superior à amostra (C/ Nb_2O_5). As nanofibras apresentaram um *bandgap* inferior à amostra C/ Nb_2O_5 , com valores de 3,01 e 3,19 eV, respectivamente. Verificaram que após 30 minutos de degradação a F-C/ Nb_2O_5 havia degradado 90% do corante, ao passo que C/ Nb_2O_5 apenas 30%. Transcorridos 60 minutos, as nanofibras haviam degradado quase que completamente a Rodamina B (RhB), enquanto a taxa de C/ Nb_2O_5 era de apenas 45%. Os autores reportaram que essa melhoria na eficiência fotocatalítica tenha sido causada por três fatores: (i) a faixa de absorção da luz visível das nanofibras e a alta taxa de utilização da luz visível; (ii) o menor *bandgap* apresentado por elas, facilitando a transição eletrônica; e (iii) a área superficial específica três vezes superior à área específica de C/ Nb_2O_5 .

Qi *et al.* [108] relataram o desenvolvimento de nanofibras de Nb₂O₅ decoradas com *nanoclusters* de grafeno, modificação estrutural que permitiu a extensão da região fotocataliticamente ativa do *UV* para a região do *UV-vis* (de 380 nm a 800 nm na superfície de adsorção). As nanofibras foram desenvolvidas pelo processo de eletrofiação, seguidas de tratamento hidrotérmico. Enquanto as nanofibras puras de Nb₂O₅ exibiam *bandgap* de 3,4 eV, as nanofibras decoradas apresentaram maior absorção de luz visível, com *bandgap* de 3,1 eV para as G-Nb₂O₅ e 2,9 eV para as C-Nb₂O₅, este baixo valor pode ser justificado pelo fato de o carbono absorver a luz visível. Quanto aos ensaios de fotodegradação do alaranjado de metila, as amostras decoradas apresentaram uma atividade fotocatalítica muito superior às nanofibras de Nb₂O₅ puras, visto que foram capazes de degradar apenas 20% do corante em 5 h, já as C-Nb₂O₅ e G-Nb₂O₅ degradaram, 65 e 95%, respectivamente, no mesmo intervalo de tempo. Análises estruturais realizadas atribuem a atividade fotocatalítica principalmente à alteração dos *bandgaps* pelos aglomerados e também à orientação das camadas de grafeno, quase perpendiculares ao Nb₂O₅.

Neste sentido, a inserção de tungstênio pode contribuir nas propriedades do óxido de nióbio a partir da sua modificação estrutural. Os semicondutores à base de tungstênio, como o WO₃, tem apresentado bons resultados em processos de conversão fotoquímica em fase gasosa, inclusive na conversão de CO₂ [109], [110], as propriedades associadas à estes processos estão associadas à presença de vacâncias de oxigênio que otimizam a difusão dos elétrons foto gerados [111], [112]. Além disso, os cátions W⁶⁺ e Nb⁵⁺ apresentam mesma estrutura cristalina, ou seja cúbica de corpo centrado (CCC), raios atômicos similares, 0,141 nm e 0,146 nm, respectivamente, e os raios iônicos também apresentam valores próximos, W⁶⁺ (0,60 Å), W⁴⁺ (0,66 Å) e Nb⁵⁺ (0,64 Å) viabilizando sua difusão substitucional na rede cristalina do Nb₂O₅. No trabalho de Cardoso *et al.* [109] foi sintetizado Nb₂O₅ quimicamente modificado por dopagem com tungstênio para oxidar compostos orgânicos em meio aquoso, na presença de H₂O₂, por meio da fotocatalise heterogênea, com o intuito de potencializar suas propriedades oxidativas. Os autores investigaram a formação dos produtos gerados pela oxidação do azul de metileno no qual identificaram

que o corante foi sucessivamente oxidado e produziu compostos intermediários. A sucessiva hidroxilação durante o processo oxidativo indica a alta reatividade dos radicais hidroxilas que são gerados, envolvendo H_2O_2 sobre a superfície das nanopartículas de Nb_2O_5 dopados com W, resultados que sugerem que o H_2O_2 pode regenerar in situ o grupo peróxido, permanecendo ativo no sistema, a adição do tungstênio pareceu facilitar a geração destes grupos peroxo na superfície do catalisador.

Desta forma, fibras cerâmicas à base de óxido de nióbio, adicionadas na presença de tungstênio podem ser excelentes candidatos para aplicação fotocatalítica a partir do controle das características morfológicas dos semicondutores, tornando possível o desenvolvimento de um sistema seletivo e de rendimento na conversão do CO_2 a produtos de valor agregado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico serão abordados como foram realizados o processamento das fibras cerâmicas à base de óxido de nióbio pelo método de eletrofiação a partir do polímero polivinil álcool (PVA) e do precursor oxalato amoniacal de nióbio (OAN). Além disso, serão apresentadas as condições estudadas para o tratamento térmico das fibras, seguido pela caracterização estrutural, morfológica e as propriedades fotocatalíticas destas na conversão gasosa de CO₂.

3.1 Sequência metodológica

O desenvolvimento experimental empregado está representado no fluxograma da Figura 3.1. A etapa 1 consistiu no preparo da solução polimérica, identificando a melhor relação de proporção entre o polímero e o sal precursor de nióbio que possibilitasse a eletrofiação e a obtenção das fibras. Após determinar a melhor relação de polímero/sal, foi realizada a variação dos parâmetros de tratamento térmico como a temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência, visando a obtenção de uma fase pura, com morfologia de fibras e distribuição de diâmetros homogêneos. A partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível determinar a forma e tamanho das fibras cerâmicas obtidas, bem como a homogeneidade de distribuição. Além disso, foram avaliadas a fase cristalina obtida e a presença de residuais orgânicos por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), respectivamente. O TGA possibilitou a compreensão do comportamento de degradação da matriz polimérica e a formação da fibra cerâmica. Por meio da espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foi possível avaliar os valores de *bandgap* das fibras de nióbio obtido. Ao final desta etapa, também buscou-se avaliar a influência da obtenção fibra à base de nióbio na presença do sal tungstato de sódio, bem como nas propriedades estruturais e morfológicas,

possibilitando a adição de uma fonte de tungstênio, o qual poderia ser inserido na rede cristalina e influenciar as propriedades do óxido de nióbio.

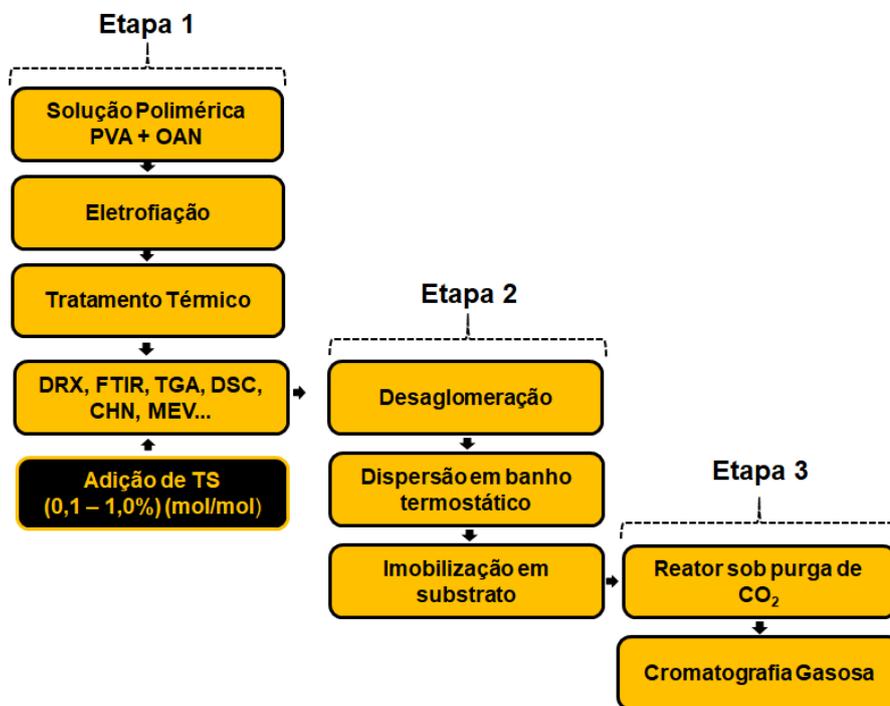


Figura 3.1 - Fluxograma das atividades desenvolvidas.

Após a seleção das fibras cerâmicas de nióbio na Etapa 1, realizou-se o processo de imobilização das fibras ultrafinas em um suporte de vidro (Etapa 2), a fim de possibilitar a realização da conversão fotocatalítica gasosa de CO_2 . Esta etapa consistiu na homogeneização do material a ser depositado no suporte de vidro. Para isto, realizou-se a desaglomeração das fibras em etanol com o auxílio de um almofariz, seguido por um período em banho termostático para dispersão, sendo finalizada com o gotejamento da suspensão em um substrato de vidro sob uma chapa de aquecimento com temperatura controlada.

A Etapa 3, por sua vez, como apresentado pela Figura 3, consistiu na realização da fotoconversão gasosa do CO_2 . Para realização do procedimento utilizou-se um reator de fase gasosa presente na unidade Embrapa Instrumentação e de um Cromatógrafo Gasoso (CG) para leitura das taxas de fotorredução de CO_2 e a formação de seus respectivos produtos, tais como o monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4). Nesta etapa foram avaliados os

produtos formados, o comportamento cinético e a estabilidade dos fotocatalisadores a partir de novos ciclos de reuso. Ao final foram ainda realizados testes para identificação do mecanismo de atuação dos fotocatalisadores a partir da reação da degradação do corante RhB, como indicador modelo.

3.2 Materiais

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados para o desenvolvimento das atividades laboratoriais

Reagente	Fórmula Química	Teor (%)	Massa Molar (g/mol)	Marca
Polivinil Álcool	$(-\text{CH}_2-\text{CHOH}-)_n$	98,0 - 99,0	50000	Sigma Aldrich
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}])\text{H}_2\text{O}_n$	99	353,02	CBMM
Tungstato de sódio Dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99	329,86	Dinâmica
Bromato de Potássio	KBrO_3	99,8	167	Sigma Aldrich
Oxalato de Sódio	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	99	134	Synth
Álcool Terc-Butílico	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	99,7	74,12	Sigma Aldrich

O único solvente utilizado durante o procedimento de síntese das fibras cerâmicas foi a água deionizada para obtenção da solução polimérica a partir solubilização dos sais precursores e do polímero PVA, formando a solução a ser utilizada na eletrofiação.

3.3 Métodos

A metodologia utilizada engloba a elaboração da solução polimérica de PVA na presença do precursor oxalato de nióbio (PVA:OAN) para a obtenção das fibras cerâmicas pelo método de eletrofiação. Além disso, foi promovida a obtenção das fibras à base de nióbio com a adição de tungstato de sódio (TS) (PVA:OAN:TS), de modo a avaliar a influência da inserção deste sal na solução polimérica e a possibilidade de inserção do tungstênio na rede cristalina do Nb_2O_5 . Em seguida os materiais selecionados a partir das caracterizações estruturais, morfológicas e térmicas foram imobilizados em placas de vidros e submetidos ao processo de fotoconversão gasosa de CO_2 e ciclos de reuso.

3.3.1 Obtenção de fibras de Nb_2O_5

Na obtenção da solução polimérica precursora de PVA:OAN foram inicialmente solubilizados e dispersos individualmente o PVA e o sal OAN em água deionizada, ambos sob agitação magnética. Para maior rapidez de solubilização do polímero, utilizou-se o aquecimento da solução a partir de um banho-maria. Posteriormente as soluções foram misturadas e homogeneizadas em temperatura ambiente, sob agitação magnética pelo período de 1 h, como exemplificado pela Figura 3.2.

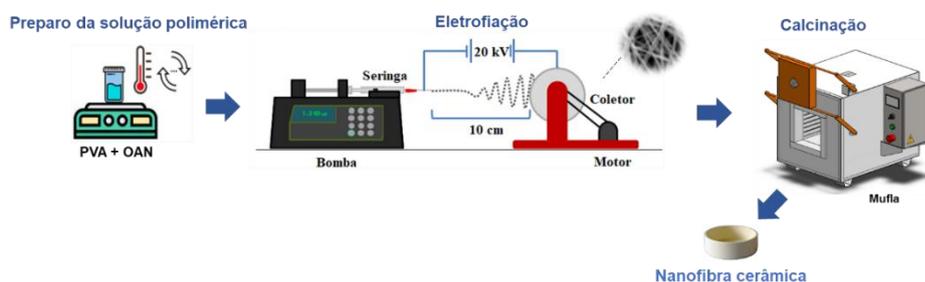


Figura 3.2 - Representação esquemática da obtenção das fibras de Nb_2O_5 (Fonte: própria autoria)

Nesta primeira etapa da obtenção das fibras cerâmicas foi avaliado a relação de PVA:OAN de modo a permitir a obtenção de uma solução com

viscosidade e carga passível de ser submetida a eletrofiação, e favorecer a obtenção de fibras. As condições avaliadas encontram-se na Tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2 - Soluções poliméricas precursoras das fibras de Nb₂O₅

Solução Polimérica	PVA (m V⁻¹)	OAN (m m⁻¹)
PVA:Nb (15:30)	15	30
PVA:Nb (15:40)	15	40
PVA:Nb (20:30)	20	30
PVA:Nb (20:40)	20	40
PVA:Nb (30:30)	30	30
PVA:Nb (30:40)	30	40

As soluções foram submetidas a eletrofiação nas condições de tensão de 20 kV, 10 cm de distância de trabalho e vazão de 0,7 mL h⁻¹, condições comumente encontradas para fibras similares na literatura [113]–[115]. Ao final foram submetidas ao tratamento térmico de 600°C, taxa de 10°C min⁻¹ por 2 h, parâmetros de tratamento térmico relatados na literatura que possibilitam a formação da forma de fibras [33]. Uma vez encontrada uma solução capaz de eletrofiar e formar fibras cerâmicas, foi realizado a otimização das condições de tratamento térmico como temperatura de 400°C a 900°C e taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹ e 10°C min⁻¹. Desta maneira, buscou-se avaliar e determinar os efeitos das condições de processamento nas propriedades estruturais e morfológicas.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Todas as fibras realizadas foram desaglomeradas com o auxílio de um pistilo e colocadas no porta-amostras para a realização da caracterização. A partir do difratograma de raios X foi possível obter informações sobre a ordem

crystallográfica dos materiais analisados, bem como suas respectivas purezas de fase. Os padrões de difração de raios X foram obtidos pelo equipamento Shimadzu®, XRD-6000, com radiação Cu-K α de λ igual à 1,5406 Å. A varredura utilizada foi a de 10 a 80° (2 θ), 1°C min⁻¹.

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Por intermédio da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi possível observar as vibrações das espécies presentes nas superfícies das amostras, a pureza do material obtido e os residuais orgânicos dos precursores. Para a obtenção dos espectros, foi utilizado o modo de refletância em um equipamento Bruker VERTEX FT com módulo ATR, na região espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹.

3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A fibra escolhida, PVA:Nb 20:40, foi pesada e colocada no interior do equipamento para avaliação das mudanças físicas e químicas que ocorreram durante o tratamento térmico da fibra, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) do material sintetizado, auxiliando posteriormente na determinação da temperatura de tratamento térmico de todas as fibras. O equipamento utilizado foi o TA *Instruments*, modelo Q500. As fibras foram aquecidas na faixa de temperatura entre 30 e 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético com vazão de 10 mL h⁻¹.

3.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Para a realização das medidas, todas as fibras foram desaglomeradas e colocadas no porta-amostras para a análise. Por meio desta análise foi possível avaliar a capacidade de absorvância de radiação na faixa do ultravioleta visível

das fibras de Nb₂O₅. Para execução da análise foi usado o modo de reflectância, na faixa de radiação entre 200 e 1200 nm, em temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu *UV-vis* modelo 2600. Em sequência foi aplicado a teoria matemática de *Kubelka-Munk* realizada no equipamento para conversão dos valores de reflectância em coeficiente de absorbância.

3.4.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permitiu a obtenção de imagens fornecendo informações sobre forma, diâmetro e distribuição das fibras de PVA:OAN, devido à grande capacidade de magnificação e resolução do equipamento. A criação da imagem se baseia na detecção de elétrons quando o feixe atinge a amostra. As imagens foram obtidas em um microscópio da marca JEOL® modelo 6701F. Com auxílio do software de análise de imagens *Image J* da *National Institutes of Health*, possibilitando a medição dos diâmetros médios da amostra.

Com o intuito de confirmar a composição e a distribuição das amostras de Nb₂O₅ foi realizada a espectroscopia por energia dispersiva. A caracterização consiste na detecção de raios X emitidos pela amostra, fornecendo a distribuição dos elementos e permitindo obter o mapa composicional da região observada, de acordo com o número atômico (energia) dos constituintes. O modelo utilizado foi o MEV JEOL 6510, EDS modelo 6742^a *Ultradry Silicon Drift Detector* (SDD), com resolução de 132 eV.

3.4.6 Análise quantitativa elementar (CHNS)

O analisador quantitativo elementar (CHNS) foi utilizado para a identificação de algum possível residual orgânico na superfície do substrato em que continha a amostra. Esta análise consiste no processo de combustão a seco que permite a determinação percentual de elementos químicos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre de uma amostra. As amostras analisadas foram envolvidas em cápsulas de estanho para que o processo de combustão fosse

acelerado. Com isso, as amostras foram totalmente queimadas e em seguida os gases da sua combustão foram analisados, sendo os produtos CO_2 para análise de C, H_2O para análise de H e NO para análise de N, os quais são separados por uma coluna cromatográfica. Todos os resultados da análise elementar foram baseados em um valor de padrão conhecido, a acetanilida, um padrão orgânico de composição elementar conhecida. O equipamento empregado foi um analisador elementar da marca *Perkin Elmer* modelo 2400.

3.5 Obtenção de fibras de Nb_2O_5 com adição do tungstato de sódio (TS)

Para obtenção das fibras de Nb_2O_5 com adição de TS e avaliação do uso deste sal como fonte de tungstênio para inserção na rede do óxido, foi aplicado um procedimento similar ao descrito no item 3.3.1. Inicialmente foram solubilizados separadamente o PVA, os sais OAN e TS, sendo posteriormente misturados e homogeneizados em temperatura ambiente, sob agitação magnética. Visando a adição de W na estrutura cristalina Nb_2O_5 , avaliou-se o uso de concentrações entre 0,1 e 1,0 % mol mol⁻¹ (Nb:W), sendo as concentrações apontadas na literatura que demonstraram aumento no potencial da atividade fotocatalítica [39], [116], [117].

De modo equivalente, após a obtenção da solução desejada, esta foi submetida ao processo de eletrofiação com posterior tratamento térmico. Ao final foi realizado as caracterizações estruturais (DRX, FTIR e DRS) e morfológica (MEV), com intuito de avaliar as possíveis alterações nas propriedades intrínsecas do material à base de nióbio.

