



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Camila Lois Oreiro Ferreira

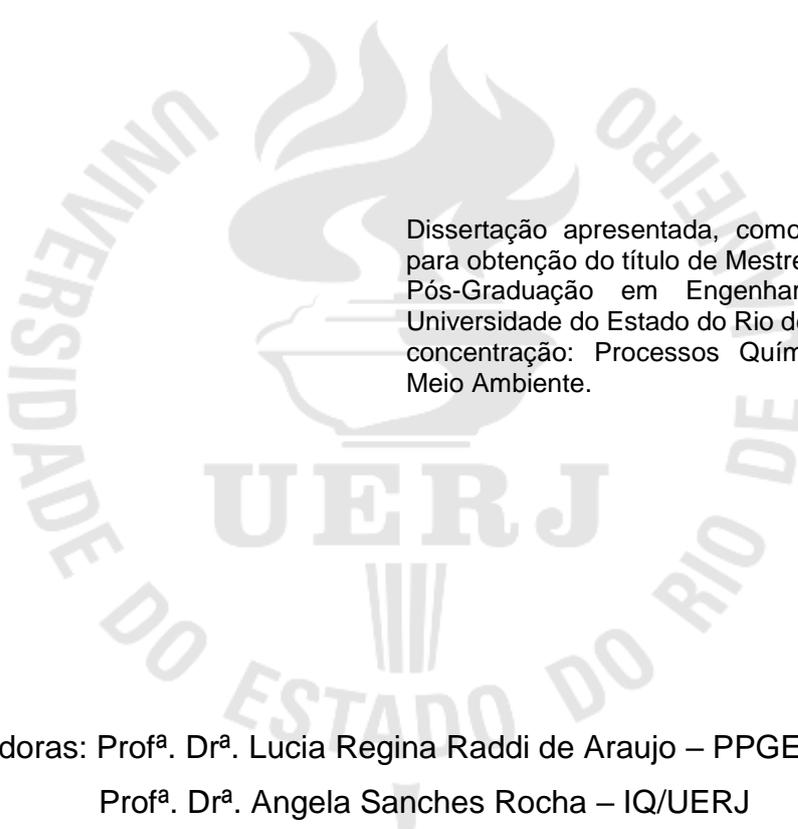
**Síntese de catalisadores a partir do pentóxido de nióbio e do dióxido de titânio para uso em processos fotocatalíticos**

Rio de Janeiro

2019

Camila Lois Oreiro Ferreira

**Síntese de catalisadores a partir do pentóxido de nióbio e do dióxido de titânio  
para uso em processos fotocatalíticos**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia Regina Raddi de Araujo – PPGEQ/UERJ  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela Sanches Rocha – IQ/UERJ

Rio de Janeiro  
2019

Camila Lois Oreiro Ferreira

**Síntese de catalisadores a partir do pentóxido de nióbio e do dióxido de titânio  
para uso em processos fotocatalíticos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2019.

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia Regina Raddi de Araujo (Orientadora)  
PPGEQ – UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angela Sanches Rocha (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Fatima Maria Zanon Zotin  
PPGEQ – UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juliana Fonseca de Lima  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Priscila Tamiasso Martinhon  
Instituto de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

2019

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me proporcionou força e foco para que eu pudesse concluir esse trabalho.

Aos meus pais, meu irmão, familiares e amigos pela torcida e apoio durante toda a jornada.

As minhas orientadoras pelo aprendizado e por todo conhecimento dividido ao longo da elaboração desta dissertação.

A Evonik Industries e a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pela doação da TiO<sub>2</sub>-P25 e do óxido de nióbio hidratado HY-340, respectivamente.

Ao Instituto de Química da UFRJ pelas análises de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, realizadas no laboratório multiusuário do DQI/IQ/UFRJ, e de Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis, realizadas no laboratório 304 do DFQ/IQ/UFRJ.

A CAPES pela bolsa concedida para realização desta pesquisa.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meu muito obrigada!

Segure firme, seja forte e seja verdadeiro consigo mesmo. Tudo irá conspirar a seu favor. Você não está atrasado, nem adiantado, você está exatamente na hora certa.

*Sri Sri Ravi Shankar*

Nem tudo o que pode ser contado conta, e nem tudo o que conta pode ser contado.

*Albert Einstein*

Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez.

*Jean Cocteau*

## RESUMO

FERREIRA, Camila Lois Oreiro. *Síntese de catalisadores a partir do pentóxido de nióbio e do dióxido de titânio para uso em processos fotocatalíticos*. 2019. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A indústria têxtil ganha destaque não só pela sua importância econômica, mas também pelo seu potencial poluidor, sendo gerados efluentes líquidos que impactam o meio ambiente. A principal característica desses efluentes é a presença de coloração, resultante da incompleta fixação dos corantes durante o tingimento dos tecidos. Desde 1972, a fotocatalise tem atraído a atenção para a sua aplicabilidade no tratamento de efluentes e o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais estudado, inclusive na degradação de efluentes têxteis. No entanto, outros óxidos semicondutores também são potencialmente atraentes para este uso. O Brasil é detentor de mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, tornando o desenvolvimento de tecnologia associada ao uso desta matéria-prima interessante para o país. Em vista disso, neste trabalho foram sintetizados quatro catalisadores contendo 1% em massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em  $\text{TiO}_2$  para uso no descolorimento fotocatalítico de corantes têxteis utilizando luz visível. Três catalisadores foram sintetizados por impregnação ao ponto úmido da titânia usando soluções de oxalato amoniacal de nióbio e diperoxo dioxaloniobato de amônio e, um por método sol-gel a partir do etóxido de nióbio e do isopropóxido de titânio, seguidos de calcinação a 500 °C. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, análise textural, DRS e FTIR. As titânias dopadas obtidas por meio de impregnação apresentam propriedades físico-químicas semelhantes à da titânia P25 original, com fases anatase e rutilo. O material obtido pelo método sol-gel apresenta elevada cristalinidade, com predominância da estrutura brookita, que é uma fase de titânia difícil de ser obtida, segundo a literatura. Aumento nas áreas específicas e nos diâmetros médios de poros também foram observados, chegando a percentuais acima de 34 e 17%, respectivamente, com relação à titânia pura. Os testes fotocatalíticos utilizando soluções aquosas dos corantes Amarelo Reactron 4GL ou Marinho Intracron VS-B Ultra foram conduzidos por 2 horas, sob lâmpada de radiação visível. A remoção de cor foi mensurada por espectrofotometria UV/VIS. Nos testes de fotocatalise utilizando o corante Amarelo, os catalisadores tiveram ótimos desempenhos, apresentando uma descoloração bastante significativa, com percentuais acima de 93%. Resultados significativos também foram obtidos nos testes de fotocatalise utilizando o corante Marinho, sendo alcançados percentuais acima de 71% de descoloração desse corante. As metodologias de síntese de titânia dopada com nióbia propostas são originais e os resultados comprovaram a obtenção de materiais eficientes para o processo fotocatalítico visando a remoção de cor de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Fotocatalise. Síntese de catalisadores.  $\text{TiO}_2$ .  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Corantes têxteis.