3.6 Imobilização das fibras cerâmicas de Nb_2O_5

Esta etapa consistiu na imobilização dos materiais fotocatalíticos selecionados em lâminas de vidro dimensão 10 x 10 cm, a fim de possibilitar a inserção no reator possibilitando a fotoconversão de CO_2 . Para isto, inicialmente efetuou-se a pesagem de 5 mg do fotocatalisador, e posterior desaglomeração

em um almofariz, permitindo a maior homogeneidade da cerâmica, como apresentado na Figura 3.3. Posteriormente, os particulados foram colocados em um béquer contendo 5 mL de etanol para dispersão em um banho termostático em temperatura ambiente (25°C) durante o tempo de 30 minutos.



Figura 3.3 - Esquema de deposição do fotocatalisador cerâmico em um substrato de vidro (Fonte: própria autoria).

Após esse procedimento, a lâmina de vidro foi depositada em uma chapa de aquecimento previamente calibrada, sendo mantida na temperatura em 50°C, cuja medida foi acompanhada com o auxílio de um termômetro. Desta maneira, foi iniciado o gotejamento da suspensão sob o substrato de vidro até a formação de um fino filme em toda a extensão da placa. Com este método foi possível ancorar as fibras sintetizadas e avaliar a capacidade dos fotocatalisadores no processo de conversão do CO₂.

3.7 Fotoconversão gasosa do CO₂

Obtidos os fotocatalisadores imobilizados, iniciou-se o processo de fotoconversão gasosa de CO₂, a partir da inserção da amostra contida no substrato na cavidade centralizada (A), como apresentado pela Figura 3.4, no reator de aço inoxidável utilizado para realização da reação. O reator foi borbulhado com gás ultra puro contendo CO₂ e vapor de água através da válvula de entrada (C), por um período de 20 minutos para o alcance do equilíbrio adsorção-dessorção e para a remoção do oxigênio no interior do reator utilizado para a análise. O orifício (B) conforme descrito pela Figura 3.4, permitiu a retirada das alíquotas necessárias para a posterior avaliação do cromatógrafo gasoso.

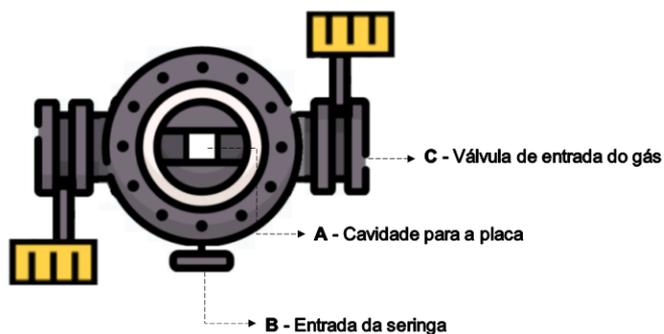


Figura 3.4 - Reator utilizado para a fotorredução do CO₂ em fase gasosa (Fonte: própria autoria).

Na sequência, foi iniciada a exposição do reator à radiação *UV*, permitindo a interação da fonte de energia com os fotocatalisadores e o começo das reações de fotorredução, como apresentado na Figura 3.5, sendo realizadas estas análises em temperatura ambiente com exposição direta no período de 6 horas (condições baseadas na literatura [84]). Cada alíquota de 300 μL retirada a cada hora foi analisada em um cromatógrafo gasoso (CG), CG Varian modelo CP – 3800 equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização de chamas (FID), utilizando uma coluna (*HayeSep N* (0,5m x 1,8")) com vazão de 30 mL min⁻¹ para H₂, 300 mL min⁻¹ para o ar e 30 mL min⁻¹ para N₂ e com gás de arraste de argônio, a fim de se determinar a taxa de produção dos compostos. A temperatura do injetor foi definida a uma temperatura de 150°C, enquanto as temperaturas do detector TCD e FID foram de 200°C e 150°C, respectivamente. A partir dos valores de área das curvas de cada composto em determinado ponto, foi calculada a concentração e taxa de conversão a partir de uma prévia curva de calibração. Desta maneira, foi possível avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais selecionados na conversão de CO₂ aos produtos de interesse CO e CH₄ ao longo do tempo.

Ademais, com o intuito de avaliar a estabilidade dos fotocatalisadores ao longo de novos ciclos de reuso, realizou-se ensaios no tempo fixo de 6 h, sendo retirado alíquotas de 500 μL para leitura no CG.

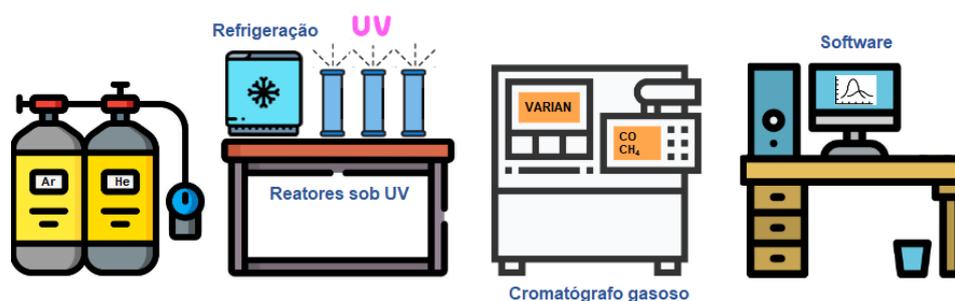


Figura 3.5 - Esquematização do ensaio de Fotocatálise (Fonte: própria autoria).

3.8 Mecanismo de ação dos fotocatalisadores na degradação de RhB

O ensaio de degradação do corante Rodamina B foi realizado a fim de indicar e elucidar os principais mecanismos de ação fotocatalítica dos materiais utilizados na fotoconversão gasosa de CO_2 . Neste teste foram dispersados 5 mg de cada fotocatalisador em 5 mL de uma solução 10 ppm de RhB, em temperatura ambiente, com agitação magnética, dentro de uma caixa com exposição de radiação *UV*, como exemplificado pela Figura 3.6.



Figura 3.6 - Estudo dos mecanismos de reação com Rodamina B e sequestradores de OH^{\bullet} , e^- e h^+ (Fonte: própria autoria).

Nesse procedimento foram utilizados como branco da fotólise um béquer contendo somente RhB. Ademais, foram preparados béqueres contendo apenas o fotocatalisador na ausência e na presença dos sequestradores de hidroxila (OH^{\bullet}), elétron (e^-) ou buraco (h^+), os principais mecanismos. Para isto, foram preparadas as soluções de 5 mM de álcool terc-butílico, 1 mM de bromato de potássio e 5 mM de oxalato de sódio, de forma a obter os sequestradores de OH^{\bullet} , e^- e h^+ , respectivamente, de acordo com a literatura [118]. Assim, por meio

do ensaio de fotodegradação, buscou-se determinar diferenças de ação de mecanismo a partir das propriedades estruturais que possam ter influenciado no comportamento observado na fotoconversão de CO₂.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliadas as condições de otimização e obtenção das fibras cerâmicas à base de Nb_2O_5 , a partir da eletrofição de uma solução de PVA contendo os íons precursores Nb^{5+} e em algumas composições os íons W^{6+} e Na^+ provenientes da adição do tungstato de sódio. Além disso, são aqui apresentadas as características estruturais, morfológicas, eletrônicas e térmicas das fibras, visando avaliar a influência das aditivações nas propriedades intrínsecas dos respectivos materiais. Outro ponto abordado foi a análise da capacidade fotocatalítica das fibras cerâmicas ultrafinas na conversão do CO_2 nos produtos gasosos CO e CH_4 e a estabilidade de reuso.

4.1 Otimização das fibras cerâmicas de Nb_2O_5

Inicialmente foi realizado o processo de otimização das soluções poliméricas precursoras das fibras cerâmicas, utilizando-se o polímero PVA e o sal OAN e variando-se a relação do polímero com a solução resultante da adição de diferentes concentrações da fonte de nióbio. Este procedimento teve como objetivo obter uma solução ideal com capacidade de eletrofição e formação de fibras.

Sendo o PVA um polímero hidrofílico muito solúvel em água, ele pode ser convertido em redes poliméricas devido à reticulação de suas cadeias promovida pela cristalização [119]. A melhor condição de matriz precursora foi encontrada a partir da variação da razão entre o PVA e Nb. Com a melhor proporção definida, ou seja, a PVA:OAN-20:40, a solução foi eletrofiada e posteriormente calcinada à temperatura de 600°C , durante o tempo de 2 h e com taxa de aquecimento igual à $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Ao final do processo foi realizada a análise morfológica dos materiais obtidos. Por meio das imagens de microscopia da Figura 4.1 é possível evidenciar que a variação da concentração do polímero, bem como a razão PVA:OAN, possibilitou tanto a formação de fibras, quanto a formação de placas.

Foi observado que baixas concentrações de polímero, como 15% m V^{-1} de PVA e concentrações razoáveis de oxalato, como 30 e também 40 m m^{-1} de

OAN, promoveram a formação de fibras. Quando houve o aumento na concentração de polímero, ou seja, de 15% para 20% m V⁻¹ de PVA foi possível verificar que existe uma mudança significativa na morfologia. Para essa concentração de PVA, a quantidade de OAN determina essa alteração, sendo que a adição de 30% m m⁻¹ resultou na formação de placas, enquanto que para a concentração de 40% m m⁻¹ do sal, o perfil formado apresenta características de fibras. O aumento da quantidade de PVA para a concentração de 30% m V⁻¹ e o aumento da quantidade de OAN, ou seja, de 30 e 40 m m⁻¹, promoveram a consolidação da morfologia de placas. A partir das imagens da Figura 4.1, pode-se inferir que as relações de PVA:OAN nas proporções 15:30, 15:40 e 20:40 apresentaram aspectos que configuraram morfologia de fibra, ou seja, pode-se concluir que o aumento na quantidade de polímero influenciou na obtenção do tipo de morfologia.

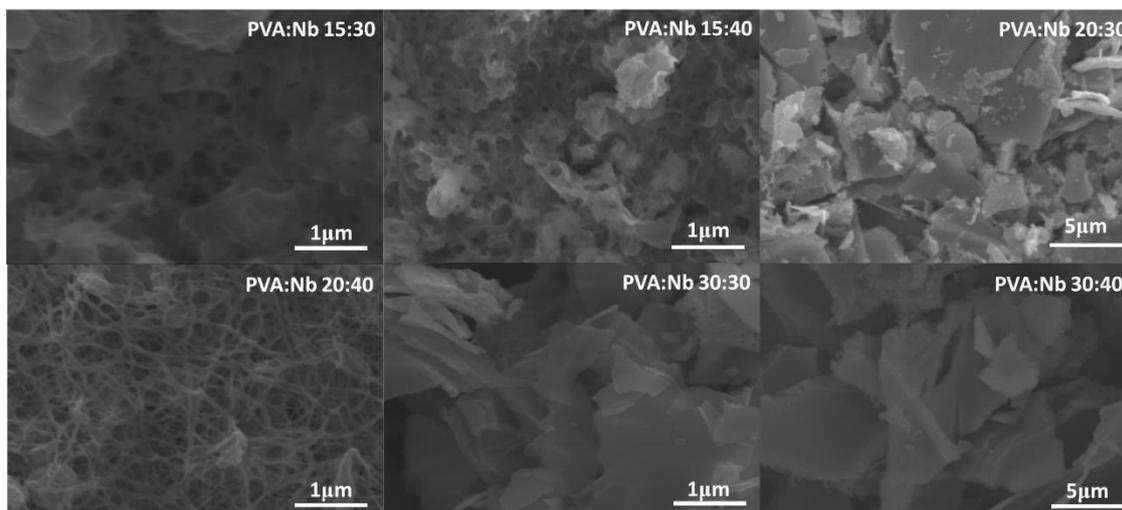


Figura 4.1 - Imagens obtidas por MEV das estruturas obtidas para as soluções compostas por diferentes proporções de PVA:OAN.

Tal comportamento está relacionado com o aumento da quantidade de polímero na reação durante o processo de eletrofiação, uma vez que, isso interfere no jato de ejeção da solução que chega ao coletor, diminuindo as forças eletrostáticas e as tensões de superfície que envolvem o estiramento da solução, alterando assim as propriedades adequadas para a eletrofiação e favorecendo a alteração da morfologia de fibras para placas, como observado por Wen *et al.*

[120]. Tais autores reportaram que a proporção de PVA implica diretamente nas propriedades e na morfologia das fibras eletrofiadas, visto que à medida em que a razão PVA/mulita era aumentada (de 0,04 para 0,12) as fibras precursoras apresentavam diâmetro maior, assim como a viscosidade, de 77,3 para 490,8 mPa s, enquanto a condutividade e as tensões de superfície foram reduzidas, de 3,75 para 0,43 mS cm⁻¹ e 41,3 para 28,5 mN m⁻¹, respectivamente.

Além disso, a quantidade de material precursor presente no filme é responsável por promover a interação de fibras vizinhas durante o processo de cristalização, assim como ocorre na formação das fibras de Nb₂O₅ e PVA. Percebe-se que quanto maior a concentração de polímero mais difícil se torna a eliminação do resíduo orgânico dada as condições de calcinação. O aumento da temperatura de aquecimento permite a degradação da parte orgânica e possibilita a eliminação de poros através da coalescência dos grãos, fazendo com que eles evoluam para um aspecto sólido, permitindo assim a formação de uma estrutura cerâmica contínua. Esse processo de cristalização da fase cerâmica acontece ao mesmo tempo em que a parte orgânica é eliminada e ocorre a partir do fornecimento de íons metálicos oriundos dos precursores iônicos que permitem a formação da fase do óxido [121]. Desta maneira, é importante salientar que além das características viscoelásticas, a fonte precursora na solução polimérica, PVA:OAN, são extremamente relevantes na formação das fibras cerâmicas.

Morfologias do tipo fibra foram obtidas a partir de determinadas condições de tratamento térmico para as concentrações menos viscosas e, dentre elas, a solução que melhor apresentou a forma de fibra foi a concentração de PVA:Nb 20:40 (Fig. 4.1), com diâmetro médio de 150 nm. Essa proporção foi suficiente para que o polímero formasse as fibras junto ao sal OAN, com capacidade suficiente de dispersão na solução sem que a quantidade de carga prejudicasse o processo de eletrofição. Estas características justificaram a escolha dessa proporção de polímero e sal, visto que estas podem influenciar decisivamente em uma série de parâmetros de síntese subsequentes.

Uma vez estabelecida a relação entre o PVA e o OAN, buscou-se encontrar as condições mínimas de temperatura de degradação da matriz

polimérica precursora (PVA:OAN 20:40) para obtenção das fibras cerâmicas de Nb_2O_5 . A partir da análise termogravimétrica foi possível observar a perda de massa e os eventos de degradação orgânica quando as fibras eram submetidas ao aquecimento térmico. A Figura 4.2 mostra o comportamento de degradação da fibra de PVA na faixa entre 70°C a 800°C. Como observado, a fibra polimérica preparada apresentou perdas de massa até a temperatura de 480°C, mantendo-se um residual constante, sendo identificado perdas de massa em 150°C e 250°C decorrente da remoção de água adsorvida da superfície da amostra (#1) e início da degradação do polímero com a eliminação de moléculas de água (#2). Além disso, em 270°C houve o início da degradação da cadeia principal do PVA (#3), sendo verificado também eventos de pirólise e degradação do PVA entre a temperatura entre 320°C a 500°C (#4).

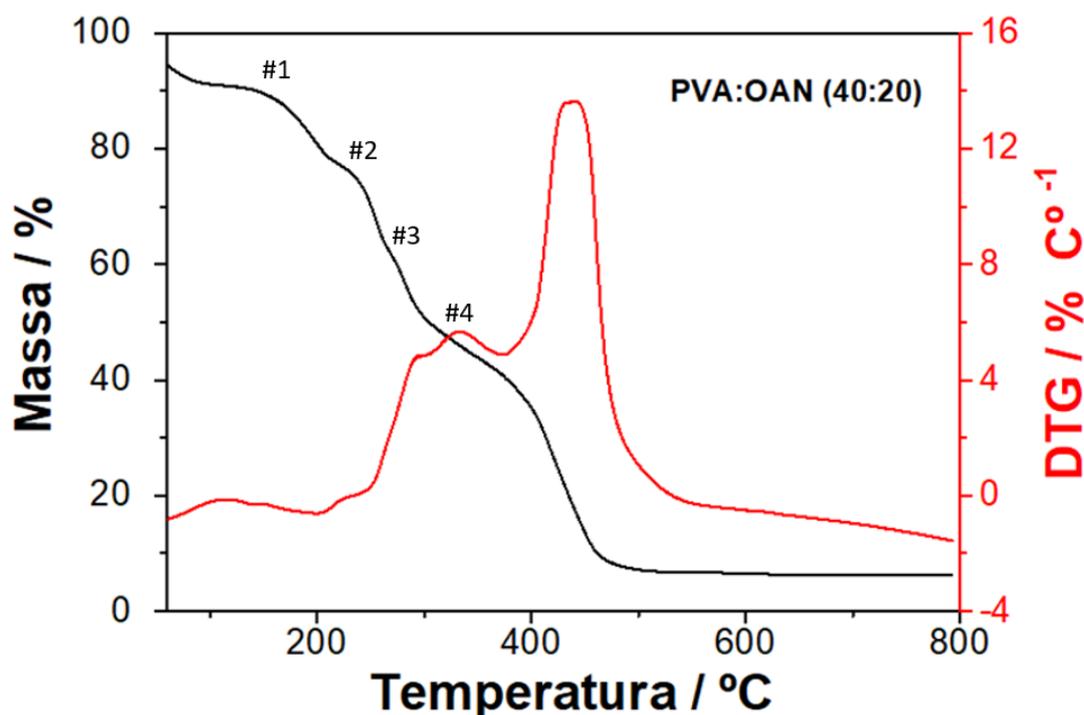


Figura 4.2 - Curva de análise termogravimétrica da fibra precursora de PVA:OAN (40:20).

Resultados similares aos apresentados na Figura 4.2 são reportados na literatura [119], [122], os quais evidenciam a degradação da matriz polimérica de

PVA. As curvas discutidas por Niazi *et al.* [122] apresentam os estágios característicos de degradação do PVA e também do PVA como matriz das fibras biopoliméricas de carboximetil celulose (CMF), em que o primeiro evento está relacionado à perda de água e produtos voláteis. Apesar disso, verificaram que a degradação do PVA foi reduzida com o aumento da inserção de CMF e que mais de 50% da perda de massa das amostras ocorreu na segunda fase de degradação (entre 230 e 550°C). A última fase de degradação estava associada à completa decomposição do carbono presente no nanocompósito, sendo concluído que a adição de CMF ao PVA não apresentou melhora nas propriedades térmicas do material estudado.

Uma vez compreendido o comportamento de degradação do PVA frente ao tratamento térmico, buscou-se analisar os efeitos da morfologia das fibras de Nb₂O₅ calcinadas na faixa de temperatura entre 400°C a 900°C, quando submetidas ao tratamento de 2 h com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. As imagens de microscopia da Figura 4.3 indicam que houve a perda da forma de fibra das amostras, que passaram ao formato de partículas com o aumento da temperatura de calcinação. Nas temperaturas de 400°C a 700°C observou-se o predomínio da morfologia de fibras, com alguns aglomerados isolados, sendo obtido diâmetro médio de 170 nm à 400°C, 140 nm em 500°C, 150 nm em 600°C e 120 nm em 700°C. Entretanto, ao se elevar a temperatura para 800°C foi verificada a formação de um maior número de partículas com diâmetro médio de 135 nm. A perda do formato de fibra foi observada após tratamento a 900°C, sendo evidenciado a formação de material particulado derivado de um material fibroso e com diâmetro médio em torno de 135 nm.

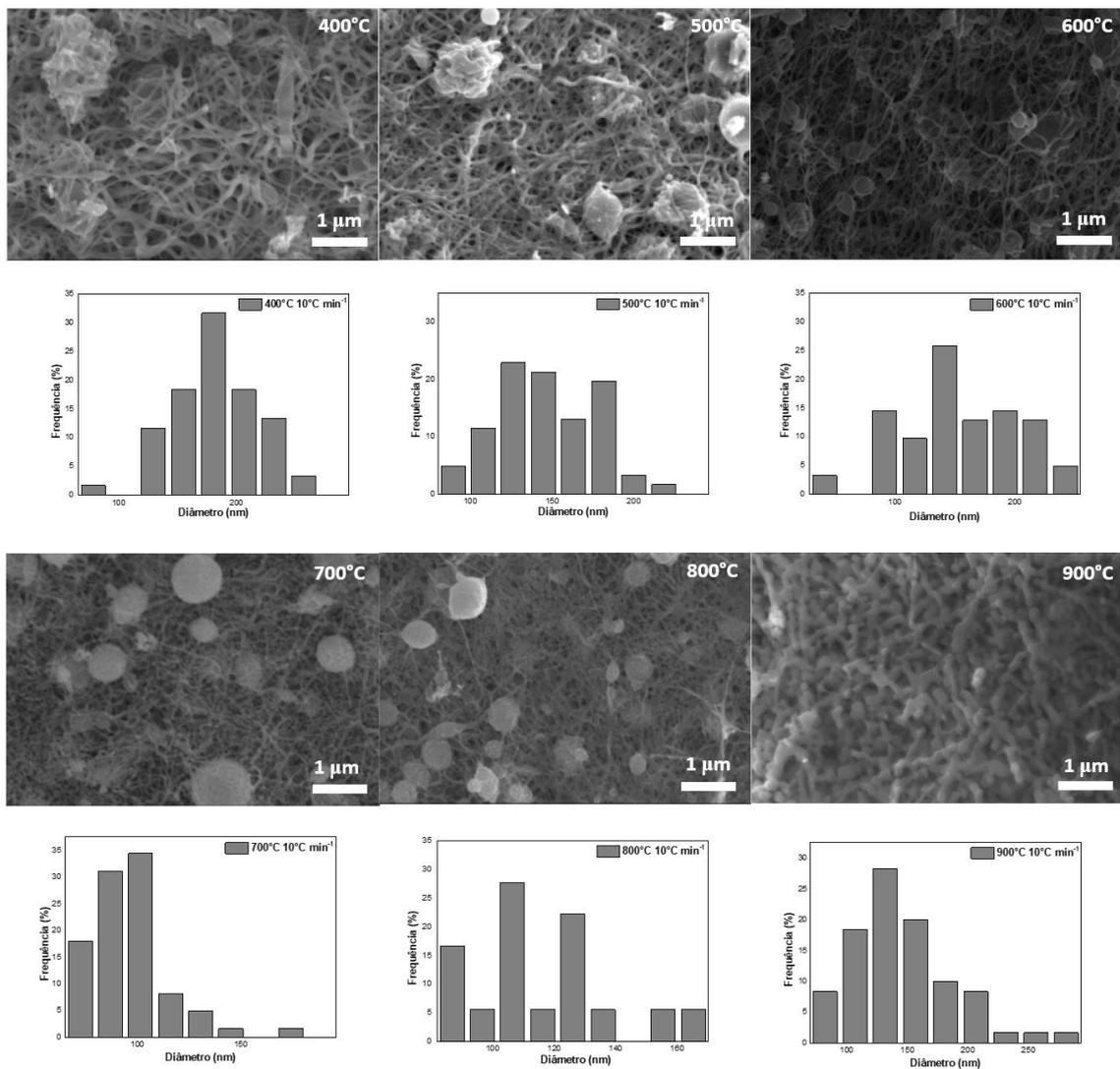


Figura 4.3 - Imagens obtidas por MEV das fibras obtidas após tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

O resultado obtido se deve ao aumento da temperatura, pois com o fornecimento de energia ocorre o fenômeno de coalescência das fibras de Nb_2O_5 , que vão sendo destruídas e se tornam partículas, essas que por sua vez se unem umas às outras para crescerem e se estabilizarem termodinamicamente, ou seja, quando a temperatura não for mais alterada [123]. Nakhowong *et al.* [124] prepararam fibras de MnTiO_3 a partir do PVA e realizaram estudos acerca do tratamento térmico, os autores verificaram que a redução nos diâmetros ocorreu por conta da decomposição do PVA e dos processos de cristalização. Eles analisaram a perda de morfologia das nanofibras em função

da temperatura até 1000°C, o que ocasionou a formação de nanopartículas, fenômeno este atribuído ao processo de segregação. A mudança na morfologia se deve ao crescimento dos cristalitos componentes das fibras, o resultado obtido através das imagens de MEV (Figura 4.3) confirmam a discussão encontrada na literatura. Xu *et al.*[125] também avaliaram a influência do tratamento térmico na morfologia das nanofibras ao sintetizar fibras de HfO₂ com PVP a partir de eletrospinação sob diferentes temperaturas. As fibras de HfO₂ apresentaram diâmetros de aproximadamente 600 nm, 500 nm ou 400 nm quando avaliadas sem a etapa de queima, após tratamento térmico entre 600, 900 e 1200°C, ou queima à temperatura de 1500°C, respectivamente [125].

Após a verificação de que houve a obtenção de fibras no intervalo de temperatura de 400°C a 600°C, as amostras foram selecionadas para a análise estrutural a partir da difração de raios X (DRX), a fim de investigar se houve a formação da fase de interesse (Nb₂O₅). O difratograma da Figura 4.4 comprova que houve a formação do óxido em todas as temperaturas avaliadas, sendo identificado a fase preferencial ortorrômbica do Nb₂O₅, a qual apresenta a ficha cristalográfica JCPDS n° 28-317.

Foi identificada também a presença de uma fase secundária NbO₂ (JCPDS n° 19-0859), com os picos mais intensos localizados em 26,73°, 30,00° e 49,62°, presentes em todos os intervalos de temperatura analisados. Yun *et al.* [126] obtiveram diferentes fases de óxidos de nióbio, TT - Nb₂O₅ (Fase pseudo-hexagonal), TT - Nb₂O₅/M - NbO₂ e M - NbO₂ (Fase monoclinica), cujas amostras foram calcinadas nas temperaturas de 700, 800 e 1000°C e sob atmosfera redutora de N₂. Os autores identificaram que as transformações da fase Nb₂O₅ para NbO₂ ocorreram durante esse aumento de temperatura, assim como houve a diminuição no estado de valência do átomo de Nb de 5+ para 4+, característica apresentada por óxidos de metais de transição, tais como o Ta₂O₅ e V₂O₅.

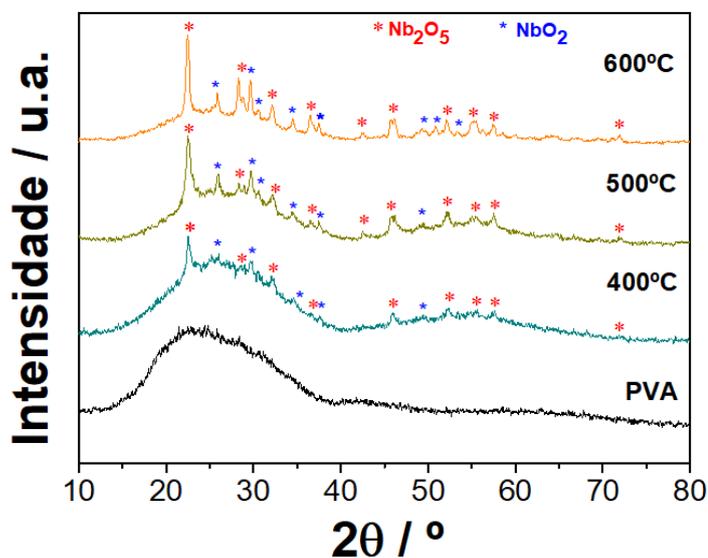


Figura 4.4 - Difratoograma de DRX das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico a $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

A fim de compreender mais sobre as propriedades estruturais das nanofibras cerâmicas obtidas, foi realizada a análise de FTIR para identificar se havia a presença de material orgânico residual nas amostras após o tratamento térmico (Figura 4.5). Inicialmente foi avaliado os modos vibracionais presentes na amostra de PVA puro, o qual apresenta as vibrações das ligações (O-H) localizadas nas posições entre 3314 cm^{-1} e 3332 cm^{-1} , (C=O) em 2917 cm^{-1} , (C-H) em 1500 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} referentes a (C-O) e em torno de 800 cm^{-1} devido às ligações (C-C). Vale ressaltar que não foram identificados tais modos vibracionais nas fibras de Nb_2O_5 mesmo na temperatura de 400°C , indicando a ausência de material residual orgânico.

A medida em que se aumentou a temperatura de calcinação houve a formação das ligações químicas referentes à fase do óxido, com modos vibracionais localizados 872 cm^{-1} referentes às ligações (Nb=O) e em 613 cm^{-1} as ligações (Nb-O-Nb) [127], [128]. Todas as fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico apresentaram similaridade vibracional para o Nb_2O_5 , sugerindo que a fase pura foi obtida.

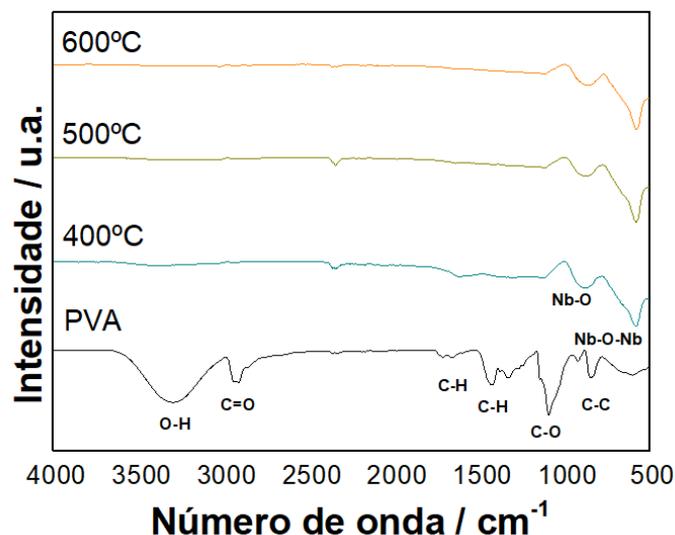


Figura 4.5 - Espectros de FTIR do polivinil álcool (PVA) puro e das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico (400-600°C), os quais foram conduzidos com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Com o intuito de tentar de identificar a formação e remover a fase secundária das fibras cerâmicas tratadas em diferentes temperaturas, buscou-se por reduzir a taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ para 1°C min⁻¹, mantendo os parâmetros de temperatura de queima e tempo de permanência de 2 h. Desta maneira, com a diminuição da taxa de aquecimento, ela poderia possibilitar o maior tempo de exposição ao tratamento térmico e induzir a completa oxidação do nióbio e formação de uma fase com estado de oxidação 5+. De acordo com a Figura 4.6, as amostras tratadas a 400°C, 500°C e 600°C apresentaram formatos de fibra, indicando que a diminuição da taxa de aquecimento preservou a formação da morfologia de fibras. Entretanto, as fibras obtidas apresentaram-se muito mais definidas e homogêneas do que os calcinadas às mesmas temperaturas, mas com taxa de aquecimento maior, ou seja, de 10°C min⁻¹.

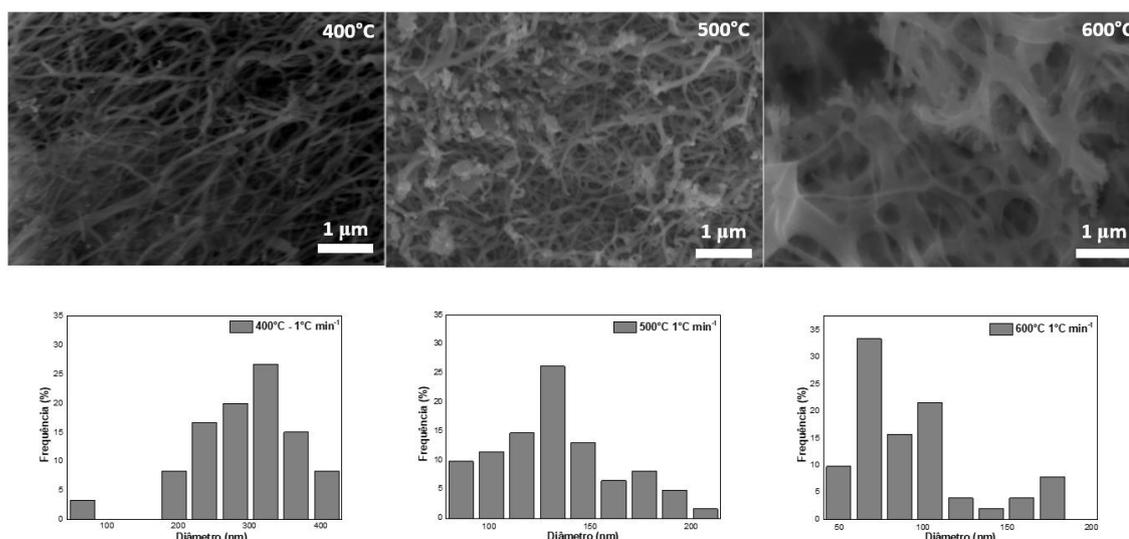


Figura 4.6 - Imagens obtidas por MEV das fibras obtidas após diferentes temperaturas de tratamento térmico e com a aplicação de taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As fibras tratadas na temperatura de 400°C apresentaram diâmetro médio de 280 nm, em 500°C percebe-se que houve uma diminuição no diâmetro médio medido, variando de 280 para 130 nm, além da presença de material particulado. Já na temperatura de 600°C verificou-se uma redução ainda maior no diâmetro das fibras, para 84 nm, e praticamente com ausência dos particulados. Os resultados obtidos possuem respaldo em trabalhos publicados, como os de Wan *et al.*[129] e Mohamad *et al.* [130], os quais verificaram a influência da diferença nas taxas de aquecimento durante o tratamento térmico, afirmando que essa etapa é fundamental para a formulação de uma morfologia, e que quanto menor a taxa, mais definido o aspecto regular de fibras sem que haja a presença de poros. Wan *et al.* [129] prepararam nanofibras de PVP com diferentes tipos de sais (La, Sr, Co e Mn) por eletrofiação e investigaram o efeito da taxa de calcinação (de 2 a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$) na temperatura de 800°C sobre a morfologia das mesmas. Antes do tratamento térmico as fibras exibiam superfícies lisas e diâmetros que variavam de 300 a 500 nm, após a calcinação as nanofibras se tornaram ocas, porosas e com diâmetros entre 100 e 200 nm. A menor taxa de queima promoveu a formação de uma fibra oca e com uma grande quantidade

de poros distribuídos pela superfície das fibras, o aumento na taxa para 5 e 10°C min⁻¹, auxiliou no aumento das nanopartículas e também do número de poros. Quando a taxa atingiu o patamar de 20°C min⁻¹ as nanofibras adquiriram uma diminuição no formato e características de pequenos aglomerados.

Mohamad e colaboradores [130] também avaliaram o efeito do tratamento térmico na significativa diminuição no diâmetro médio das fibras (de 285 para 100 nm), mudança possivelmente relacionada à eliminação do teor de PVA/Acetato de cobre e formação das nanofibras de óxido de cobre, assim como o aumento de densidade das nanofibras devido a transformação do acetato em óxido. O aumento na densidade levou à diminuição de volume das nanofibras, ou seja, para este estudo optou-se por avaliar uma mesma concentração molar de óxido de cobre e acetato de cobre, suas densidades foram respectivamente, 0,08 e 0,01 mol cm⁻³. Além disso, os autores analisaram a mudança na taxa de aquecimento e verificaram que amostras calcinadas a uma taxa intermediária de 4°C min⁻¹ produziram nanofibras com um aspecto contínuo, o que não aconteceu para as amostras tratadas termicamente a 1°C min⁻¹ e a 10°C min⁻¹. Ou seja, um maior tempo de exposição durante o processo de queima (1°C min⁻¹) auxiliou na difusão e no crescimento de nanopartículas do óxido de cobre, o que levou à interrupção da formação da rede de nanofibras. Já o aumento na taxa de queima (10°C min⁻¹) impediu que as nanopartículas de cobre se difundissem e aumentassem durante a redução e formação das nanopartículas do óxido de cobre.

A Figura 4.7 apresenta o difratograma realizado para as fibras cerâmicas de Nb₂O₅, o qual evidencia que a diminuição da taxa de queima de 10°C min⁻¹ para 1°C min⁻¹, contribuiu com a eliminação da segunda fase, NbO₂, como observado quando as amostras foram mantidas na temperatura de 600°C por 2 h. Nesta temperatura, a redução da taxa de aquecimento auxiliou no ordenamento estrutural do Nb₂O₅, sendo observado apenas os picos estruturais característicos da fase ortorrômbica (JCPDS 28-317), similar à observada na Figura 4.4 onde aplicou-se a taxa de 10°C min⁻¹, corroborando com o observado na literatura [131].

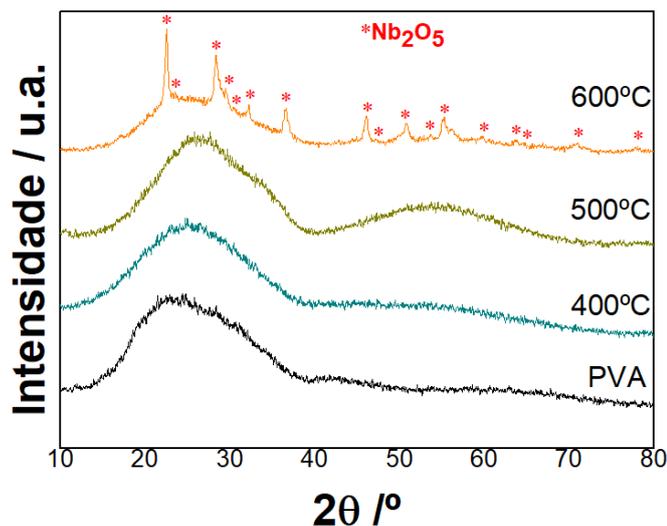


Figura 4.7 - Difratoograma de DRX das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico (400 a 600°C) e com a aplicação de taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹.