## ABSTRACT

FERREIRA, Camila Lois Oreiro. *Synthesis of catalysts from niobium pentoxide and titanium dioxide for use in photocatalytic processes*. 2019. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The textile industry stands out not only for its economic importance, but also for its polluting potential, generating liquid effluents that impact the environment. The main characteristic of these effluents is the color, resulting from the incomplete fixation of the dyes during the dyeing of the fabrics. Since 1972, photocatalysis has attracted attention to its applicability in the treatment of effluents and titanium dioxide is the most studied photocatalyst, including degradation of textile effluents. However, other semiconductor oxides are also potentially attractive for this use. Brazil holds more than 90% of the world's exploitable reserves of niobium, making the development of technology associated with the use of this raw material interesting for the country. In this work, four catalysts containing 1%wt.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in  $\text{TiO}_2$  were synthesized for use in the photocatalytic discoloration of textile dyes using visible light. Three catalysts were synthesized by wet impregnation of titania using ammonium oxalate solutions of niobium and ammonium diperoxo dioxalonium and one by sol-gel method from niobium ethoxide and titanium isopropoxide, followed by calcination at 500 °C. The catalysts were characterized by XRD, textural analysis, DRS and FTIR. The doped titanias obtained by impregnation have similar physicochemical properties in relation to the original P25 titania, with anatase and rutile phases. The material obtained by the sol-gel method presents high crystallinity, with predominance of the brookite structure, which is a difficult titania phase, according to the literature. Increases in specific areas and in the mean pore diameters were also observed, with percentages above 34 and 17%, respectively, relative to pure titania. Photocatalytic tests using aqueous solutions of the Reactron 4GL Yellow or Marine Intracron VS-B Ultra dyes were conducted for 2 hours under visible radiation lamp. The color removal was measured by UV/VIS spectrophotometry. In the photocatalytic tests using the Yellow dye, the catalysts had excellent performances, presenting a very significant discoloration, with percentages above 93%. Significant results were also obtained in the photocatalytic tests using the Marine dye, with percentages above 71% being discolored. The methodologies for the synthesis of titania doped with niobia are original and the results have proved the efficient materials for the photocatalytic process aiming at the removal of color from textile effluents.

Keywords: Photocatalysis. Synthesis of catalysts. Titanium dioxide. Niobium pentoxide. Textile dyes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.....	21
Figura 2 -	Estrutura química dos corantes: (a) Amarelo Reactron 4GL e (b) Marinho Intracron VS-B Ultra.....	22
Figura 3 -	Representação esquemática da fotocatalise heterogênea.....	27
Figura 4 -	Posição das bandas de valência e de condução e valores de <i>band gap</i> (em eV) de alguns semicondutores.....	28
Figura 5 -	Principais estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita.....	30
Figura 6 -	Unidades celulares das estruturas do pentóxido de nióbio: (a) TT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (b) T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e (c) H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , respectivamente.....	33
Figura 7 -	Fluxograma da síntese do TPA.....	45
Figura 8 -	Fluxograma da síntese do TPAox.....	46
Figura 9 -	Unidade reacional fotocatalítica.....	53
Figura 10 -	Perfis de TG, DTG e DSC do complexo TPA em ar sintético.....	58
Figura 11 -	Perfis de TG, DTG e DSC do complexo TPAox em ar sintético....	59
Figura 12 -	Perfis de TG, DTG e DSC do ácido oxálico em ar sintético.....	60
Figura 13 -	Resíduo no cadinho após a decomposição do TPAox no experimento térmico.....	61
Figura 14 -	Imagens dos complexos sintetizados: (a) TPA e (b) TPAox.....	62
Figura 15 -	Padrões de difração de raios X dos complexos TPA e TPAox.....	63
Figura 16 -	Espectros no infravermelho dos complexos TPA e TPAox.....	64
Figura 17 -	Espectros obtidos por espectroscopia de refletância difusa dos complexos TPA e TPAox.....	65
Figura 18 -	Padrões de difração de raios X: (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais.....	67
Figura 19 -	Espectros no infravermelho: (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais.....	69
Figura 20 -	Espectros obtidos por espectroscopia de refletância difusa: (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais.....	71