Já nas temperaturas menores de 400°C e 500°C foi observado a ausência de picos do Nb₂O₅, sendo evidenciado apenas a presença de halos amorfos. Desta maneira, comparando com os difratogramas obtidos para as mesmas temperaturas, mas numa taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ (Figura 4.4), nota-se que a menor taxa de 1°C min⁻¹ diminuiu a rápida degradação do polímero e favoreceu um tratamento térmico mais controlado, visto que houve a eliminação da matriz orgânica e a formação do arranjo estrutural das fibras cerâmicas. Dien e colaboradores [132] realizaram uma investigação acerca da obtenção da fase de Nb₂O₅ a partir da calcinação em 300°C, no qual observaram a formação de uma fase amorfa presente como espécie principal, enquanto que na temperatura de 800°C foi constatado a presença da fase pseudohexagonal, TT-Nb₂O₅, além de um pequeno halo. Por se tratar de um óxido metaestável, a alta temperatura promove um melhor rearranjo das cadeias, diminuindo a proporção de componentes amorfos, condição que afeta a atividade catalítica na oxidação do CO.

A Figura 4.8 apresenta os resultados da análise de FTIR das amostras calcinadas a uma taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O comportamento das amostras aqui destacado é distinto daquelas tratadas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Figura 4.5), sobretudo para a amostra de 400°C , no qual os modos de vibração das moléculas orgânicas estão muito mais evidentes. No material calcinado à $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi possível verificar a presença de mais modos vibracionais, indicando que houve um arranjo estrutural mais definido, uma vez que a condição empregada permitiu a melhor organização dos grupos funcionais, influenciando nos possíveis modos vibracionais conferidos ao óxido de nióbio. Com o tratamento térmico à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ as amostras ainda possuem residual orgânico, pois, com a rápida decomposição, esses arranjos não foram tão bem organizados, influenciando na inexistência de alguns modos vibracionais.

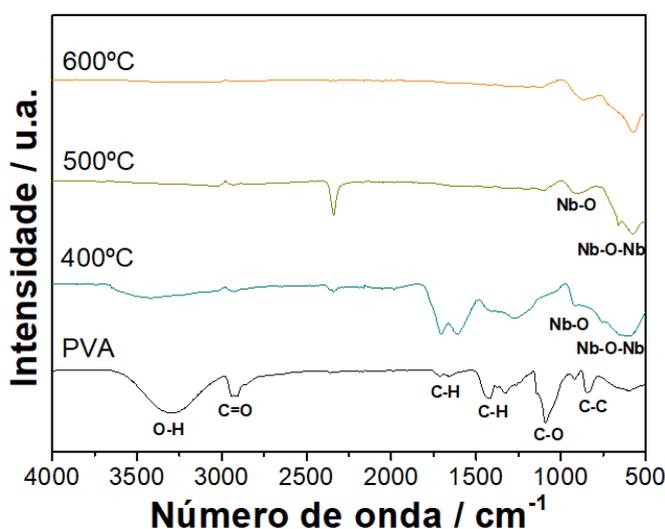


Figura 4.8 - Espectros de FTIR das fibras obtidas após tratamento térmico em diferentes temperaturas e com a aplicação de taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Já nas amostras mantidas a 500°C e 600°C , pode-se identificar que não houve a presença de quaisquer resíduos orgânicos. Tais resultados corroboram os dados obtidos nos ensaios de DRX, indicando que quando empregado um maior tempo de exposição das amostras durante o tratamento térmico (menor

taxa de aquecimento), houve uma menor redução na eliminação da parte polimérica, o que impossibilitou a formação da fibra cerâmica.

Uma vez compreendidos os efeitos da obtenção das fases, buscou-se avaliar as propriedades das fibras em relação ao seu *bandgap*, de modo a possibilitar inferir a prevista atividade fotocatalítica destes materiais. Para isso foi realizado a análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e a apresentação dos respectivos *bandgaps* das amostras. A Figura 4.9 mostra os dados obtidos para as amostras coletadas após tratamento térmico nas temperaturas de 400, 500 e 600°C quando usado taxas de aquecimento de 1 e 10°C min⁻¹. Desta maneira, observou-se que houve indícios da formação do óxido nas menores temperaturas, mesmo com a carga orgânica proveniente da matriz polimérica, conforme evidenciado pelo FTIR com o aparecimento da banda vibracional em 550 cm⁻¹ (Figura 4.8), referente a ligação Nb-O.

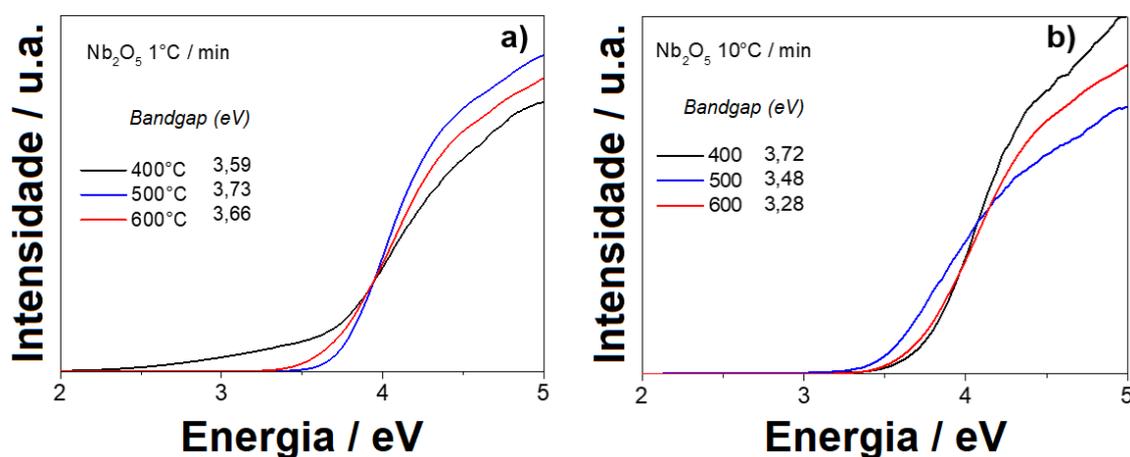


Figura 4.9 - DRS das fibras obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico e usando taxas de aquecimento de: 1°C min⁻¹ (a) ou 10°C min⁻¹ (b).

As fibras calcinadas na condição de 1°C min⁻¹ (Figura 4.9a) apresentaram *bandgaps* com valores de 3,59 eV, 3,73 eV e 3,66 eV para as temperaturas de 400, 500 e 600°C, respectivamente. Tais valores, apresentam-se dentro da faixa esperada conforme reportado na literatura [133] para o Nb₂O₅, não indicando significativa alteração, mesmo na ausência de detecção desta fase pelo DRX (Figura 4.7). Por outro lado, as fibras calcinadas numa taxa de 10°C min⁻¹, as quais apresentaram a fase secundária NbO₂, resultaram em valores diferentes

de *bandgaps* (Figura 4.9 b), sendo destacado o menor valor medido (3,28 eV) para a amostra de 600°C. Este menor resultado de *bandgap* a 600°C pode ser atribuído a presença da fase NbO₂, a qual possui valores entre 0,5 e 1,0 eV, como observado na literatura [134], o que auxilia na diminuição do gap e, conseqüentemente, melhora a condutividade eletrônica de superfície do óxido. Os valores mais altos de *bandgap* obtidos em 400°C e 500°C (Figura 4.9 a) e que são similares aos encontrados para as fibras obtidas na taxa de 10°C min⁻¹, podem ser atribuídos a menor quantidade da fase secundária, uma vez que nessas condições o processo de formação da fase estrutural do óxido ainda está acontecendo, enquanto ocorre a degradação do residual da parte polimérica, como indicado pela presença de um superior halo amorfo no DRX (Figura 4.4).

Uma vez, caracterizada as propriedades estruturais e morfológicas das fibras de Nb₂O₅, bem como analisada a influência dos parâmetros usados na preparação da solução polimérica e do tratamento térmico dos materiais obtidos, o próximo passo consistiu na seleção da fibra obtida a 600°C por 2 h com a taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹ para dar continuidade no processamento dos materiais fibrosos à base de nióbio.

4.2 Obtenção das fibras cerâmicas de Nb₂O₅ com adição de tungstato de sódio

Uma vez, escolhida as condições para obtenção de uma fibra com fase pura à base de Nb₂O₅, iniciou-se a adição do sal tungstato de sódio (TS), de modo a verificar sua influência no processamento e na fase obtida devido à presença do cátion W⁶⁺, buscando-se a inserção do mesmo na rede cristalina. A escolha do TS possibilitou a formação de uma solução homogênea, durante a obtenção da solução polimérica PVA:OAN:TS.

A fim de promover modificações nas propriedades eletrônicas e estruturais, tal como a diminuição do *bandgap* das fibras cerâmicas de Nb₂O₅, buscou-se realizar a inserção do TS na matriz precursora para a produção de fibras com adição do tungstênio. Adotando-se os melhores parâmetros utilizados no desenvolvimento das fibras puras de Nb₂O₅, realizou-se a adição de 0,1%,

0,5% e 1% mol mol⁻¹ de W⁶⁺ em relação ao Nb⁵⁺ presente no óxido. A Figura 4.10 apresenta a análise de DRX realizada para as fibras contendo as diferentes concentrações, onde é possível verificar no difratograma que a adição do precursor TS promoveu a formação de uma fase secundária, Na₂Nb₄O₁₁, cuja ficha JCPDS 44-0060 apresenta os principais picos localizados em 14,68°, 18,32°, 29,56°.

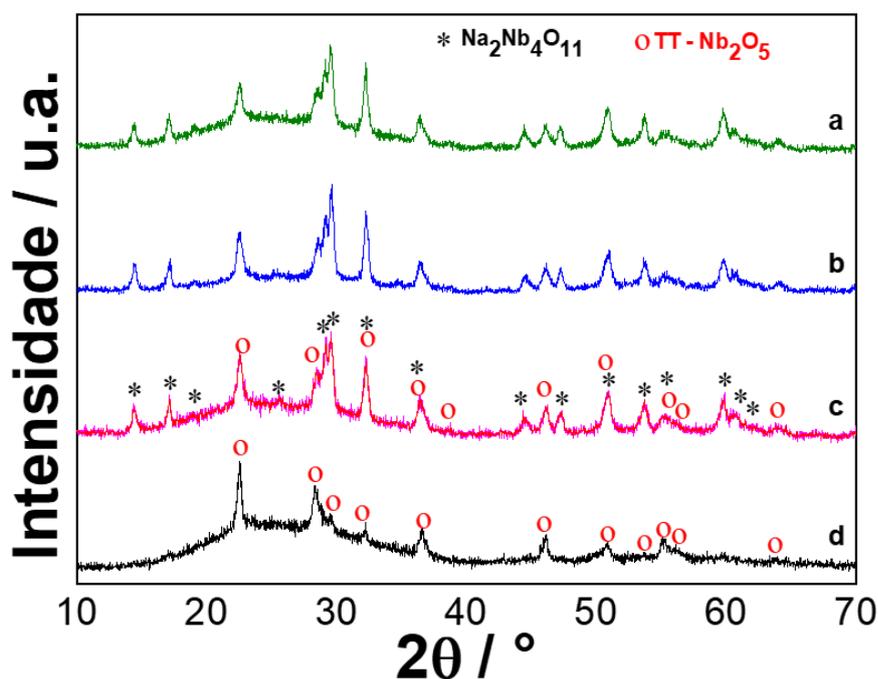


Figura 4.10 – Difratogramas de DRX das fibras com diferentes porcentagens de tungstato de sódio - TS (fonte de W⁶⁺ e Na⁺), sob a temperatura de 600°C e com taxa de 1°C min⁻¹, sendo (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1% mol mol⁻¹ de W⁶⁺ em relação ao Nb⁵⁺ presente no óxido e (d) Nb₂O₅ puro.

Os difratogramas indicaram que houve a formação de uma fase secundária a base dos íons Nb⁵⁺ e Na⁺, ao invés da adição do W⁶⁺. Isso pode ser em decorrência da maior facilidade da formação de um composto com Na⁺, uma vez que no TS o íon Na⁺ se apresenta como contra-íon do sal, possibilitando uma maior liberdade de interagir na superfície do polímero, facilitando a interação com o Nb⁵⁺ presente na solução polimérica, tal como apresentado pela Figura 4.11.

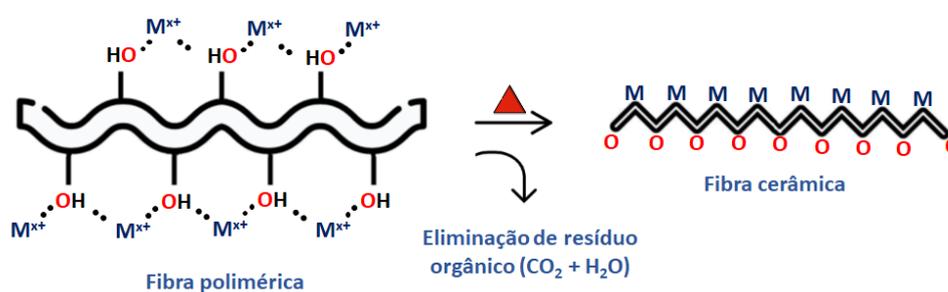


Figura 4.11 - Esquema de formação das fibras cerâmicas a partir de solução polimérica (Fonte: própria autoria).

Além disso, como o íon W^{6+} é cercado por quatro átomos de oxigênio (WO_4)²⁻, esse fator deve ter impossibilitado a adesão nos grupos hidroxila presentes na superfície do PVA, os quais permitem a adesão dos cátions ao longo da cadeia polimérica, e permitem a formação da fibra cerâmica a partir do tratamento térmico. Vale ressaltar, que não foram encontrados na literatura, fibras de WO_3 desenvolvidas a partir da eletrofiação utilizando este precursor, somente com metatungstato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(2\text{H}_2\text{O})$) [135], [136], ácido tungstíco (H_2WO_4) [137], [138] e cloreto de tungstênio (WCl_6) [139], [140], o que pode ser um indício da inviabilidade do sal TS para fibras com tungstênio, pois a presença do íon sódio favorece a formação da fase secundária.

Uma vez obtidas as fibras de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, buscou-se avaliar os efeitos da presença deste novo íon na morfologia das cerâmicas à base de nióbio. As imagens obtidas para as concentrações de 0,1% e 1% mol mol^{-1} de W^{6+} em relação ao Nb^{5+} podem ser observadas na Figura 4.12, nas quais são confirmadas que mesmo com a adição do sal houve a formação de fibras.

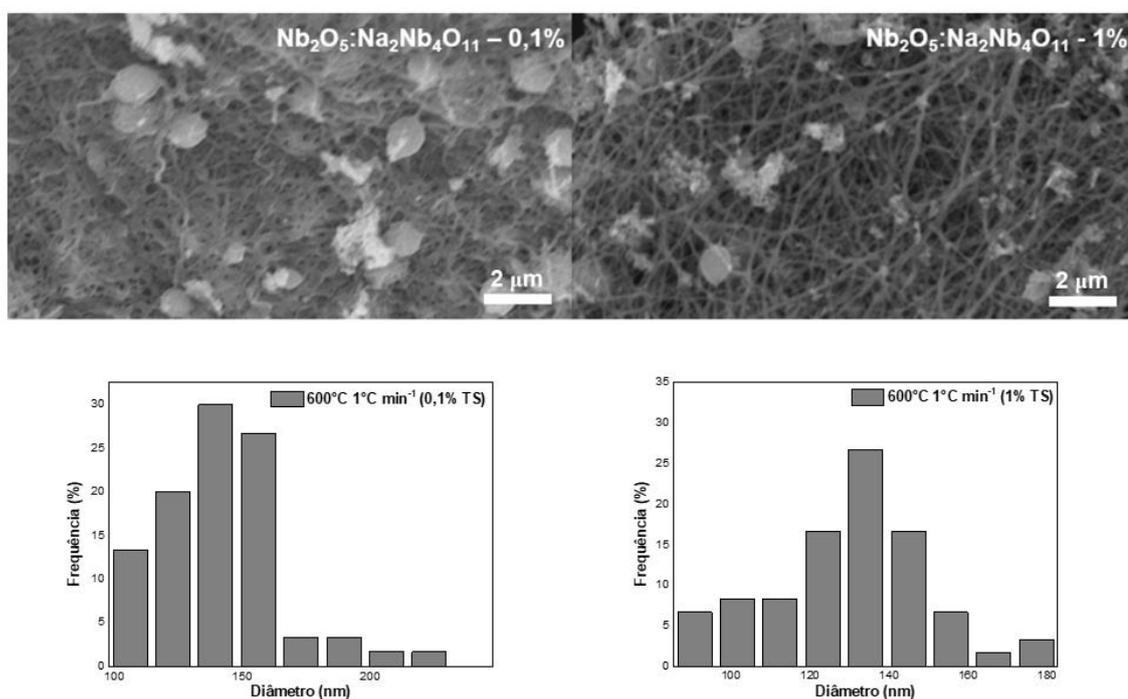


Figura 4.12 - Imagens obtidas por MEV das fibras com diferentes porcentagens de tungstato de sódio (TS), 0,1 e 1% mol mol⁻¹ de W⁶⁺ em relação ao Nb⁵⁺ presente no óxido.

As imagens da Figura 4.12 mostram a presença de alguns grânulos dispersos em uma manta de fibras, os quais podem ter sido formados devido a separação das fases de Nb_2O_5 e $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, provenientes a partir da adição do sal de TS na solução polimérica. Em relação às fibras obtidas, observou-se que a inserção de 0,1% mol de TS resultou em uma quantidade grande de pequenos aglomerados junto às fibras, como se os sais não estivessem bem dispersos e com o diâmetro médio das fibras inferior ao obtido para as amostras com 1% mol de TS (com diâmetros médios de 135 e 125 nm, respectivamente). Desta maneira, verificou-se que a presença do TS na solução possibilitou a obtenção de fibras cerâmicas menos homogêneas, pela presença de alguns grânulos presentes na matriz cerâmica, o que deve estar relacionado com a dispersão dos reagentes no processo de solubilização. A viscosidade da solução não foi avaliada em nenhum processo de caracterização e segundo a literatura, a viscosidade se configura como um dos fatores que corroboram para a formação de grânulos ao longo das fibras, ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a

tensão superficial no estiramento da solução e menor a possibilidade da presença de grânulos [27], [141]. Devido a possível diferença entre as solubilidades das soluções PVA+OAN e PVA+OAN+TS, onde ambas se apresentaram transparentes e homogêneas, a inserção do TS fez com que a taxa de ejeção fosse aumentada de 0,7 para 0,8 mL h⁻¹, justamente por considerar esse aumento na viscosidade da solução. Com isso, não foram observados quaisquer problemas relacionados à viscosidade das soluções, pois a tensão do campo aplicado se manteve constante (20 kV) durante o processo de eletrofiação. Além disso, durante o processo de calcinação sob temperatura suficiente para atuar na degradação dos sais, os fenômenos de nucleação e crescimento consolidam a formação destes grânulos [140].

Avaliando-se os *bandgaps* das amostras à base de Nb₂O₅:Na₂Nb₄O₁₁, nas diferentes concentrações, a partir dos resultados indicados na Figura 4.13, constatou-se que o menor valor de concentração (0,1% mol) promoveu a redução do *gap* de 3,75 eV para 3,31 eV. Em comparação, as concentrações superiores de 0,5% e 1% mol apresentaram valores de *bandgap* superiores e iguais a 3,84 eV e 3,82 eV, respectivamente. Esses resultados são interessantes, uma vez que quanto maior a quantidade de TS, maior a tendência de formação da fase secundária Na₂Nb₄O₁₁, encontrada na literatura [142] com *bandgap* de 2,65 eV. Fator este que pode ter contribuído para a diminuição do *bandgap* quando usado a concentração de 0,1% mol de TS. Concentrações superiores a esta podem estar associadas à segregação dos reagentes durante a etapa de solubilização e eletrofiação, onde os aglomerados com a fase Na₂Nb₄O₁₁ podem ter sido consolidadas sem que houvesse interação com a fase Nb₂O₅, impossibilitando a redução no *bandgap* da fase principal. Assim, os materiais contendo maior concentração de TS possibilitaram a formação de um material com maior diferença entre as bandas de valência e condução.

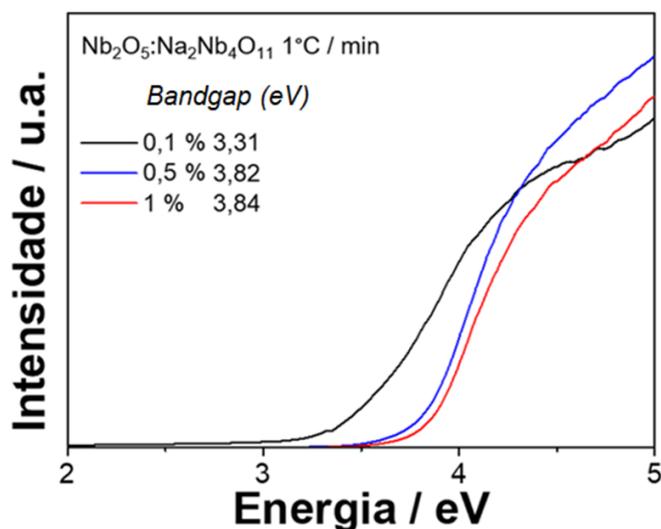


Figura 4.13 - DRS das fibras com diferentes porcentagens de tungstato de sódio (TS).

Já o valor de 3,31 eV encontrado para a amostra preparada com 0,1% mol de TS pode ser em decorrência da melhor interação entre as duas fases formadas. Apesar da formação da fase secundária $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ que possui baixas propriedades eletrônicas, sua presença nesta condição, contribuiu para a diminuição no valor do *bandgap* das fibras à base de Nb_2O_5 [142].

4.3 Conversão gasosa e fotocatalítica de CO_2

Após a obtenção das fibras cerâmicas à base de nióbio, selecionou-se os materiais de Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NbO}_2$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (obtido a partir da adição de 0,1% mol de TS), a fim de verificar os efeitos da atividade fotocatalítica na fotoconversão gasosa do CO_2 .

Após o processo de imobilização das fibras no substrato de vidro, realizou-se a reação de CO_2 sob os reatores que continham as amostras, sendo estas expostas a iluminação com radiação ultravioleta por um período de seis horas. Alíquotas de 300 μL foram retiradas a cada intervalo de 1 h e injetadas no cromatógrafo gasoso para a avaliação do tipo e das taxas de produção dos compostos gasosos, neste caso sendo apenas identificados CO e CH_4 , oriundos

da fotorredução do CO_2 para todas as amostras. Com os valores das respectivas áreas de cada composto e pela curva de calibração (área x concentração em $\mu\text{mol g}^{-1}$), foi possível identificar a taxa de produção dos compostos CO e CH_4 , como apresentados na Figura 4.14.

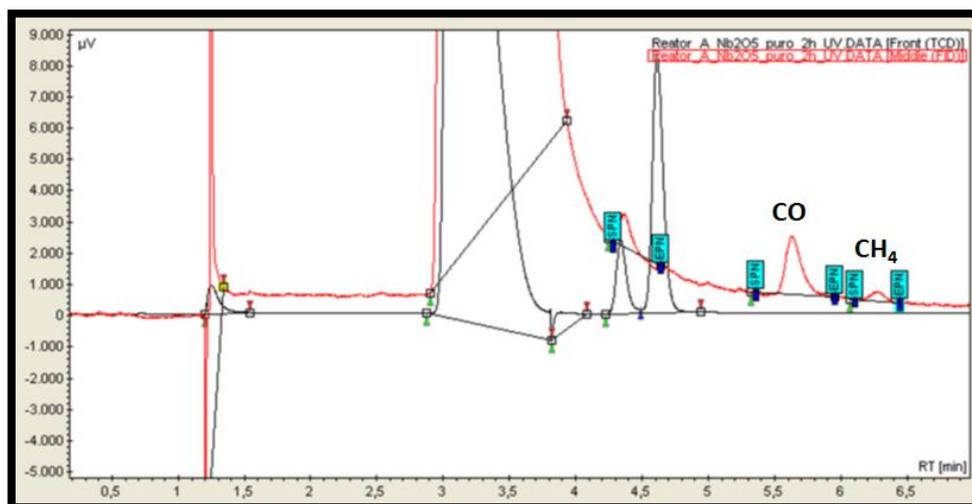


Figura 4.14 - Espectro obtido a partir da técnica de cromatografia gasosa quando analisadas alíquotas obtidas nos ensaios de conversão gasosa e fotocatalítica do CO_2 .

O gráfico apresentado na Figura 4.15 (a) indica a concentração de CO ($\mu\text{mol g}^{-1}$) produzida a cada hora, ao longo de um período de 6 h para cada fotocatalisador produzido.

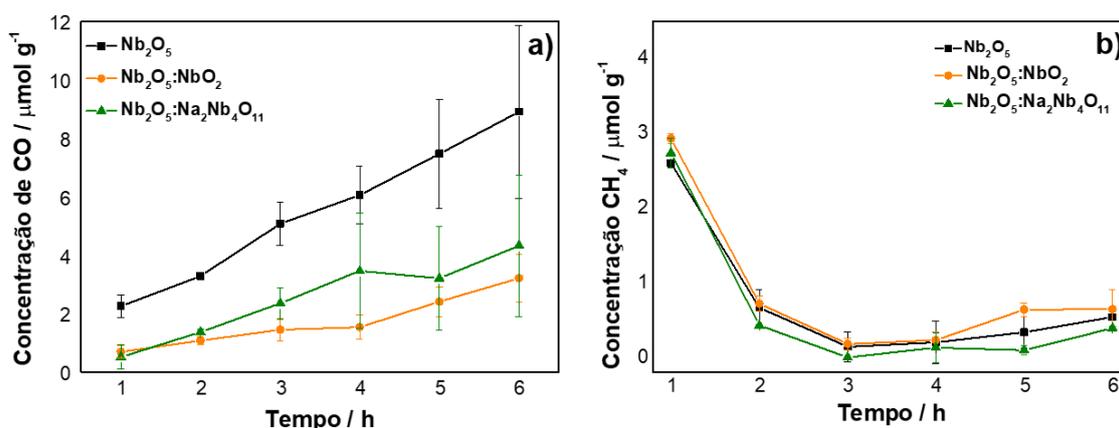


Figura 4.15 - Ensaio de cinética na fotoconversão de CO_2 em (a) CO e (b) CH_4 .

Dentre as curvas apresentadas pela Figura 4.15, é possível observar que a amostra de Nb_2O_5 foi a que mais produziu CO em todos os intervalos e de maneira crescente, apresentando cerca de $2 \mu\text{mol g}^{-1}$ no primeiro intervalo (1h) e $8,15 \mu\text{mol g}^{-1}$ após 6 h. O fotocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ apresentou uma discreta superioridade diante do fotocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NbO}_2$. Os fotocatalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NbO}_2$, por sua vez, produziram uma concentração de CO de $4,25 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $3,75 \mu\text{mol g}^{-1}$ no intervalo de 6 h. Tais valores foram 52% e 46% inferiores, quando comparados ao Nb_2O_5 puro no mesmo período para produzir CO. Com esse resultado, é possível inferir que o Nb_2O_5 puro é um melhor fotocatalisador para a produção de CO, indicando que as segundas fases NbO_2 ou $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, presentes nas composições avaliadas, parecem ter contribuído para a redução da atividade fotocatalítica do catalisador principal, Nb_2O_5 . De fato, a fase hendecaóxido tetraníbio dissódico não apresenta fotoatividade conhecida na literatura, mas sim ela possui propriedades dielétricas [142] e anti-ferroelétricas [143]. Portanto, o íon Na^+ pode ter atuado como centro de recombinação nas fibras $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, consequentemente, reduzindo a eficiência na fotodegradação do CO_2 , assim como relatado por Kolaei *et al.* [144] para o titanato de sódio. As propriedades catalíticas são influenciadas pela presença de sítios ácidos e básicos na superfície dos catalisadores. Pensando nesta questão e segundo a teoria de Lewis, os íons Nb^{5+} possuem potencial aceitador de elétrons, ou seja, são ácidos, enquanto os

ânions O^{2-} desempenham o papel de base. As interações do tipo ácido-base que ocorrem na superfície do Nb_2O_5 e a reação de CO_2 podem influenciar na formação de complexos ativados e outras reações, da mesma maneira que esses processos podem promover a formação de espécies que podem prejudicar a fotocatalise. A concentração desses sítios pode ter sido reduzida devido à inserção do TS, promovendo a cobertura parcial da superfície do fotocatalisador com a fase $Na_2Nb_4O_{11}$ [145]. Observa-se que quanto maior a concentração desta segunda fase, pior foi o desempenho apresentado pelo gap de energia, fator que se reflete nas propriedades eletrônicas e, conseqüentemente, nas propriedades fotocatalíticas do material produzido. Isso pode estar relacionado à tendência de aglomeração de nanopartículas da fase $Na_2Nb_4O_{11}$ sob a superfície das nanofibras, justificando a junção superficial dos aglomerados [144].

Com relação à segunda fase NbO_2 obtida, a partir da literatura identificou-se que esta fase apresenta um *bandgap* estreito, cerca de 0,7 eV e configuração eletrônica diferente do Nb_2O_5 , sendo $4d^1$ e $4d^0$, respectivamente. O elétron presente nesta camada eletrônica (4d) pode ser doado ou compartilhado, facilitando as reações de redução de oxigênio e conseqüentemente diminuindo o número de oxidação do composto [146], podendo influenciar na redução da atividade fotocatalítica. Desta maneira, apesar da obtenção de materiais com menores valor de *bandgap*, como no caso do $Nb_2O_5:Na_2Nb_4O_{11}$ (3,31 eV) e $Nb_2O_5:NbO_2$ (3,28 eV) quando comparado ao Nb_2O_5 (3,75 eV), como visto nas Figuras 4.9 e 4.13, o fato das fases secundárias promoverem uma maior taxa de recombinação entre os pares foto-gerados devido ao menor *gap*, influenciaram fortemente nas propriedades fotocatalíticas, como verificado na Figura 4.15 (a) a partir da significativa redução da fotoconversão do CO_2 a CO.

A Figura 4.15 (b) mostra a produção de CH_4 pelos fotocatalisadores Nb_2O_5 , $Nb_2O_5:NbO_2$ e $Nb_2O_5:Na_2Nb_4O_{11}$ ao longo de 6 h, sendo verificado na primeira hora de análise uma quantidade em torno de 2,5 e 3,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ deste gás. No entanto, a concentração de CH_4 caiu abruptamente no segundo intervalo de hora, permanecendo praticamente constantes (em torno de 0,40 e 0,80 $\mu\text{mol g}^{-1}$) para todas as amostras analisadas. Neste sentido, foi observado que os

distintos materiais preparados à base de nióbio tendem a induzir a produção do intermediário CO preferencialmente, resultando numa baixa geração de CH₄. Isso se justifica devido à molécula de CO necessitar de apenas dois elétrons, ao passo que o CH₄ precisa de 8 elétrons. Por este motivo, a geração de CH₄ é muito mais complexa e com taxa reduzida por ter o CO como produto intermediário. Desta forma, se torna claro que a taxa de produção de CO sempre será superior à taxa de CH₄. Além disso, uma quantidade suficiente de elétrons poderá reagir ainda mais com o CO produzido a fim de formar metano. Ademais, antes da redução total do CO₂, a dessorção de CO na superfície do fotocatalisador também afeta significativamente no rendimento da reação de formação de CH₄ [147].

Silva e colaboradores [84] afirmaram que amostras à base de Nb₂O₅ geram CO e CH₄ durante a fotorredução de CO₂. Estes autores ainda verificaram que a eficiência de formação de CO diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico empregada, onde as amostras calcinadas foram expostas a temperaturas entre 150 e 600°C, por 2 h e usando uma taxa de 10°C min⁻¹. De acordo com este trabalho, uma amostra não calcinada apresentou o melhor desempenho com relação à produção de CO (mais de 10,7 mmol L⁻¹ g⁻¹), comportamento este associado à fotorredução do material orgânico presente na superfície do fotocatalisador e não diretamente à redução de moléculas de CO₂. Já com relação ao rendimento de formação de CH₄, todas as amostras tiveram uma taxa semelhante e em torno de 2,5 μmol L⁻¹ g⁻¹, o que pode estar relacionado à presença das moléculas orgânicas que em meio aquoso podem bloquear os sítios fotocatalíticos. Com a remoção dos resíduos orgânicos a partir do tratamento térmico, o CO pode ser adsorvido na superfície do Nb₂O₅ e posteriormente converter-se em CH₄, o que é mais favorável termodinamicamente em comparação à fotorredução de CO₂ em metano. As amostras calcinadas a 600°C, ou seja, livre de resíduos orgânicos, produziram um registro quase nulo na taxa de produção de CO e cerca de 2,4 μmol L⁻¹ g⁻¹, fator que contrasta com os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, visto que as nanofibras de Nb₂O₅ apresentam concentrações de CO superiores, sob a mesma temperatura e tempo de calcinação.

Uma vez que a produção de CH_4 foi similar para todos os fotocatalisadores avaliados e a taxa de CO encontrada para Nb_2O_5 foi superior quando comparada aos demais, percebe-se que este material apresentou uma seletividade superior para a produção de CO. Além disso, esta composição exibiu melhor desempenho com relação à taxa de produção deste gás, o que foi comprovado na Figura 4.15 (a). Estudos revelam que a acidez superficial do fotocatalisador pode influenciar na seletividade da geração de produtos oriundos da fotorredução por causa dos intermediários formados a partir da adsorção do CO_2 [69], [84], além da influência da dimensão das nanopartículas, componentes dos fotocatalisadores, em relação à seletividade na geração de produtos oriundos da fotorredução de CO_2 [148].

Com relação à acidez superficial, Nogueira *et al.* [69] propuseram um mecanismo de interação entre a superfície do Nb_2O_5 com o CO_2 e a seletividade de produtos. Consideram que quando o pH do meio reacional é próximo de 5,5, parte das moléculas de CO_2 estão sob a forma de íons HCO_3^- e apesar da molécula do CO_2 ser linear e sem momento dipolo, os átomos de oxigênio possuem pares de elétrons que podem ser transferidos, comportando-se assim como bases de Lewis. O carbono, por sua vez, pode se comportar como um ácido de Lewis recebendo um par de elétrons. Com relação à estrutura do Nb_2O_5 , sabe-se que é composto por tetraedros de NbO_4 , estes em presença do vapor d'água formam estruturas $\text{NbO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, as quais passam a atuar como sítios ácidos de Lewis, recebendo o par de elétrons do oxigênio proveniente do CO_2 , possibilitando uma coordenação com a superfície do fotocatalisador. De maneira análoga é possível analisar que a relação preferencial de produção do CO se deve à menor interação do carbono com o óxido.

Ozin e colaboradores [148] relataram a influência da dimensão das nanopartículas na atividade catalítica de compostos de Pd- Nb_2O_5 e sua seletividade na produção de CO e CH_4 durante a fotorredução de CO_2 . Foi verificado que grandes partículas de Pd- Nb_2O_5 favoreciam a baixa produção de CO e CH_4 , ao passo que nanopartículas de Pd- Nb_2O_5 produziam cerca de 99,5% a mais de CO. Segundo ensaios de mecanismo, isso se deve ao poder que as nanopartículas de Pd apresentam ao dissociar o H_2 dissolvido no meio reacional

em H na superfície do Nb_2O_5 , onde o CO_2 pode sofrer hidrogenação e passar a produzir CO.

Após as análises em primeiro ciclo de fotocatalise das amostras aqui produzidas, foram realizados três ensaios de reuso para a avaliação do comportamento e estabilidade dos fotocatalisadores. Assim, os fotocatalisadores foram novamente submetidos à reação de purga de CO_2 a cada novo ciclo analisado, com posterior iluminação de radiação ultravioleta por um período de 6 h. A Figura 4.16 apresenta a avaliação da taxa de produção ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) de CO e CH_4 por ciclo, sendo possível observar a diminuição da formação de ambos os produtos.