Figura 21 - Energias de <i>band gap</i> : (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais.....	72
Figura 22 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores sintetizados.....	76
Figura 23 - Espectro no infravermelho do corante Amarelo Reactron 4GL....	78
Figura 24 - Espectro no infravermelho do corante Marinho Intracron VS-B Ultra.....	80
Figura 25 - Perfil espectrofotométrico (380 - 800 nm) de solução aquosa do corante Amarelo Reactron 4GL (0,05 g L <sup>-1</sup> ).....	81
Figura 26 - Perfil espectrofotométrico (380 - 800 nm) de solução aquosa do corante Marinho Intracron VS-B Ultra (0,05 g L <sup>-1</sup> ).....	82
Figura 27 - Perfis espectrofotométricos das soluções do corante Amarelo com diferentes concentrações.....	83
Figura 28 - Curva de calibração do corante Amarelo (424 nm).....	84
Figura 29 - Perfis espectrofotométricos das soluções do corante Marinho com diferentes concentrações.....	85
Figura 30 - Curva de calibração do corante Marinho (597 nm).....	86
Figura 31 - Perfis espectrofotométricos das soluções de corante antes e depois da fotólise por 2 h: (a) Amarelo Reactron 4GL e (b) Marinho Intracron VS-B Ultra.....	87
Figura 32 - Perfis espectrofotométricos do corante Amarelo antes e depois da adsorção por 2 h com todos os catalisadores estudados.....	88
Figura 33 - Perfis espectrofotométricos do corante Amarelo antes e depois da fotocatalise por 2 h com todos os catalisadores estudados.....	89
Figura 34 - Espectro da radiação gerada pela lâmpada a vapor de mercúrio da OSRAM HQL 125 W.....	91
Figura 35 - Perfis espectrofotométricos do corante Marinho antes e depois da adsorção por 2 h com todos os catalisadores estudados.....	93
Figura 36 - Perfis espectrofotométricos do corante Marinho antes e depois da fotocatalise por 2 h com todos os catalisadores estudados.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potenciais padrão de redução de alguns agentes oxidantes.....	24
Tabela 2 - Classificação dos POA.....	25
Tabela 3 - Resumo dos procedimentos de síntese dos catalisadores, sendo que todos são calcinados a 500 °C por 5 h no final.....	48
Tabela 4 - Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do TPA.....	64
Tabela 5 - Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do TPAox.....	65
Tabela 6 - Tipos de vibração e frequências nos espectros de infravermelho dos catalisadores sintetizados e nos comerciais.....	70
Tabela 7 - Valores da energia de <i>band gap</i> dos catalisadores sintetizados..	72
Tabela 8 - Resultados da análise textural dos catalisadores sintetizados.....	74
Tabela 9 - Áreas dos poros, definidas por tamanho, obtidas por análise textural dos catalisadores sintetizados.....	75
Tabela 10 - Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do corante Amarelo Reactron 4GL.....	79
Tabela 11 - Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do corante Marinho Intracron VS-B Ultra.....	80
Tabela 12 - Percentual de descolorimento obtido por adsorção do corante Amarelo utilizando cada um dos catalisadores.....	89
Tabela 13 - Percentual de descolorimento obtido na fotocatalise do corante Amarelo para cada um dos catalisadores após 2 h de reação.....	90
Tabela 14 - Percentual de descolorimento obtido por adsorção do corante Marinho utilizando cada um dos catalisadores.....	93
Tabela 15 - Percentual de descolorimento obtido na fotocatalise do corante Marinho para cada um dos catalisadores após 2 h de reação.....	95
Tabela 16 - Absorvância em 424 nm em função da concentração do corante Amarelo.....	110
Tabela 17 - Absorvância em 597 nm em função da concentração do corante Marinho.....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorvância (adimensional)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CI	<i>Colour Index</i>
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DRS	Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria Derivativa
$e^-$	Elétron
$E^\circ$	Potencial de redução
$E_g$	Energia de <i>gap</i>
$e^- / h^+$	Pares elétron-lacuna
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
$h\nu$	Energia da radiação incidente
$h^+$	Lacuna
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
POA	Processos Oxidativos Avançados
TG	Análise Termogravimétrica
TPA	Tetraperoxoníobato de amônio
TPAox	Diperoxodioxalóníobato de amônio
UV	Radiação Ultravioleta
VIS	Radiação Visível
$\lambda$	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
1.1	<b>A Indústria Têxtil</b> .....	18
1.2	<b>Corantes</b> .....	19
1.3	<b>Processos oxidativos avançados (POA)</b> .....	23
1.4	<b>Fotocatálise heterogênea</b> .....	25
1.5	<b>Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalisador</b> .....	29
1.6	<b>Pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b> .....	31
1.7	<b>Metodologias de síntese de semicondutores</b> .....	34
1.7.1	<u>Método Sol-Gel</u> .....	35
1.7.2	<u>Método de co-precipitação</u> .....	36
1.7.3	<u>Método de impregnação ao ponto úmido</u> .....	38
1.8	<b>Estudos na literatura sobre catalisadores a base de nióbio e titânio para uso em reações de fotodegradação</b> .....	39
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	43
2.1	<b>Síntese dos catalisadores</b> .....	43
2.1.1	<u>Impregnação ao ponto úmido da titânia usando solução de oxalato amoniacal de nióbio</u> .....	44
2.1.2	<u>Impregnação ao ponto úmido da titânia usando solução do complexo diperoxodioxaloniobato de amônio</u> .....	44
2.1.3	<u>Impregnação ao ponto úmido da titânia P25 usando solução de peroxocomplexo de nióbio</u> .....	47
2.1.4	<u>Sol-Gel a partir do etóxido de nióbio e do isopropóxido de titânio</u> .....	47
2.2	<b>Caracterização dos catalisadores e dos complexos</b> .....	49
2.2.1	<u>Difratometria de Raios X (DRX)</u> .....	49
2.2.2	<u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u> .....	49
2.2.3	<u>Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis (DRS)</u> .....	50
2.2.4	<u>Análise Textural</u> .....	51

2.2.5	<u>Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivativa (DTG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</u> .....	52
2.3	<b>Seleção dos corantes</b> .....	52
2.4	<b>Testes fotocatalíticos</b> .....	53
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	57
3.1	<b>Caracterização dos complexos</b> .....	57
3.1.1	<u>Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivativa (DTG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</u> .....	57
3.1.2	<u>Rendimento das sínteses de TPA e TPAox</u> .....	61
3.1.3	<u>Difratometria de Raios X (DRX)</u> .....	62
3.1.4	<u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u> .....	63
3.1.5	<u>Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis (DRS)</u> .....	65
3.2	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	66
3.2.1	<u>Difratometria de Raios X</u> .....	66
3.2.2	<u>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u> .....	69
3.2.3	<u>Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis (DRS)</u> .....	70
3.2.4	<u>Análise Textural</u> .....	73
3.3	<b>Caracterização dos corantes</b> .....	77
3.3.1	<u>Espectroscopia na região de Infravermelho</u> .....	77
3.3.2	<u>Espectroscopia na região UV-Vis</u> .....	81
3.3.3	<u>Curva de calibração dos corantes</u> .....	82
3.3.3.1	Corante Amarelo Reactron 4GL.....	83
3.3.3.2	Corante Marinho Intracron VS-B Ultra.....	84
3.4	<b>Testes de fotólise dos corantes</b> .....	86
3.5	<b>Testes de adsorção e fotocatalise com os corantes</b> .....	87
3.5.1	<u>Corante Amarelo Reactron 4GL</u> .....	87
3.5.2	<u>Corante Marinho Intracron VS-B Ultra</u> .....	92
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	98
	<b>SUGESTÕES</b> .....	101
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	102

<b>APÊNDICE - DADOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS CORANTES.....</b>	<b>110</b>
--	------------

## INTRODUÇÃO

A indústria têxtil ganha destaque não só pela sua importância econômica, mas também pelo seu potencial poluidor. As etapas do processo produtivo têxtil são geradoras de grandes volumes de efluentes ricos em aditivos químicos como sais, quelantes, tensoativos, fixadores e corantes utilizados na etapa de tingimento. A principal característica dos efluentes das indústrias têxteis é a presença de coloração, sendo que esta cor é resultante da incompleta fixação dos corantes durante o tingimento dos tecidos (GOIS *et al.*, 2016).

A molécula do corante utilizada no tingimento da fibra têxtil é constituída basicamente por duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ *et al.*, 2002). O grupo funcional cromóforo é o que confere coloração ao composto, sendo responsável pela maior parte insaturada da molécula. Os responsáveis pela fixação dos corantes à fibra são conhecidos como auxocromos e apresentam grupos doadores e receptores de elétrons (CEGARRA; PUENTE; VALLDEPERAS, 1981).