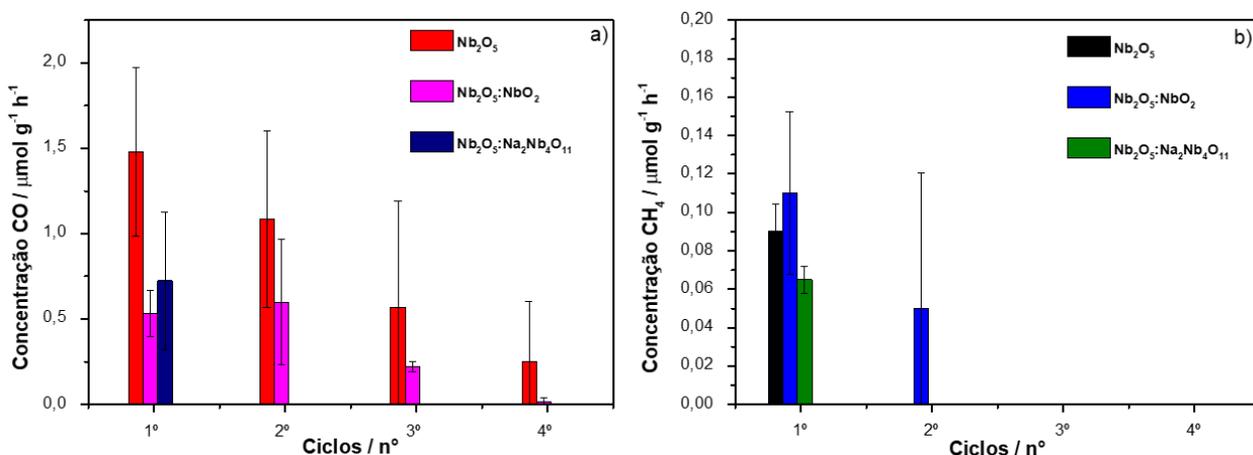


Figura 4.16 - Taxa de conversão de CO_2 em (a) CO e (b) CH_4 após o período de 6 h, aplicado durante 4 ciclos consecutivos

Na Figura 4.16 (a) observa-se que o Nb_2O_5 foi o material que produziu a maior concentração de CO em todos os ciclos de análise, sendo o único que possibilitou a formação significativa até o 4° ciclo. O sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NbO}_2$ teve o segundo melhor desempenho na produção de CO, preservando a atividade fotocatalítica até o terceiro ciclo de maneira relevante. Já o fotocatalisador de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, por sua vez, apresentou uma taxa de produção de CO apenas no primeiro ciclo, indicando a desativação do fotocatalisador e inviabilidade de reuso. De forma similar, o material puro de Nb_2O_5 foi o que apresentou melhor desempenho na conversão gasosa de CO_2 em CO, além de possibilitar o reuso

em novos ciclos, indicando o menor grau de desativação dos sítios catalíticos em comparação aos outros materiais avaliados.

A significativa diminuição produtiva na fotocatalise ao longo dos ciclos também foi verificada por Oliveira *et al.* [22], sendo reportado que as taxas de produção de CO e C₂H₄ diminuíram significativamente após o primeiro ciclo de uso de fotocatalisadores à base de nióbio. Após a comparação entre as análises de FTIR antes e após os ensaios de fotorredução, estes autores identificaram a ausência de grupos na superfície das fibras como Nb-O, além disso realizaram análise DRX antes e depois do processo fotocatalítico e constataram que não havia qualquer alteração na fase cristalina do Nb₂O₅. Outras possibilidades podem influenciar nesta diminuição, como a desativação dos sítios catalíticos que são fundamentais para a redução do CO₂ por promover a separação dos portadores de carga, responsáveis também pela seletividade do fotocatalisador [149]. Assim como a adsorção de moléculas orgânicas na superfície do Nb₂O₅ presentes no meio reacional, processo este que melhora com uma alta área de superfície específica, pois quanto maior a área, maior o poder de detecção de gás, acelerando a difusão e o transporte de moléculas. A presença de alguns aglomerados nas nanofibras podem diminuir a razão superfície-volume, diminuindo o número de sítios ativos disponíveis e, conseqüentemente, reduzindo a área de superfície e interferindo no processo de fotocatalise [150].

Na Figura 4.16 (b) foi verificado que o sistema Nb₂O₅:NbO₂ é o que mais produz CH₄ no primeiro ciclo, seguido pelo Nb₂O₅ e Nb₂O₅:Na₂Nb₄O₁₁. Além disso, o Nb₂O₅:NbO₂ foi o único que apresentou produção de CH₄ em um segundo ciclo, mantendo cerca de 50% da quantidade observada no ciclo anterior. Deste modo, a presença da fase secundária NbO₂ no sistema fotocatalítico Nb₂O₅ resultou em uma melhor capacidade na produção do CH₄, possibilitando a geração de um produto posterior ao intermediário CO. Isto se deve provavelmente ao estado de oxidação 4+ do NbO₂, que sob a deficiência de O₂ permite a formação de defeitos de substituição na estrutura do Nb₂O₅, permitindo a redução do nóx de Nb⁵⁺ para Nb⁴⁺, o qual pode influenciar na produção de elétrons nos sítios catalíticos e favorecer a formação de produtos

como CH₄, antes que ocorra a desativação do sítio catalítico a partir da oxidação do nióbio para o estado 5+ [151].

Uma análise quantitativa elementar (CHNS) para identificar a presença dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi realizada a fim de verificar se a diminuição de produção de CO do primeiro para os ciclos posteriores fosse decorrente da presença residual de material orgânico proveniente dos precursores das fibras cerâmicas. A Tabela 4.1 apresenta os resultados que evidenciam quantidades ínfimas dos elementos, C, H e N, confirmando a não correlação da superior produção do primeiro ciclo, com a degradação de matéria orgânica presente no fotocatalisador.

Tabela 4.1 - Análise elementar de CHNS para os fotocatalisadores utilizados na conversão de CO₂.

Amostras	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Nb₂O₅	0,14	0,11	0,06
Nb₂O₅:NbO₂	0,23	0,11	0,22
Nb₂O₅:Na₂Nb₄O₁₁	0,13	0,13	0,07

Uma vez que o processo de fotoconversão é um fenômeno de superfície, esta alteração no segundo ciclo pode estar relacionada com alguma mudança na superfície do fotocatalisador. Outro fator a ser destacado consiste na estabilidade fotocatalítica dos materiais sintetizados, uma vez que as taxas de produção tanto de CO quanto de CH₄ foram decaindo com o tempo em novos ciclos. Esta situação pode ser comparada a outros trabalhos com Nb₂O₅ reportados na literatura [22], [84], onde verificou-se que os fotocatalisadores na forma de nanopartículas também apresentavam uma performance semelhante em relação à estabilidade no reuso e queda na produção de CO. No trabalho de Oliveira *et al.* [152], os autores verificaram diminuição superior a 50% na taxa de produção de CO após a análise em 4 reusos consecutivos utilizando nanopartículas de Nb₂O₅, corroborando o encontrado com o presente trabalho. De acordo com os resultados, houve uma expressiva redução na taxa de reação de CO após o primeiro ciclo de uso, sendo esta atribuída à redução contínua de

grupos superficiais (Nb-O) na superfície do fotocatalisador ao longo dos quatro ciclos de análise e durante um período de 6 horas.

Considerando que a reação de redução de CO_2 acontece de maneira simultânea à uma reação de oxidação, foi realizado um ensaio de degradação do corante Rodamina B sob iluminação ultravioleta, monitorado por um período de 180 minutos pelo espectrofotômetro *UV-Vis*, utilizando o comprimento de onda máximo de 554 nm. A fim de entender o mecanismo de ação presente nos fotocatalisadores e assim inferir sobre o processo de fotorredução gasosa do CO_2 , foram realizados experimentos com sequestradores de elétrons, buraco e radical hidroxila a partir no ensaio de degradação modelo do corante RhB. Isto é possível, considerando que os elétrons fotogerados podem ser utilizados tanto para reduzir o CO_2 quanto para reduzir o O_2 dissolvido, sendo a capacidade de um fotocatalisador em doar elétrons avaliada indiretamente pelo ensaio a partir de um aparato experimental mais simples e com dados obtidos mais fáceis de serem interpretados [152]. Como sequestradores foram utilizados o KBrO_3 para os elétrons, o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para os buracos e o álcool terc-butílico para os radicais hidroxila. Para este ensaio foi escolhido os materiais de Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, uma vez que esta segunda fase apresentou o menor desempenho entre todos, sendo a mais interferente na atividade do fotocatalisador principal Nb_2O_5 . Os resultados obtidos para a ação dos fotocatalisadores na cinética de degradação podem ser observados na Figura 4.17 a). Observou-se que a amostra de Nb_2O_5 estava catalisando a degradação da RhB, pois a curva de degradação está bem acima da curva de fotólise direta do corante, ou seja, a presença do fotocatalisador Nb_2O_5 atuou de modo significativo no processo de descoloração do corante.

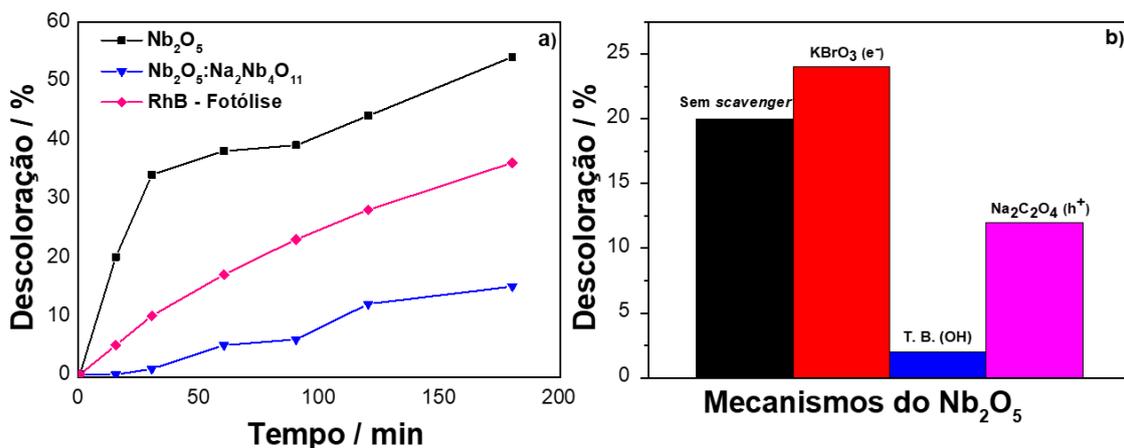


Figura 4.17 - (a) Ensaio de mecanismo de oxidação a partir do ensaio com corante RhB das fibras de Nb₂O₅ (b) Avaliação dos mecanismos de reação para o fotocatalisador Nb₂O₅.

No entanto, a amostra de Nb₂O₅:Na₂Nb₄O₁₁ apresentou um comportamento inferior, tanto ao Nb₂O₅, quanto à própria fotólise, diminuindo a atividade de decomposição do corante RhB. A redução do comportamento de degradação apresentada pela amostra Nb₂O₅:Na₂Nb₄O₁₁ se deu provavelmente por conta da perda dos sítios ativos para a fotocatalise, devido aos efeitos da recombinação dos pares elétron-buraco. Asencios *et al.* [142] realizaram estudos e constataram que uma heteroestrutura composta por NaNbO₃:Na₂Nb₄O₁₁ atuou como um bom fotocatalisador na degradação da RhB, pois promoveu a remoção de 95% do corante em 180 min. Este resultado sugere que a interação entre as fases NaNbO₃:Na₂Nb₄O₁₁ foi favorável ao processo de transferência dos elétrons fotogerados, do NaNbO₃ (3,83 eV) para Na₂Nb₄O₁₁ (2,65 eV). Como o NaNbO₃ (niobato de sódio) apresenta estrutura perovskita, além de propriedades fotocatalíticas e o Na₂Nb₄O₁₁ não, apenas estrutura monoclinica e propriedades dielétricas. O que leva a crer que este foi o motivo que provocou a não atuação do fotocatalisador.

A Figura 4.17 (b) apresentada o estudo dos mecanismos de reação para o fotocatalisador principal Nb₂O₅ (majoritário), na presença dos sequestradores, com exposição à radiação ultravioleta no tempo de 15 minutos. Neste intervalo observa-se que a taxa de descoloração da RhB para as amostras de Nb₂O₅ e

($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{KBrO}_3$) foram 20% e 24%, respectivamente, valores considerados próximos e dentro do erro. As amostras de ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e ($\text{Nb}_2\text{O}_5 +$ álcool terc-butílico), por sua vez, apresentam um comportamento de degradação bem inferior, com os valores de 12% e 2%, respectivamente. Comparando-se os resultados obtidos com a amostra sem a presença do sequestrador é notável que a amostra de ($\text{Nb}_2\text{O}_5 +$ álcool terc-butílico) é a que apresentou a diminuição mais significativa na eficiência de descoloração da RhB. Deste modo, isto significa que o mesmo sequestra os radicais OH, ocasionando uma significativa redução dos radicais hidroxila no meio reacional que podem atuar diretamente na degradação do corante. Logo assim, a taxa de degradação da RhB diminuiu, significando que o principal mecanismo de reação para o fotocatalisador Nb_2O_5 é por meio de radicais OH, fato este que corrobora com os dados da literatura [153], [154].

Correlacionando a degradação da RhB com a fotoconversão de CO_2 , sabe-se que os processos que envolvem o Nb_2O_5 acontecem através de etapas que incluem: 1) a adsorção dos compostos a serem degradados (CO_2 e RhB) na superfície do fotocatalisador, composta por grupos OH; 2) ativação do catalisador através da radiação ultravioleta que promove a formação dos portadores de carga (buracos que promovem a oxidação da água em oxigênio molecular, os elétrons são transferidos para as moléculas de CO_2 , no caso da degradação do CO_2 , gerando CO_2^- , ou seja $\text{O}-\text{C}=\text{O}$). O CO_2^- por sua vez é reduzido em uma série de etapas que envolvem a transferência dos portadores de carga, assim como o rompimento de ligações C-O e a formação de C-H. A recombinação destas espécies radiculares intermediárias são responsáveis pela geração dos produtos finais identificados neste trabalho, ou seja, CO e CH_4 [84]. Quanto à RhB, após a excitação dos elétrons e consequente separação de cargas, há a formação do radical RhB^* e em seguida sua transferência para a banda de condução do Nb_2O_5 . O O_2 absorvido captura o elétron para formar o radical O_2^- . Durante esse processo o radical O_2^- libera um elétron e forma o RhB^+ . Os radicais O_2^- reagem com o H^+ presente em solução e se transformam em radicais OH. Assim, os reagentes podem ser degradados pelos radicais O_2^- e OH até serem transformados em CO_2 e H_2O [24].

5 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento do presente trabalho, conclui-se que:

- A partir da otimização das soluções poliméricas e também da alteração dos parâmetros de calcinação foi possível obter materiais com morfologia de fibra.
- O emprego de diferentes taxas de aquecimento, $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, empregadas nos tratamentos térmicos induziram a formação de dois fotocatalisadores, Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NbO}_2$, respectivamente. Verificou-se ainda que a temperatura de calcinação tem influência importante na redução do diâmetro da fibra, sendo obtidos valores de diâmetro médio das fibras de 280 nm e 150 nm, para os tratamentos conduzidos a 400°C e 600°C , respectivamente.
- A inserção de diferentes concentrações de tungstato de sódio na matriz de Nb_2O_5 promoveram a formação de uma segunda fase identificada como o sal $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, que é da família dos materiais dielétricos.
- Os resultados obtidos para as reações de fotorredução de CO_2 , analisadas a partir da cromatografia gasosa se apresentaram muito mais eficientes para o Nb_2O_5 do que para o $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NbO}_2$ na formação dos produtos gasosos CO e CH_4 , tanto no primeiro ciclo de uso quanto nas reações de reutilização. Além disso, as concentrações de CO foram muito superiores às de CH_4 em todos os ciclos analisados. Identificou-se também que o material $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ teve sua fotoatividade reduzida, uma vez que o sal formado como segunda fase não apresenta atividade fotocatalítica, o que prejudicou a ação do óxido de nióbio no processo de fotorredução do CO_2 .
- A partir do estudo da cinética de degradação da Rodamina B, identificou-se que a amostra de Nb_2O_5 acelerou o processo de descoloração do corante, ao passo que a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ obtida a partir de 0,1% mol de TS prejudicou o processo de fotólise direta. Esta análise permitiu ainda a identificação do principal mecanismo de reação durante

o processo de oxidação, ou seja, por radicais hidroxila, baseando-se na utilização de sequestradores.

Desta maneira confirmou-se ser possível a obtenção de um sistema fotocatalítico sob a forma de fibras de Nb_2O_5 como alternativa para a conversão gasosa de CO_2 em CO e CH_4 .

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para completar o trabalho, sugere-se:

- Realização da análise de XPS para a verificação da composição superficial dos fotocatalisadores;
- Avaliação da obtenção de fibras a partir da utilização de outros sais como fonte de íons de tungstênio para a verificação da influência na formação da fase WO_3 ;
- Realização de ensaios de citotoxicidade em plantas para avaliar o impacto ambiental de todos os fotocatalisadores utilizados durante o processo de fotoconversão;
- Realização de ensaios de fotoconversão em meio líquido (HPLC) para comparação entre os resultados obtidos através do meio gasoso.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Orsini and P. Marrone, “Approaches for a low-carbon production of building materials: A review,” **J. Clean. Prod.**, vol. 241, p. 118380, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118380.
- [2] M. Ahmed, “Introduction to Modern Climate Change. Andrew E. Dessler: Cambridge University Press, 2011, 252 pp, ISBN-10: 0521173159,” **Sci. Total Environ.**, vol. 734, no. May, p. 139397, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139397.
- [3] “Global Energy Review 2020,” **Glob. Energy Rev. 2020**, 2020, doi: 10.1787/a60abbf2-en.
- [4] V. G. Dovì, F. Friedler, D. Huisingsh, and J. J. Klemeš, “Cleaner energy for sustainable future,” **J. Clean. Prod.**, vol. 17, no. 10, pp. 889–895, 2009, doi: 10.1016/j.jclepro.2009.02.001.
- [5] S. Saeidi, P. Jouybanpour, A. Mirvakilli, D. Iranshahi, and J. J. Klemeš, “A comparative study between Modified Data Envelopment Analysis and Response Surface Methodology for optimisation of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil,” **J. Clean. Prod.**, vol. 136, pp. 23–30, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.06.192.
- [6] M. Jacquemin, A. Beuls, and P. Ruiz, “Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism,” **Catal. Today**, vol. 157, no. 1–4, pp. 462–466, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.06.016.
- [7] W. M. Budzianowski and K. Postawa, “Renewable energy from biogas with reduced carbon dioxide footprint: Implications of applying different plant configurations and operating pressures,” **Renew. Sustain. Energy Rev.**, vol. 68, pp. 852–868, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.05.076.
- [8] W. C. Chueh and S. M. Haile, “Ceria as a thermochemical reaction medium for selectively generating syngas or methane from H₂O and CO₂,” **ChemSusChem**, vol. 2, no. 8, pp. 735–739, 2009, doi: 10.1002/cssc.200900138.
- [9] J. D. Medrano-García, R. Ruiz-Femenia, and J. A. Caballero, “Optimal carbon dioxide and hydrogen utilization in carbon monoxide production,” **J.**