Dentre os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação, destaca-se o grupo dos corantes reativos. Eles são amplamente utilizados no tingimento das fibras têxteis devido a sua estabilidade durante o processo de lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento. São a principal classe de corantes utilizada para tingir celulose e algodão. Por serem altamente solúveis em água e apresentarem baixos níveis de fixação nas fibras, boa parte dos corantes reativos é perdida no banho de tingimento (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

A necessidade de melhoria da qualidade do tratamento de efluentes contendo corantes tem ocasionado o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes (ZAZO *et al.*, 2006). A fotocatalise heterogênea se destaca dentro dos processos oxidativos avançados. Ela tem atraído a atenção para a sua aplicabilidade no tratamento de efluentes devido a sua elevada eficiência que permite uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, inclusive os corantes presentes nos efluentes têxteis.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve um semicondutor que devido a sua estrutura eletrônica atua como fotocatalisador quando ativado por luz solar ou artificial. O dióxido de titânio, dentre os semicondutores, é o mais amplamente

estudado por ser fotoestável, não tóxico e estável quimicamente em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A recombinação elétron/lacuna pode ser o principal limitante no processo mesmo o  $\text{TiO}_2$  sendo considerado o semicondutor mais fotoativo. A incorporação de metais à sua estrutura cristalina e/ou à sua superfície são algumas das possíveis tentativas que têm sido estudadas com intuito de minimizar tal efeito (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

Sendo o Brasil detentor de 98% das reservas mundiais de nióbio, tem sido crescente o interesse na aplicação destes materiais em catálise, especialmente os óxidos de nióbio, como fase ativa ou suporte. A importância desses materiais nas pesquisas em catálise heterogênea se deu após a publicação de trabalhos em que se demonstrou que quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a catalisadores tradicionais, conseguia-se um aumento considerável da atividade catalítica, seletividade e/ou estabilidade química dos mesmos (LOPES *et al.*, 2015). No entanto, poucos estudos avaliam as potencialidades do uso do nióbio em processos fotocatalíticos, especialmente como dopante do  $\text{TiO}_2$ , sendo relevantes pesquisas nesta área.

## OBJETIVO GERAL

Neste trabalho, tem-se por objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores a base de titânia e nióbia por diferentes metodologias e investigar os seus desempenhos na fotodegradação de corantes têxteis.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalisadores contendo 1% em massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em  $\text{TiO}_2$ , por metodologias distintas de síntese, duas delas originais, para possível uso destes materiais como fotocatalisadores;
- Avaliar o desempenho destes sólidos em processos de adsorção e fotocatalítico visando a descoloração de corantes têxteis presentes em solução aquosa, tendo como referência o catalisador comercial  $\text{TiO}_2$  P25;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados de modo a se obter informações sobre suas estruturas cristalinas, características texturais, seus grupos funcionais e valor de *band gap*. Para isso, as técnicas de DRX, análise textural, FTIR e DRS serão utilizadas.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será feita uma descrição sobre as características dos efluentes têxteis que os tornam difíceis de degradação por tratamentos convencionais, sendo mostradas as vantagens do uso dos processos fotocatalíticos para este tipo de efluente. Serão apresentadas informações sobre os materiais precursores utilizados no presente estudo (óxidos de titânio e de nióbio) e, também, sobre as principais metodologias empregadas na síntese de fotocatalisadores. Finalizando, serão mostrados alguns estudos da literatura que utilizam  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para ilustrar a aplicabilidade desses óxidos em fotocatalise.

### 1.1 A Indústria Têxtil

Dentre todos os setores industriais do mundo, o setor têxtil e de confecção pode ser considerado como sendo um dos mais tradicionais e complexos. As indústrias deste setor estão espalhadas por todo o planeta, podendo ser encontradas tanto em países desenvolvidos economicamente quanto nos de menor desenvolvimento. Sua cadeia produtiva é longa e se inicia na produção de fibras e filamentos, passando pela fiação, tecelagem, malharia, acabamento e confecção (CNI, 2017).

A indústria têxtil tem quase 200 anos de existência no Brasil e é o segundo maior empregador na área industrial de transformação, além do segundo maior gerador do primeiro emprego. Ao todo, são 29 mil empresas formais em todo o país, que representam 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da indústria de transformação. Em termos globais, o Brasil é o quarto maior produtor de malhas do mundo (ABIT, 2017).

Somente 60% a 65% de toda a produção têxtil fabricada no país são destinados à confecção de roupas. Os demais 35% a 40% são destinados a outras demandas, como por exemplo na fabricação de produtos como artigos de cama, mesa e banho e calçados ou até mesmo enviados para outras indústrias que utilizam materiais têxteis em seus processos e produtos tais como o setor automobilístico e agrário (CNI, 2017).

A indústria têxtil ganha destaque não só pela sua importância econômica, mas também pelo seu potencial poluidor. As etapas do processo produtivo têxtil são geradoras de grandes volumes de efluentes ricos em aditivos químicos como sais, quelantes, tensoativos, fixadores e corantes utilizados na etapa de tingimento.

A principal característica desses efluentes ricos em corantes de origens e naturezas diferenciadas é a presença de coloração forte, sendo que esta cor é resultante da incompleta fixação dos corantes durante o tingimento dos tecidos (GOIS *et al.*, 2016).

## 1.2 Corantes

Um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis é o processo de tingimento, que promove a fixação do corante à fibra através de reações químicas. Algumas características básicas do produto são exigidas por parte do consumidor, como: padronagem, beleza da cor, elevado grau de fixação em relação à luz, resistência à lavagem e à transpiração (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A utilização de corantes cresceu nos últimos séculos devido a um mercado consumidor mais exigente (OLIVEIRA; SZEZERBOWSKI, 2009). Características como alta afinidade, uniformidade na coloração e resistência ao desbotamento são as principais características requeridas nos corantes para que estes sejam utilizados no tingimento das fibras têxteis. Além disso, também devem apresentar-se economicamente viáveis (WESENBERG; KYRIAKIDES; AGATHOS, 2003).

Em virtude dessa demanda, inúmeros compostos químicos coloridos têm sido investigados e sintetizados nos últimos anos. Aproximadamente 10.000 corantes sintéticos são utilizados extensivamente como insumos industriais (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010). A maior parte dos corantes fabricados é consumida pela própria indústria têxtil, mas outras indústrias também os utilizam, tais como: de couro, papel, alimentos, cosméticos, tintas e plásticos.

A molécula do corante utilizada no tingimento da fibra têxtil é constituída basicamente por duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (KUNZ *et al.*, 2002).

O grupo funcional cromóforo é o que confere coloração ao composto, sendo responsável pela maior parte insaturada da molécula. São normalmente anéis aromáticos, possuindo sistema conjugado de ligações simples e duplas alternadas, sendo algumas das configurações mais comuns:  $>C=C<$ ,  $>C=N-$ ,  $>C=O$  e  $-N=N-$ .

Os responsáveis pela fixação dos corantes à fibra são conhecidos como auxocromos e apresentam grupos doadores e receptores de elétrons (CEGARRA; PUENTE; VALLDEPERAS, 1981). Alguns exemplos de auxocromos típicos são os grupos:  $-CO$ ,  $-NO_2$ ,  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-NCH_3$ .

A classificação dos corantes é realizada ou de acordo com sua estrutura química ou pelo método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na classificação segundo sua estrutura química, o aspecto mais relevante é o grupo cromóforo presente na molécula do corante.

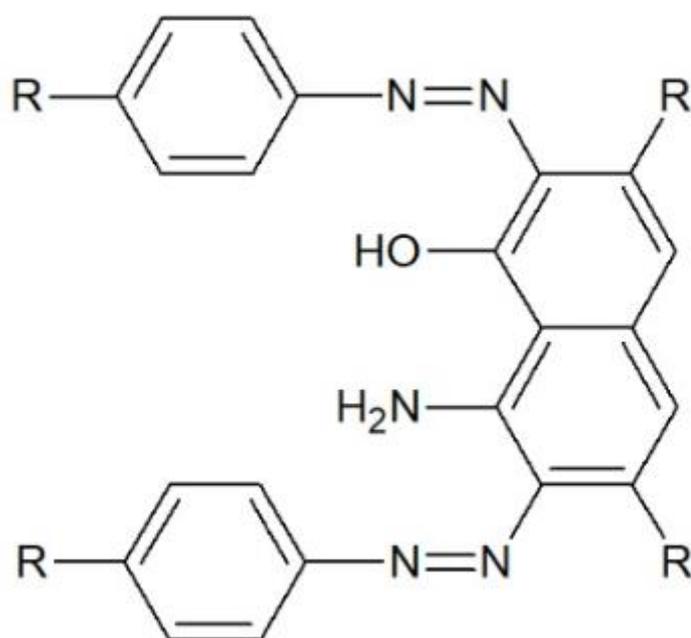
Existem vários grupos cromóforos utilizados, atualmente, na síntese de corantes, no entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes. Estes materiais contêm um ou mais grupamentos  $-N=N-$  em sua estrutura e representam cerca de 60% dos corantes utilizados, atualmente, no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis.

A Figura 1 ilustra a estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante típico. Nesta estrutura, o R representa uma cadeia carbônica ou simplesmente um hidrogênio.

No que diz respeito à classificação segundo sua fixação, os corantes são subdivididos em várias classes, como por exemplo: ácido, direto, básico, de enxofre e reativos (KUNZ *et al.*, 2002).

Esta classificação atribuída aos corantes, de acordo com o modo pelo qual eles são fixados à fibra, segue o padrão adotado pelo *Colour Index* (CI), publicado pela *The Society of Dyers and Colourists* em conjunto com a *Association of Textile Chemists and Colorists*. Um registro detalhado dos corantes disponíveis no mercado é apresentado em cada referência do *Colour Index*. Nele é possível encontrar o nome de cada produto, seu fabricante, a forma física, os principais usos e os comentários fornecidos pelo fabricante para orientar os clientes em potencial.

Figura 1 - Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante



Fonte: KUNZ *et al.*, 2002.

Dentre os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação, destaca-se o grupo dos corantes reativos, devido à sua ampla utilização em nível mundial (KUNZ *et al.*, 2002). Estes corantes têm um percentual de fixação nas fibras na faixa de 60 – 90% (SINDITÊXTIL, 2009).

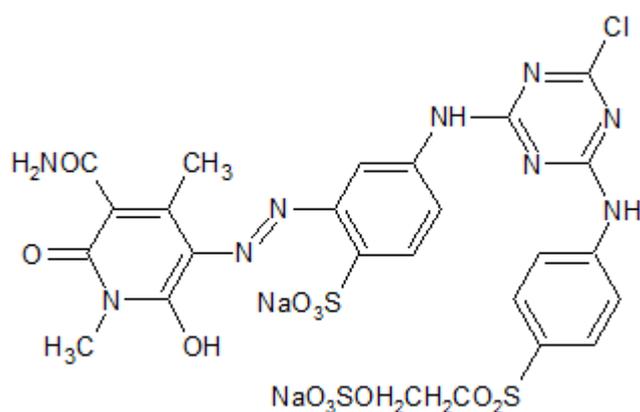
Os corantes reativos mais utilizados contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos auxocromos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

A indústria têxtil utiliza amplamente essa classe de corantes, devido à sua estabilidade durante o processo de lavagem e por apresentarem procedimentos simples de tingimento. São a principal classe de corantes utilizada para tingir celulose e algodão (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006). Além disso, apresentam uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade (GUARATINI; ZANONI, 2000).

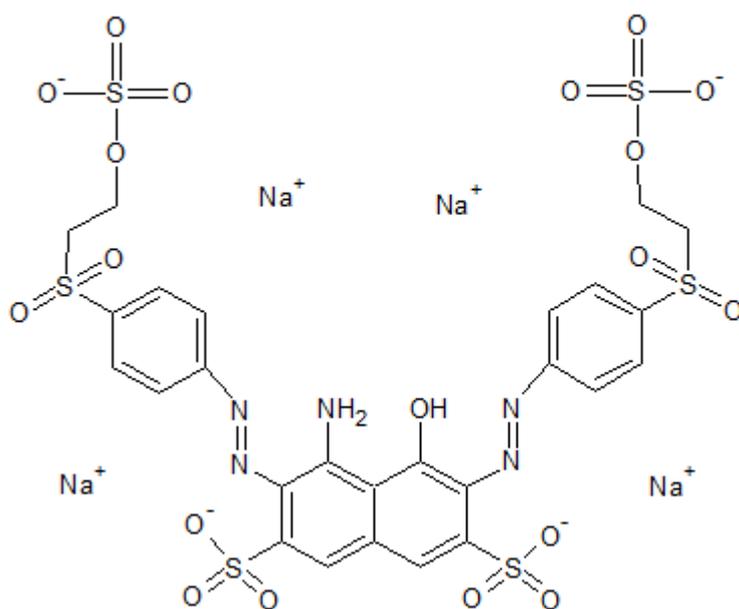
Foram escolhidos dois corantes reativos para uso neste trabalho, são eles: Amarelo Reactron 4GL (Cl: *Reactive Yellow 160*) e Marinho Intracron VS-B Ultra (Cl:

*Reactive Black 5*), este último é também conhecido como preto reativo. Suas estruturas são apresentadas na Figura 2 e ambos apresentam enxofre e nitrogênio em suas estruturas, além de anéis benzênicos, mas o corante amarelo tem também cloro e nitrogênio como heteroátomo em anéis cíclicos.