- CO₂ Util.**, vol. 34, no. May, pp. 215–230, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.05.005.
- [10] M. M. Pedroza, W. G. da Silva, L. S. de Carvalho, A. R. de Souza, and G. F. Maciel, “Methane and Electricity Production from Poultry Litter Digestion in the Amazon Region of Brazil: A Large-Scale Study,” **Waste and Biomass Valorization**, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s12649-021-01360-x.
- [11] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, “Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂,” **Annu. Rev. Phys. Chem.**, vol. 63, no. 1, pp. 541–569, 2012, doi: 10.1146/annurev-physchem-032511-143759.
- [12] M. Deguchi, S. Yotsuhashi, Y. Yamada, and K. Ohkawa, “Photoelectrochemical CO₂ conversion to hydrocarbons using an AlGa_N/Ga_N-Si tandem photoelectrode,” **Adv. Condens. Matter Phys.**, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/537860.
- [13] M. N. Anwar *et al.*, “CO₂ utilization: Turning greenhouse gas into fuels and valuable products,” **J. Environ. Manage.**, vol. 260, no. September 2019, p. 110059, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.110059.
- [14] S. Xu *et al.*, “Colored TiO₂ composites embedded on fabrics as photocatalysts: Decontamination of formaldehyde and deactivation of bacteria in water and air,” **Chem. Eng. J.**, vol. 375, no. May, p. 121949, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.121949.
- [15] P. Raizada, A. Sudhaik, and P. Singh, “Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review,” **Mater. Sci. Energy Technol.**, vol. 2, no. 3, pp. 509–525, 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.04.007.
- [16] P. Li *et al.*, “Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning,” **Nat. Commun.**, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10218-9.
- [17] T. A. Rodrigues *et al.*, “A Versatile Nb₂O₅/SnO₂ Heterostructure for Different Environmental Purposes: Water Treatment and Artificial Photosynthesis,” **ChemCatChem**, vol. 13, no. 2, pp. 730–738, 2021, doi:

- 10.1002/cctc.202001569.
- [18] L. Yuliati and H. Yoshida, "Photocatalytic conversion of methane," **Chem. Soc. Rev.**, vol. 37, no. 8, pp. 1592–1602, 2008, doi: 10.1039/b710575b.
- [19] A. Hameed, I. M. I. Ismail, M. Aslam, and M. A. Gondal, "Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO₃," **Appl. Catal. A Gen.**, vol. 470, pp. 327–335, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.10.045.
- [20] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, and X. Chen, "Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels," **Chem. Rev.**, vol. 119, no. 6, pp. 3962–4179, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00400.
- [21] L. Liu *et al.*, "Cooperation of oxygen vacancies and 2D ultrathin structure promoting CO₂ photoreduction performance of Bi₄Ti₃O₁₂," **Sci. Bull.**, vol. 65, no. 11, pp. 934–943, 2020, doi: 10.1016/j.scib.2020.02.019.
- [22] J. A. Oliveira, J. A. Torres, R. V. Gonçalves, C. Ribeiro, F. G. E. Nogueira, and L. A. M. Ruotolo, "Photocatalytic CO₂ reduction over Nb₂O₅/basic bismuth nitrate nanocomposites," **Mater. Res. Bull.**, vol. 133, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111073.
- [23] M. Ziolek, "Niobium-containing catalysts - The state of the art," **Catal. Today**, vol. 78, no. 1-4 SPEC., pp. 47–64, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00340-1.
- [24] J. Chen *et al.*, "Facile synthesis of urchin-like hierarchical Nb₂O₅ nanospheres with enhanced visible light photocatalytic activity," **J. Alloys Compd.**, vol. 728, pp. 19–28, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.266.
- [25] Z. Zeng, Y. Yan, J. Chen, P. Zan, Q. Tian, and P. Chen, "Boosting the Photocatalytic Ability of Cu₂O Nanowires for CO₂ Conversion by MXene Quantum Dots," **Adv. Funct. Mater.**, vol. 29, no. 2, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/adfm.201806500.
- [26] V. D. Silva, L. S. Ferreira, T. A. Simões, E. S. Medeiros, and D. A. Macedo, "1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction," **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 540, pp. 59–65, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.003.
- [27] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, and Y. Xia, "Electrospinning and electrospun

- nanofibers: Methods, materials, and applications,” **Chem. Rev.**, vol. 119, no. 8, pp. 5298–5415, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00593.
- [28] P. Aghasiloo, M. Yousefzadeh, M. Latifi, and R. Jose, “Highly porous TiO₂ nanofibers by humid-electrospinning with enhanced photocatalytic properties,” **J. Alloys Compd.**, vol. 790, pp. 257–265, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.175.
- [29] C. Zhang, Y. Li, P. Wang, and H. Zhang, “Electrospinning of nanofibers: Potentials and perspectives for active food packaging,” **Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.**, vol. 19, no. 2, pp. 479–502, 2020, doi: 10.1111/1541-4337.12536.
- [30] R. S. Leite *et al.*, “Photocatalytic degradation of dyes and microorganism inactivation using solution blow spun silver-modified titania fibers,” **Ceram. Int.**, vol. 46, no. 9, pp. 13482–13490, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.132.
- [31] P. Natsathaporn, R. Jenjob, P. Pattanasattayavong, D. Yiamsawas, and D. Crespy, “Photocatalytic degradation of pesticides by nanofibrous membranes fabricated by colloid-electrospinning,” **Nanotechnology**, vol. 31, no. 21, 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab713d.
- [32] S. Gong, Y. Sun, K. Zheng, G. Jiang, L. Li, and J. Feng, “Degradation of levofloxacin in aqueous solution by non-thermal plasma combined with Ag₃PO₄/activated carbon fibers: Mechanism and degradation pathways,” **Sep. Purif. Technol.**, vol. 250, no. June, p. 117264, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117264.
- [33] Z. Li, S. Liu, S. Song, W. Xu, Y. Sun, and Y. Dai, “Porous ceramic nanofibers as new catalysts toward heterogeneous reactions,” **Compos. Commun.**, vol. 15, no. April, pp. 168–178, 2019, doi: 10.1016/j.coco.2019.07.004.
- [34] M. Nazari, S. Kashanian, P. Moradipour, and N. Maleki, “A novel fabrication of sensor using ZnO-Al₂O₃ ceramic nanofibers to simultaneously detect catechol and hydroquinone,” **J. Electroanal. Chem.**, vol. 812, no. February, pp. 122–131, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.01.058.
- [35] Y. Zhang *et al.*, “Optimizing the dielectric energy storage performance in

- P(VDF-HFP) nanocomposite by modulating the diameter of PZT nanofibers prepared via electrospinning,” **Compos. Sci. Technol.**, vol. 184, no. August, p. 107838, 2019, doi: 10.1016/j.compscitech.2019.107838.
- [36] P. Pascariu and M. Homocianu, “ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications,” **Ceram. Int.**, vol. 45, no. 9, pp. 11158–11173, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.03.113.
- [37] Z. Yu *et al.*, “Template-free synthesis of MgO mesoporous nanofibers with superior adsorption for fluoride and Congo red,” **Ceram. Int.**, vol. 44, no. 8, pp. 9454–9462, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.162.
- [38] Y. Wang *et al.*, “Rational construction of oxygen vacancies onto tungsten trioxide to improve visible light photocatalytic water oxidation reaction,” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 239, pp. 398–407, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.08.029.
- [39] F. Wang, H. Liu, K. Hu, Y. Li, W. Zeng, and L. Zeng, “Hierarchical composites of MoS₂ nanoflower anchored on SnO₂ nanofiber for methane sensing,” **Ceram. Int.**, vol. 45, no. 17, pp. 22981–22986, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.342.
- [40] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, “Photochemical Processes for Water Treatment,” **Chem. Rev.**, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993, doi: 10.1021/cr00018a003.
- [41] B. Çinar *et al.*, “Hydrothermal/electrospinning synthesis of CuO plate-like particles/TiO₂ fibers heterostructures for high-efficiency photocatalytic degradation of organic dyes and phenolic pollutants,” **Mater. Sci. Semicond. Process.**, vol. 109, no. January, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.104919.
- [42] E.-Z. Kedves, I. Székely, L. Baia, M. Baia, A. Csavdári, and Z. Pap, “The Comparison of the Photocatalytic Performance Shown by TiO₂ and TiO₂/WO₃ Composites— A Parametric and Kinetic Study ,” **J. Nanosci. Nanotechnol.**, vol. 19, no. 1, pp. 356–365, 2018, doi: 10.1166/jnn.2019.15792.
- [43] A. Masudi, G. E. Harimisa, N. A. Ghafar, and N. W. C. Jusoh, “Magnetite-based catalysts for wastewater treatment,” **Environ. Sci. Pollut. Res.**, vol.

- 27, no. 5, pp. 4664–4682, 2020, doi: 10.1007/s11356-019-07415-w.
- [44] S. Weon, F. He, and W. Choi, “Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: Visible light utilization and catalyst deactivation,” **Environ. Sci. Nano**, vol. 6, no. 11, pp. 3185–3214, 2019, doi: 10.1039/c9en00891h.
- [45] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications,” **Top. Catal.**, vol. 34, no. 1–4, pp. 49–65, 2005, doi: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- [46] O. F. Lopes, V. R. De Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, and C. Ribeiro, “Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea,” **Quim. Nova**, vol. 38, no. 1, pp. 106–117, 2015, doi: 10.5935/0100-4042.20140280.
- [47] S. Anchan, S. Pai, H. Sridevi, T. Varadavenkatesan, R. Vinayagam, and R. Selvaraj, “Biogenic synthesis of ferric oxide nanoparticles using the leaf extract of *Peltophorum pterocarpum* and their catalytic dye degradation potential,” **Biocatal. Agric. Biotechnol.**, vol. 20, no. June, p. 101251, 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101251.
- [48] L. Yang, Y. L. Liu, C. G. Liu, F. Ye, and Y. Fu, “Two luminescent dye@MOFs systems as dual-emitting platforms for efficient pesticides detection,” **J. Hazard. Mater.**, vol. 381, no. August 2019, p. 120966, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120966.
- [49] A. Thakur, P. Kumar, D. Kaur, N. Devunuri, R. K. Sinha, and P. Devi, “TiO₂ nanofibres decorated with green-synthesized PAu/Ag@CQDs for the efficient photocatalytic degradation of organic dyes and pharmaceutical drugs,” **RSC Adv.**, vol. 10, no. 15, pp. 8941–8948, 2020, doi: 10.1039/c9ra10804a.
- [50] L. Y. Jun *et al.*, “An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater,” **J. Environ. Chem. Eng.**, vol. 7, no. 2, p. 102961, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.102961.
- [51] A. H. Mamaghani, F. Haghghat, and C. S. Lee, “Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization,

- properties, and performance,” **Chemosphere**, vol. 219, pp. 804–825, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.029.
- [52] C. H. A. Tsang *et al.*, “Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast,” **Environ. Int.**, vol. 125, no. February, pp. 200–228, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2019.01.015.
- [53] C. V. Reddy *et al.*, “Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: Synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO₂ reduction and photodegradation of organic dyes,” **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 45, no. 13, pp. 7656–7679, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.144.
- [54] H. Maimaitizi, A. Abulizi, K. Kadeer, D. Talifu, and Y. Tursun, “In situ synthesis of Pt and N co-doped hollow hierarchical BiOCl microsphere as an efficient photocatalyst for organic pollutant degradation and photocatalytic CO₂ reduction,” **Appl. Surf. Sci.**, vol. 502, no. 666, p. 144083, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144083.
- [55] S. Qi, R. Zuo, Y. Liu, and Y. Wang, “Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers,” **Mater. Res. Bull.**, vol. 48, no. 3, pp. 1213–1217, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.11.074.
- [56] J. Schneider *et al.*, “Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials,” **Chem. Rev.**, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014, doi: 10.1021/cr5001892.
- [57] K. Kočí, L. Obalová, and Z. Lacný, “Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts,” **Chem. Pap.**, vol. 62, no. 1, pp. 1–9, 2008, doi: 10.2478/s11696-007-0072-x.
- [58] T. Shishido, T. Miyatake, K. Teramura, Y. Hitomi, H. Yamashita, and T. Tanaka, “Mechanism of photooxidation of alcohol over Nb₂O₅,” **J. Phys. Chem. C**, vol. 113, no. 43, pp. 18713–18718, 2009, doi: 10.1021/jp901603p.
- [59] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, and K. Honda, “Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [3],” **Nature**, vol. 277, no. 5698, pp. 637–638, 1979, doi:

10.1038/277637a0.

- [60] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. a Grimes, "Toward Solar Fuels : Photocatalytic Hydrocarbons," **ACS Nano**, vol. 4, no. 3, pp. 1259–1278, 2010, doi: 10.1021/nn9015423.
- [61] H. Zhou, T. Fan, and D. Zhang, "An insight into artificial leaves for sustainable energy inspired by natural photosynthesis," **ChemCatChem**, vol. 3, no. 3, pp. 513–528, 2011, doi: 10.1002/cctc.201000266.
- [62] D. Canfield, "Reduction of Carbon Dioxide to Methanol on n- and p-GaAs and p-InP. Effect of Crystal Face, Electrolyte and Current Density," **J. Electrochem. Soc.**, vol. 130, no. 8, p. 1772, 1983, doi: 10.1149/1.2120090.
- [63] A. Akhundi, A. Habibi-Yangjeh, M. Abitorabi, and S. Rahim Pouran, "Review on photocatalytic conversion of carbon dioxide to value-added compounds and renewable fuels by graphitic carbon nitride-based photocatalysts," **Catal. Rev. - Sci. Eng.**, vol. 61, no. 4, pp. 595–628, 2019, doi: 10.1080/01614940.2019.1654224.
- [64] L. Ye, Y. Deng, L. Wang, H. Xie, and F. Su, "Bismuth-Based Photocatalysts for Solar Photocatalytic Carbon Dioxide Conversion," **ChemSusChem**, vol. 12, no. 16, pp. 3671–3701, 2019, doi: 10.1002/cssc.201901196.
- [65] M. Izadpanah Ostad, M. Niknam Shahrak, and F. Galli, "Photocatalytic carbon dioxide reduction to methanol catalyzed by ZnO, Pt, Au, and Cu nanoparticles decorated zeolitic imidazolate framework-8," **J. CO₂ Util.**, vol. 43, no. July 2020, p. 101373, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101373.
- [66] S. Al Jitan, G. Palmisano, and C. Garlisi, "Synthesis and surface modification of TiO₂-based photocatalysts for the conversion of CO₂," **Catalysts**, vol. 10, no. 2, 2020, doi: 10.3390/catal10020227.
- [67] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," **Chem. Rev.**, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995, doi: 10.1021/cr00035a013.
- [68] T. Su *et al.*, "One-Step Synthesis of Nb₂O₅/C/Nb₂C (MXene) Composites and Their Use as Photocatalysts for Hydrogen Evolution," **ChemSusChem**, vol. 11, no. 4, pp. 688–699, 2018, doi:

- 10.1002/cssc.201702317.
- [69] A. E. Nogueira *et al.*, "CuO Decoration Controls Nb₂O₅ Photocatalyst Selectivity in CO₂ Reduction," **ACS Appl. Energy Mater.**, vol. 3, no. 8, pp. 7629–7636, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c01047.
- [70] N. P. de Moraes, F. N. Silva, M. L. C. P. da Silva, T. M. B. Campos, G. P. Thim, and L. A. Rodrigues, "Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source," **Mater. Chem. Phys.**, vol. 214, pp. 95–106, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.063.
- [71] S. Zarrin and F. Heshmatpour, "Photocatalytic activity of TiO₂/Nb₂O₅/PANI and TiO₂/Nb₂O₅/RGO as new nanocomposites for degradation of organic pollutants," **J. Hazard. Mater.**, vol. 351, no. November 2017, pp. 147–159, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.02.052.
- [72] R. Rajagopal and K. S. Ryu, "Synthesis of rGO-doped Nb₄O₅–TiO₂ nanorods for photocatalytic and electrochemical energy storage applications," **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 236, no. February, pp. 125–139, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.03.112.
- [73] X. Du, X. Bai, L. Xu, L. Yang, and P. Jin, "Visible-light activation of persulfate by TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst toward efficient degradation of micropollutants," **Chem. Eng. J.**, vol. 384, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123245.
- [74] I. Nowak and M. Ziolk, "Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis," **Chem. Rev.**, vol. 99, no. 12, pp. 3603–3624, 1999, doi: 10.1021/cr9800208.
- [75] N. Uddin, H. Zhang, Y. Du, G. Jia, S. Wang, and Z. Yin, "Structural-Phase Catalytic Redox Reactions in Energy and Environmental Applications," **Adv. Mater.**, vol. 32, no. 9, pp. 1–54, 2020, doi: 10.1002/adma.201905739.
- [76] S. Hu and M. Zhu, "Ultrathin Two-Dimensional Semiconductors for Photocatalysis in Energy and Environment Applications," **ChemCatChem**, vol. 11, no. 24, pp. 6147–6165, 2019, doi: 10.1002/cctc.201901597.
- [77] N. Ali, M. Bilal, M. S. Nazir, A. Khan, F. Ali, and H. M. N. Iqbal,

- “Thermochemical and electrochemical aspects of carbon dioxide methanation: A sustainable approach to generate fuel via waste to energy theme,” **Sci. Total Environ.**, vol. 712, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136482.
- [78] K. Su, H. Liu, Z. Gao, P. Fornasiero, and F. Wang, “Nb₂O₅-Based Photocatalysts,” **Adv. Sci.**, vol. 2003156, pp. 1–25, 2021, doi: 10.1002/advs.202003156.
- [79] M. W. SHAFER and R. ROY, “Phase Equilibria in the System Na₂O – Nb₂O₅,” **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 42, no. 10, pp. 482–486, 1959, doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb13562.x.
- [80] L. K. Frevel and H. W. Rinn, “Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide,” **Anal. Chem.**, vol. 27, no. 8, pp. 1329–1330, 1955, doi: 10.1021/ac60104a035.
- [81] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, and S. Chi Edman Tsang, “ Nanostructured Nb₂ O₅ catalysts ,” **Nano Rev.**, vol. 3, no. 1, p. 17631, 2012, doi: 10.3402/nano.v3i0.17631.
- [82] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems,” **J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.**, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [83] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, and J. K. Stolarczyk, “Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors,” **Angew. Chemie - Int. Ed.**, vol. 52, no. 29, pp. 7372–7408, 2013, doi: 10.1002/anie.201207199.
- [84] G. T. S. T. da Silva, A. E. Nogueira, J. A. Oliveira, J. A. Torres, O. F. Lopes, and C. Ribeiro, “Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction,” **Appl. Catal. B Environ.**, vol. 242, no. October 2018, pp. 349–357, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.017.
- [85] R. S. Vemuri, M. H. Engelhard, and C. V. Ramana, “Correlation between surface chemistry, density, and band gap in nanocrystalline WO₃ thin films,” **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 4, no. 3, pp. 1371–1377, 2012, doi: 10.1021/am2016409.