Figura 2 – Estrutura química dos corantes: (a) Amarelo Reactron 4GL e (b) Marinho Intracron VS-B Ultra



(a)



(b)

Fonte: CAS: 129898-77-7 e 17095-24-8, respectivamente.

Por serem altamente solúveis em água e apresentarem baixos níveis de fixação nas fibras, boa parte dos corantes reativos é perdida no banho de tingimento (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006). Por esta razão, os processos de tingimento que são realizados por meio do uso deste tipo de corante geram resíduos com elevada concentração destas substâncias.

### 1.3 Processos oxidativos avançados (POA)

O processo produtivo têxtil gera um grande volume de efluente contendo corantes e aditivos químicos de difícil degradação, que dependem, evidentemente, da natureza destas substâncias.

A necessidade de melhoria da qualidade do tratamento de efluentes contendo corantes tem estimulado o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e baratas (ZAZO *et al.*, 2006). Dentre essas tecnologias, os processos oxidativos avançados (POA) têm despontado como alternativa e/ou complemento às técnicas convencionalmente utilizadas para remoção de cor (THIAM *et al.*, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados são representados por reações químicas de degradação promovidas por agentes altamente oxidantes, como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) (STEFAN, 2018). Os POA são capazes de destruir as moléculas orgânicas poluentes ao invés de simplesmente removê-las para outra fase, podendo promover a eliminação (chamada de mineralização) de componentes tóxicos e danosos, gerando, assim, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água e ânions inorgânicos (POULOPOULOS; ARVANITAKIS; PHILIPPOPOULOS, 2006; KUŠIĆ; BOZIĆ; KOPRIVANAC, 2007).

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) está incluso no grupo dos agentes oxidantes mais habitualmente utilizados. Ele constitui a fonte mais comum de radicais hidroxila, seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Extremamente reativos e fortes agentes oxidantes, os radicais hidroxila ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ) são capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação (GOGATE; PANDIT,

2004), podendo, no entanto, em alguns casos, originar intermediários ou subprodutos mais tóxicos do que os compostos originais.

A Tabela 1 apresenta os potenciais padrão de redução dos agentes oxidantes mais utilizados neste tipo de processo. Observa-se elevados valores de potencial de redução, principalmente para o radical hidroxila, por isto ele é muito investigado como agente oxidante.

Tabela 1 – Potenciais padrão de redução de alguns agentes oxidantes

Oxidante	Potencial de Redução (eV)
Radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )	2,80
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,77
Radical Peridróxi ( $\text{RHO}_2\cdot$ )	1,70
Íon Permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ )	1,67
Dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,50
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Oxigênio ( $\text{O}_2$ )	1,23

Fonte: DEZOTTI *et al.*, 2008.

Dentre as várias alternativas para a produção de radical hidroxila, destacam-se os seguintes processos: Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), de ozonização ( $\text{O}_3$ ), com radiação UV, com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a fotocatalise heterogênea usando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  como óxidos ativos (DANESHVAR; BEHNAJADY; ASGHAR, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Na Tabela 2, são apresentados alguns processos oxidativos avançados mais utilizados no tratamento de efluentes das indústrias têxteis, sendo possível verificar se envolvem o uso de radiação (fotoquímico) e os tipos de catalisadores com alguns exemplos.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em homogêneo ou heterogêneo, baseado no tipo de catalisador que é utilizado. Os sistemas heterogêneos utilizam catalisadores sólidos, enquanto nos sistemas homogêneos o catalisador integra a mesma fase fluida em que se encontra a matéria orgânica a ser tratada (SIRÉS *et al.*, 2014).

Tabela 2 – Classificação dos POA

Classificação	Homogêneo	Heterogêneo
Fotoquímico	O <sub>3</sub> /UV	Fotocatálise heterogênea (fotocatalisador/UV)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /UV	
	Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)	
Não fotoquímico	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /catalisador
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	

Fonte: SILVA, 2016.

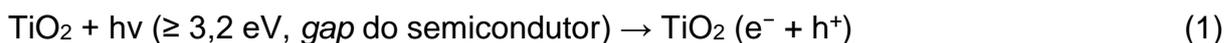
A radiação ultravioleta (UV) proveniente de uma fonte artificial é a mais comumente utilizada nos POA, como pode ser constatado a partir dos dados da Tabela 2. Visando à redução dos custos operacionais, estudos têm substituído a radiação ultravioleta pela radiação visível ou solar. Neste trabalho, todos os ensaios de fotocatálise serão realizados na presença de radiação visível.

A decomposição da água em suspensão de TiO<sub>2</sub> irradiado em uma célula fotoeletroquímica foi descrita por Fujishima e Honda em 1972 (FUJISHIMA; HONDA, 1972), sendo considerado o trabalho pioneiro na área de fotocatálise heterogênea. Desde então, muitas pesquisas vêm sendo realizadas de modo a compreender melhor os processos fotocatalíticos. A fotocatálise heterogênea tem atraído a atenção para a sua aplicabilidade no tratamento de efluentes devido a sua elevada eficiência, que permite a mineralização de inúmeras espécies químicas, inclusive os corantes presentes nos efluentes das indústrias têxteis.

#### 1.4 Fotocatálise heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve um semicondutor que, devido à sua estrutura eletrônica, atua como fotocatalisador quando ativado por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *band gap* (BELTRAME, 2006).

Quando o semicondutor é exposto a uma radiação de energia igual ou superior à diferença de energia entre a BC e a BV, ele é promovido a um estado eletronicamente excitado, no qual são gerados elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência (geração de pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ )). As equações de (1) a (6) descrevem esse processo tendo o  $TiO_2$  como semicondutor:



sendo,  $h\nu$  a energia da radiação incidente.

Fonte: SERPONE, 1995.

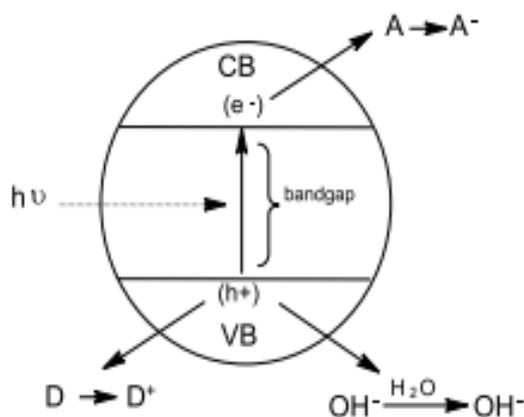
Os elétrons da banda de condução e as lacunas da banda de valência podem se recombinar e dissipar a energia em forma de calor, podem ficar presos nos estados metaestáveis de superfície ou até mesmo reagir com doadores de elétrons e receptores de elétrons adsorvidos na superfície ou no interior da dupla camada elétrica das partículas carregadas que circundam os semicondutores (GALINDO; JACQUES; KALT, 2000). As lacunas fotogeradas podem oxidar a molécula orgânica formando íons  $R^+$  ou oxidar a água ou íons hidróxido adsorvidos na superfície do semicondutor para produzir os radicais hidroxila. Na banda de condução, os elétrons que estão na superfície do catalisador podem reduzir o oxigênio molecular ( $O_2$ ) ao ânion superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), que é uma espécie bastante reativa (SCHIAVELLO, 1988; SERPONE; PELLIZZETTI, 1989; OLLIS; AL-EKABI, 1993).

O mecanismo de degradação das moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador, até sua completa mineralização, não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas do oxigênio ( $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2^{\cdot}$ , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados. Nos semicondutores, as espécies oxidantes são as responsáveis pela fotodecomposição de substratos orgânicos, tais como os corantes. As características oxidantes do radical hidroxila gerado por reação da lacuna e o caráter fortemente

oxidante da própria lacuna fazem com que moléculas de corante possam ser oxidadas até completa mineralização (KUNZ *et al.*, 2002).

Deve ser notado que a oxidação fotossensibilizada pode ocorrer, a qual se constitui na excitação do corante pela radiação e sua subsequente interação com o semiconductor. É possível que os mecanismos de foto-oxidação e fotossensibilização possam vir a ocorrer de forma simultânea quando se utiliza luz solar ou uma fonte de luz artificial. Desta forma, a distinção entre o efeito do mecanismo de oxidação fotocatalítica e o de oxidação fotossensibilizada fica dificultada (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). A Figura 3 apresenta uma representação esquemática da fotocatalise heterogênea. Por meio desta figura fica mais fácil identificar que a diferença de energia entre a banda de valência e a de condução é a *band gap*, sendo importante saber que cada material semiconductor tem um valor de *band gap* característico, dependendo de sua natureza. As espécies aceptora e doadora formadas no processo fotocatalítico também estão ilustradas na representação.

Figura 3 – Representação esquemática da fotocatalise heterogênea



Legenda: A - espécie aceptora; D - espécie doadora; CB – banda de condução; VB – banda de valência;  $e^-$  - elétron;  $h\nu$  – energia da radiação incidente;  $h^+$  – lacuna e  $OH^-$  - radical hidroxila.

Fonte: KUNZ *et al.*, 2002.

A escolha do catalisador é de fundamental importância para a reação fotocatalítica. Para garantir uma melhor eficiência no processo, deve-se levar em consideração seu custo e suas propriedades (ALMEIDA, 2017).

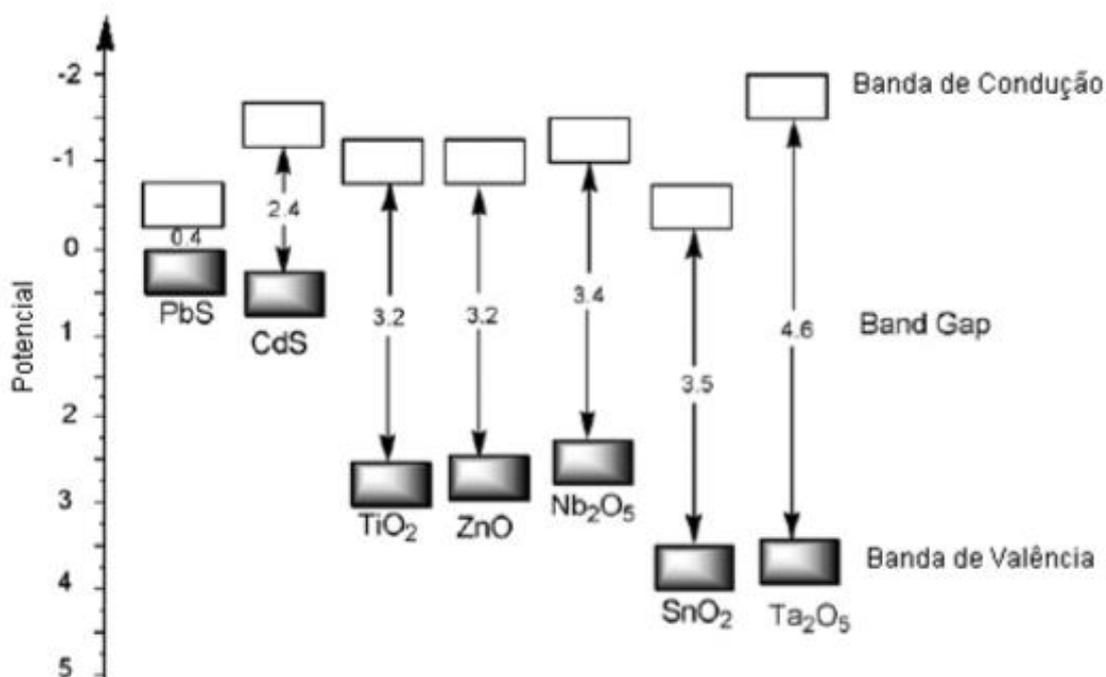
Existem muitos semicondutores que, devido à sua estrutura eletrônica podem atuar em processos de oxidação e redução mediados pela luz. Os mais utilizados são

os óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e os sulfetos  $\text{CdS}$  e  $\text{ZnS}$ . No entanto, nem sempre a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade se dá de forma satisfatória.

O semicondutor  $\text{CdS}$ , por exemplo, sofre fotocorrosão quando irradiado, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. O dióxido de titânio, dentre os semicondutores, é o mais amplamente estudado por ser fotoestável, não tóxico e estável quimicamente em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Na Figura 4, é possível observar a posição das bandas de valência e de condução e valores de *band gap* de alguns semicondutores.

Figura 4 - Posição das bandas de valência e de condução e valores de *band gap* (em eV) de alguns semicondutores)



Fonte: PRADO *et al.*, 2008.