- [86] D. S. Lee, H. J. Chen, and Y. W. Chen, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water using InNbO_4 catalyst with NiO and Co_3O_4 cocatalysts," **J. Phys. Chem. Solids**, vol. 73, no. 5, pp. 661–669, 2012, doi: 10.1016/j.jpcs.2012.01.005.
- [87] Z. Zou, J. Ye, and H. Arakawa, "Structural properties of InNbO_4 and InTaO_4 : Correlation with photocatalytic and photophysical properties," **Chem. Phys. Lett.**, vol. 332, no. 3–4, pp. 271–277, 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)01265-3.
- [88] G. Li *et al.*, "Ethanol sensing properties and reduced sensor resistance using porous Nb_2O_5 - TiO_2 n-n junction nanofibers," **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 283, no. May 2018, pp. 602–612, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2018.12.074.
- [89] Y. Du, S. Zhang, J. Wang, J. Wu, and H. Dai, "Nb $_2\text{O}_5$ nanowires in-situ grown on carbon fiber: A high-efficiency material for the photocatalytic reduction of Cr(VI)," **J. Environ. Sci. (China)**, vol. 66, no. Vi, pp. 358–367, 2018, doi: 10.1016/j.jes.2017.04.019.
- [90] M. I. Ghouri, E. Ahmed, A. Ali, M. Ajmal, and M. Ramzan, "The synergistic role of ternary combined semiconductors (Nb_2O_5 - MoS_2 - MO) heterojunctions in photocatalytic water splitting," **Mater. Chem. Phys.**, vol. 255, no. July, p. 123320, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123320.
- [91] G. M. Wang, Y. F. Jia, B. Tang, F. Yang, M. Zhong, and Q. J. Liu, "Theoretical study on structural, excitonic and electronic properties of Nb_2O_5 with five crystal structures," **Mater. Sci. Semicond. Process.**, vol. 130, no. March, p. 105831, 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105831.
- [92] D. Schawaller, B. Clauß, and M. R. Buchmeiser, "Ceramic filament fibers - A review," **Macromol. Mater. Eng.**, vol. 297, no. 6, pp. 502–522, 2012, doi: 10.1002/mame.201100364.
- [93] Y. Zhang, Y. Ding, J. Gao, and J. Yang, "Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral," **J. Eur. Ceram. Soc.**, vol. 29, no. 6, pp. 1101–1107, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.008.
- [94] Y. B. Zhang, C. F. Xiao, S. L. An, J. F. Yang, and S. J. Xu, "Characterization of defects of mullite fibers prepared by polyvinyl butyral as spinning aid,"

- Sci. Sinter.**, vol. 42, no. 2, pp. 203–210, 2010, doi: 10.2298/SOS1002203Z.
- [95] D. Li, Y. Wang, and Y. Xia, “Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays,” **Nano Lett.**, vol. 3, no. 8, pp. 1167–1171, 2003, doi: 10.1021/nl0344256.
- [96] Hiroshi Ichikawa, “Recent Advances in Nicalon Ceramic Fibres,” **Ann. Chim. Sci. Mat.**, vol. 25, pp. 523–528, 2000.
- [97] R. Ramaseshan, S. Sundarrajan, R. Jose, and S. Ramakrishna, “Nanostructured ceramics by electrospinning,” **J. Appl. Phys.**, vol. 102, no. 11, 2007, doi: 10.1063/1.2815499.
- [98] I. D. Kim and A. Rothschild, “Nanostructured metal oxide gas sensors prepared by electrospinning,” **Polym. Adv. Technol.**, vol. 22, no. 3, pp. 318–325, 2011, doi: 10.1002/pat.1797.
- [99] F. A. Berutti, A. K. Alves, F. J. Clemens, T. Graule, and C. P. Bergmann, “Electrospinning and characterisation of ceria doped yttria fibres,” **Adv. Appl. Ceram.**, vol. 109, no. 1, pp. 62–64, 2010, doi: 10.1179/174367509X12503626841712.
- [100] B. Sahoo and P. K. Panda, “Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning,” **Ceram. Int.**, vol. 38, no. 6, pp. 5189–5193, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.03.025.
- [101] J. Xiang, Y. Chu, X. Shen, G. Zhou, and Y. Guo, “Electrospinning preparation, characterization and magnetic properties of cobalt-nickel ferrite ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanofibers,” **J. Colloid Interface Sci.**, vol. 376, no. 1, pp. 57–61, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.02.068.
- [102] A. F. Lotus *et al.*, “Electrospinning route for the fabrication of p-n junction using nanofiber yarns,” **J. Appl. Phys.**, vol. 106, no. 1, pp. 1–5, 2009, doi: 10.1063/1.3157206.
- [103] A. G. Aleksanyan and S. K. Dolukhanyan, “Combustion of niobium in hydrogen and nitrogen. Synthesis of niobium hydrides and hydridonitrides,” **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 26, no. 5, pp. 429–433, 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00074-4.
- [104] W. Sigmund *et al.*, “Processing and structure relationships in

- electrospinning of ceramic fiber systems,” **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 89, no. 2, pp. 395–407, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00807.x.
- [105] H. Dai, J. Gong, H. Kim, and D. Lee, “A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique,” **Nanotechnology**, vol. 13, no. 5, pp. 674–677, 2002, doi: 10.1088/0957-4484/13/5/327.
- [106] P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, H. Y. Kim, D. R. Lee, S. R. Kim, and M. A. Morris, “Preparation and morphology of niobium oxide fibres by electrospinning,” **Chem. Phys. Lett.**, vol. 374, no. 1–2, pp. 79–84, 2003, doi: 10.1016/S0009-2614(03)00702-4.
- [107] Q. Dai *et al.*, “A novel nano-fibriform C- modified niobium pentoxide by using cellulose templates with highly visible-light photocatalytic performance,” **Ceram. Int.**, vol. 46, no. 9, pp. 13210–13218, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.096.
- [108] S. Qi, L. Fei, R. Zuo, Y. Wang, and Y. Wu, “Graphene nanocluster decorated niobium oxide nanofibers for visible light photocatalytic applications,” **J. Mater. Chem. A**, vol. 2, no. 22, pp. 8190–8195, 2014, doi: 10.1039/c4ta00365a.
- [109] F. P. Cardoso, A. E. Nogueira, P. S. O. Patrício, and L. C. A. Oliveira, “Effect of tungsten doping on catalytic properties of niobium oxide,” **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 23, no. 4, pp. 702–709, 2012, doi: 10.1590/s0103-50532012000400016.
- [110] S. S. Kalanur, L. T. Duy, and H. Seo, *Recent Progress in Photoelectrochemical Water Splitting Activity of WO₃ Photoanodes*, vol. 61, no. 9–11. Springer US, 2018.
- [111] Z. Shen, Z. Zhao, J. Wen, J. Qian, Z. Peng, and X. Fu, “Role of Oxygen Vacancies in the Electrical Properties of WO₃- x Nano/Microrods with Identical Morphology,” **J. Nanomater.**, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/7802589.
- [112] B. R. Koo and H. J. Ahn, “Fast-switching electrochromic properties of mesoporous WO₃ films with oxygen vacancy defects,” **Nanoscale**, vol. 9, no. 45, pp. 17788–17793, 2017, doi: 10.1039/c7nr06796h.

- [113] S. S. S. Bakar, K. C. Fong, A. Eleyas, and M. F. M. Nazeri, "Effect of Voltage and Flow Rate Electrospinning Parameters on Polyacrylonitrile Electrospun Fibers," **IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.**, vol. 318, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/318/1/012076.
- [114] R. Ghelich, M. R. Jahannama, H. Abdizadeh, F. S. Torknik, and M. R. Vaezi, "Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB₂-based composite nanofibers," **Compos. Part B Eng.**, vol. 166, no. August 2018, pp. 527–541, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.01.094.
- [115] F. Topuz, M. A. Abdulhamid, S. P. Nunes, and G. Szekely, "Hierarchically porous electrospun nanofibrous mats produced from intrinsically microporous fluorinated polyimide for the removal of oils and non-polar solvents," **Environ. Sci. Nano**, vol. 7, no. 5, pp. 1365–1372, 2020, doi: 10.1039/d0en00084a.
- [116] K. J. Griffith, K. M. Wiaderek, G. Cibin, L. E. Marbella, and C. P. Grey, "Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage," **Nature**, vol. 559, no. 7715, pp. 556–563, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0347-0.
- [117] H. Quan, Y. Gao, and W. Wang, "Tungsten oxide-based visible light-driven photocatalysts: Crystal and electronic structures and strategies for photocatalytic efficiency enhancement," **Inorg. Chem. Front.**, vol. 7, no. 4, pp. 817–838, 2020, doi: 10.1039/c9qi01516g.
- [118] A. E. Nogueira, J. A. Oliveira, G. T. S. T. da Silva, and C. Ribeiro, "Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process," **Sci. Rep.**, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-018-36683-8.
- [119] F. Reguieg, L. Ricci, N. Bouyacoub, M. Belbachir, and M. Bertoldo, "Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT," **Polym. Bull.**, vol. 77, no. 2, pp. 929–948, 2020, doi: 10.1007/s00289-019-02782-3.
- [120] Z. Wen, X. Song, D. Chen, T. Fan, Y. Liu, and Q. Cai, "Electrospinning preparation and microstructure characterization of homogeneous diphasic mullite ceramic nanofibers," **Ceram. Int.**, vol. 46, no. 8, pp. 12172–12179,

- 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.263.
- [121] L. A. Mercante, R. S. Andre, L. H. C. Mattoso, and D. S. Correa, "Electrospun Ceramic Nanofibers and Hybrid-Nanofiber Composites for Gas Sensing," **ACS Appl. Nano Mater.**, vol. 2, no. 7, pp. 4026–4042, 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b01176.
- [122] M. B. K. Niazi, Z. Jahan, A. Ahmed, B. Uzair, A. Mukhtar, and Ø. W. Gregersen, "Mechanical and thermal properties of carboxymethyl fibers (CMF)/PVA based nanocomposite membranes," **J. Ind. Eng. Chem.**, vol. 90, pp. 122–131, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.07.004.
- [123] E. de P. Ferreira, L. P. Bessa, V. L. Cardoso, and M. H. M. Reis, "Influence of sintering temperature on the morphology of ceramic hollow fibers prepared from niobium pentoxide," **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, vol. 16, no. 2, pp. 781–790, 2019, doi: 10.1111/ijac.13118.
- [124] R. Nakhawong, "Fabrication and characterization of MnTiO₃ nanofibers by sol-gel assisted electrospinning," **Mater. Lett.**, vol. 161, pp. 468–470, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.09.009.
- [125] J. Xu *et al.*, "Effect of calcination temperatures on HfO₂ fibers via electrospinning," **Ceram. Int.**, vol. 47, no. 7PA, pp. 9048–9054, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.027.
- [126] S. Yun *et al.*, "Electronic Structures and Catalytic Activities of Niobium Oxides as Electrocatalysts in Liquid-Junction Photovoltaic Devices," **Sol. RRL**, vol. 4, no. 3, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/solr.201900430.
- [127] S. B. Aziz, M. A. Brza, M. H. Hamsan, M. F. Z. Kadir, S. K. Muzakir, and R. T. Abdulwahid, "Effect of ohmic-drop on electrochemical performance of EDLC fabricated from PVA:dextran:NH₄I based polymer blend electrolytes," **J. Mater. Res. Technol.**, vol. 9, no. 3, pp. 3734–3745, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.01.110.
- [128] E. Hass Caetano Lacerda, F. C. Monteiro, J. R. Kloss, and S. T. Fujiwara, "Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye," **J. Photochem. Photobiol. A Chem.**, vol. 388, no. August 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112084.

- [129] M. Wan *et al.*, “Building block nanoparticles engineering induces multi-element perovskite hollow nanofibers structure evolution to trigger enhanced oxygen evolution,” **Electrochim. Acta**, vol. 279, pp. 301–310, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.077.
- [130] N. Mohamadbeigi, S. Angizi, S. K. Sadrnezhad, and M. J. Nikzad, “Improving the multi-step fabrication approach of copper nanofiber networks based transparent electrode for achieving superb conductivity and transparency,” **Mater. Res. Express**, vol. 6, no. 9, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab128f.
- [131] K. M. Eblagon, A. Malaika, K. Ptaszynska, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, “Impact of thermal treatment of nb2 o5 on its performance in glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in water,” **Nanomaterials**, vol. 10, no. 9, pp. 1–24, 2020, doi: 10.3390/nano10091685.
- [132] L. X. Dien *et al.*, “Gold Nanoparticles Supported on Nb2O5 for Low-Temperature CO Oxidation and as Cathode Materials for Li-ion Batteries,” **Appl. Catal. A Gen.**, vol. 603, no. April, p. 117747, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117747.
- [133] J. C. Sin, Y. H. Chin, and S. M. Lam, “Wo3/nb2o5 nanoparticles-decorated hierarchical porous zno microspheres for enhanced photocatalytic degradation of palm oil mill effluent and simultaneous production of biogas,” **Key Eng. Mater.**, vol. 821 KEM, pp. 379–385, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.821.379.
- [134] H. Park, D. Lee, and T. Song, “High capacity monoclinic Nb2O5 and semiconducting NbO2 composite as high-power anode material for Li-Ion batteries,” **J. Power Sources**, vol. 414, no. October 2018, pp. 377–382, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.01.015.
- [135] P. Jaroenapibal, P. Boonma, N. Saksilaporn, M. Horprathum, V. Amornkitbamrung, and N. Triroj, “Improved NO2 sensing performance of electrospun WO3 nanofibers with silver doping,” **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 255, no. x, pp. 1831–1840, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.08.199.
- [136] V. O. Odhiambo, A. Ongarbayeva, O. Kéri, L. Simon, and I. M. Szilágyi,

- “Synthesis of TiO₂/WO₃ composite nanofibers by a water-based electrospinning process and their application in photocatalysis,” **Nanomaterials**, vol. 10, no. 5, 2020, doi: 10.3390/nano10050882.
- [137] L. Soares and A. Alves, “Photocatalytic properties of TiO₂ and TiO₂/WO₃ films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis,” **Mater. Lett.**, vol. 211, pp. 339–342, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2017.10.023.
- [138] P. V. Morais, P. H. Suman, R. A. Silva, and M. O. Orlandi, “High gas sensor performance of WO₃ nanofibers prepared by electrospinning,” **J. Alloys Compd.**, vol. 864, no. 2, p. 158745, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158745.
- [139] R. Zhang, F. Ning, S. Xu, L. Zhou, M. Shao, and M. Wei, “Oxygen vacancy engineering of WO₃ toward largely enhanced photoelectrochemical water splitting,” **Electrochim. Acta**, vol. 274, pp. 217–223, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.109.
- [140] K. T. Alali *et al.*, “Electrospun n-p WO₃/CuO heterostructure nanofibers as an efficient sarin nerve agent sensing material at room temperature,” **J. Alloys Compd.**, vol. 793, pp. 31–41, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.157.
- [141] A. Zulfi, D. A. Hapidin, M. M. Munir, F. Iskandar, and K. Khairurrijal, “The synthesis of nanofiber membranes from acrylonitrile butadiene styrene (ABS) waste using electrospinning for use as air filtration media,” **RSC Adv.**, vol. 9, no. 53, pp. 30741–30751, 2019, doi: 10.1039/c9ra04877d.
- [142] Y. J. O. Asencios, M. V. Quijo, F. C. F. Marcos, A. E. Nogueira, R. R. Rocca, and E. M. Assaf, “Photocatalytic activity of Nb heterostructure (NaNbO₃/Na₂Nb₄O₁₁) and Nb/clay materials in the degradation of organic compounds,” **Sol. Energy**, vol. 194, no. October, pp. 37–46, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.10.005.
- [143] N. Masó and A. R. West, “Dielectric properties, polymorphism, structural characterisation and phase diagram of Na₂Nb₄O₁₁-Ag₂Nb₄O₁₁ solid solutions,” **J. Solid State Chem.**, vol. 225, pp. 438–449, 2015, doi: 10.1016/j.jssc.2015.01.020.
- [144] M. Kolaei, M. Tayebi, and B. K. Lee, “The synergistic effects of acid

- treatment and silver (Ag) loading for substantial improvement of photoelectrochemical and photocatalytic activity of Na₂Ti₃O₇/TiO₂ nanocomposite,” **Appl. Surf. Sci.**, vol. 540, no. P1, p. 148359, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148359.
- [145] O. Shtyka *et al.*, “Photocatalytic Reduction of CO₂ Over Me (Pt, Pd, Ni, Cu)/TiO₂ Catalysts,” **Top. Catal.**, vol. 63, no. 1–2, pp. 113–120, 2020, doi: 10.1007/s11244-020-01241-y.
- [146] Y. Peng *et al.*, “Niobium pentoxide ultra-thin nanosheets: A photocatalytic degradation and recyclable surface-enhanced Raman scattering substrate,” **Appl. Surf. Sci.**, vol. 509, no. September 2019, p. 145376, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145376.
- [147] A. Raza, H. Shen, A. A. Haidry, L. Sun, R. Liu, and S. Cui, “Studies of Z-scheme WO₃-TiO₂/Cu₂ZnSnS₄ ternary nanocomposite with enhanced CO₂ photoreduction under visible light irradiation,” **J. CO₂ Util.**, vol. 37, no. November 2019, pp. 260–271, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2019.12.020.
- [148] J. Jia *et al.*, “Photothermal Catalyst Engineering: Hydrogenation of Gaseous CO₂ with High Activity and Tailored Selectivity,” **Adv. Sci.**, vol. 4, no. 10, 2017, doi: 10.1002/adv.201700252.
- [149] S. Wang, X. Han, Y. Zhang, N. Tian, T. Ma, and H. Huang, “Inside-and-Out Semiconductor Engineering for CO₂ Photoreduction: From Recent Advances to New Trends,” **Small Struct.**, vol. 2, no. 1, p. 2000061, 2021, doi: 10.1002/sstr.202000061.
- [150] R. Rabia Khatoon *et al.*, “Design of highly sensitive and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃/Nb₂O₅ heterostructure,” **Nanotechnology**, 2021, doi: 10.1088/1361-6528/abdd5e.
- [151] A. S. Mokrushin *et al.*, “Chemoresistive Gas-Sensing Properties of Highly Dispersed Nb₂O₅ Obtained by Programmable Precipitation,” **J. Alloys Compd.**, vol. 868, p. 159090, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159090.
- [152] J. A. Oliveira *et al.*, “Zn-doped Nb₂O₅ photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study,” **Mater. Chem. Phys.**, vol. 228, no. August 2018, pp. 160–167, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.062.

- [153] N. P. de Moraes, R. Bacani, M. L. C. P. da Silva, T. M. B. Campos, G. P. Thim, and L. A. Rodrigues, "Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb₂O₅/carbon xerogel composites," **Ceram. Int.**, vol. 44, no. 6, pp. 6645–6652, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.01.073.
- [154] Y. Huang, L. Mi, X. Liu, S. Bi, and H. J. Seo, "Co-precipitation preparation and photocatalytic performances of BiNb₅O₁₄/Nb₂O₅ heterojunction," **J. Lumin.**, vol. 207, no. August 2018, pp. 149–156, 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.11.019.