Os valores de *band gap* do  $\text{TiO}_2$ , do  $\text{ZnO}$  e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são bastante próximos, como é possível observar na Figura 4 (3,2 eV, 3,2 eV e 3,4 eV, respectivamente), o que indica a possibilidade da utilização do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na fotodegradação de compostos orgânicos.

## 1.5 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalisador

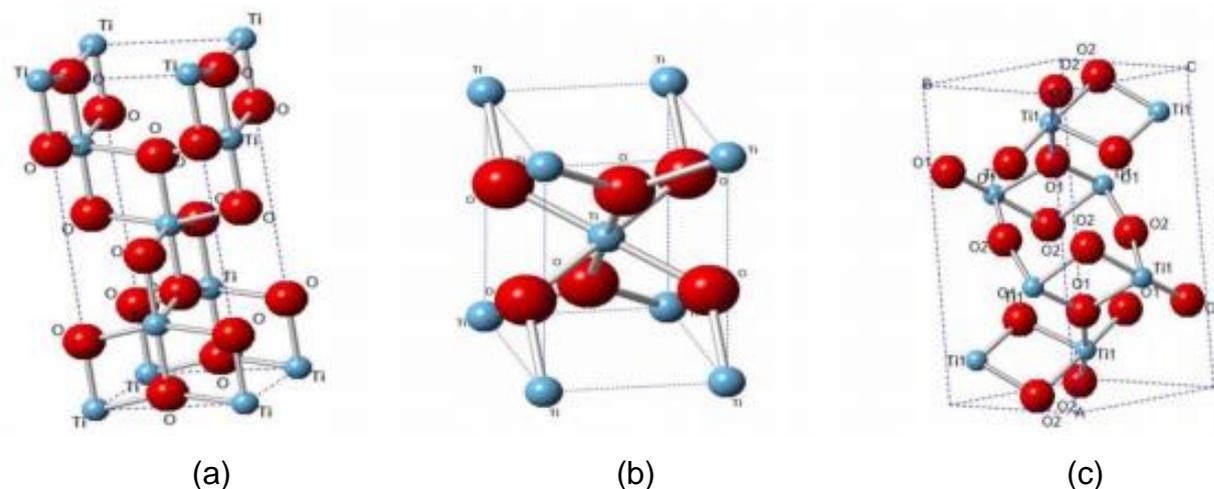
A fotocatalise heterogênea, empregando o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalisador, vem sendo bastante utilizada envolvendo o uso de um sólido e, portanto, caracterizando uma catálise heterogênea em muitos sistemas, o que possibilita a reutilização do catalisador. Por poder operar em uma ampla faixa de pH, ser benigno no aspecto ambiental, disponível de forma abundante, biocompatível, estável e de baixo custo, além de ser um óxido metálico largamente conhecido por sua eficiência na degradação de um enorme espectro de contaminantes, seu uso torna-se particularmente atraente (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018).

O TiO<sub>2</sub> é o fotocatalisador frequentemente reportado como sendo o mais ativo dentre os semicondutores, em uma larga faixa de reações, e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Alguns fatores influenciam na atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> e no seu mecanismo de reação, são eles: estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Dependendo das condições de síntese do dióxido de titânio, três fases cristalinas são mais comumente reportadas, caracterizando três formas alotrópicas, que são: anatase, rutilo e brookita, sendo as duas primeiras as mais comuns (ZIOILLI; JARDIM, 1998; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A Figura 5 ilustra as principais estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>, nestas três formas alotrópicas mais comuns.

Argumenta-se que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos. Uma possível explicação para isso seria a baixa capacidade de adsorção de O<sub>2</sub> em sua superfície. Outros pesquisadores acreditam que seja apenas uma atividade seletiva junto a certos substratos. Como a razão ainda não está totalmente esclarecida, a forma anatase é normalmente a mais utilizada quando se trata do uso fotocatalítico do TiO<sub>2</sub> (ZIOILLI; JARDIM, 1998; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 5 – Principais estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>: (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita



Legenda: círculos vermelhos: átomos de O; círculos azuis: átomos de Ti.

Fonte: SANTOS, 2017.

O TiO<sub>2</sub> fabricado pela Degussa (atual Evonik), TiO<sub>2</sub> P25®, com 80% anatase e 20% rutilo (Evonik Industries Technical Information 1243), é o mais comumente utilizado por ser um material comercial, com propriedades bem definidas e controladas e, principalmente, por apresentar alta fotoatividade.

A recombinação elétron/lacuna pode ser o principal limitante neste tipo de processo, mesmo o TiO<sub>2</sub> sendo considerado o semiconductor mais fotoativo. A incorporação de metais à sua estrutura cristalina e à sua superfície são algumas das possíveis tentativas que têm sido estudadas com intuito de minimizar tal efeito de recombinação (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

O dióxido de titânio na forma de brookita, por sua vez, é o menos estudado das três fases alotrópicas deste óxido, por ser difícil de ser sintetizado na forma isolada, sendo normalmente um subproduto da síntese do rutilo ou da anatase. Contudo, estudos indicam que esta fase é bastante promissora, por apresentar alta atividade fotocatalítica, atribuída sobretudo ao seu valor de *band gap*, morfologia e outras propriedades físico-químicas (KANDIEL *et al.*, 2010).

## 1.6 Pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

O Brasil detém as maiores reservas mundiais exploráveis de nióbio (98%), sendo da ordem de mais de 840.000.000 toneladas. É o maior produtor com mais de 90% do volume comercializado no planeta. De acordo com o relatório anual de atividades do IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração), no ano de 2016, a pauta dos bens minerais exportados pelo Brasil atingiu um volume de 394 milhões de toneladas, representando um total de US\$ 21,6 bilhões. Dentre os principais produtos exportados nesse ano, estava a liga metálica ferro-nióbio com 6% das exportações (IBRAM, 2017).

No Brasil, há apenas duas empresas que extraem o minério, o beneficiam e elaboram os produtos finais de nióbio: a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e a Mineração Catalão de Goiás Ltda, controlada pelo grupo Anglo American Brasil, de capital britânico. Em 2008, a CBMM produziu 91,44% do total nacional da liga ferro-nióbio e 100% da produção de óxido de nióbio.

Em catálise, tem sido crescente o interesse na aplicação de materiais contendo nióbio, especialmente os óxidos de nióbio, como fase ativa ou suporte. A importância desses materiais nas pesquisas em catálise heterogênea se deu após a publicação de trabalhos nos quais ficou evidente que quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a catalisadores tradicionais, conseguia-se um aumento considerável na atividade catalítica, seletividade e estabilidade química dos mesmos (LOPES *et al.*, 2015).

Como um elemento de transição do grupo 5, o nióbio forma compostos com o oxigênio, e esses óxidos existem principalmente na forma estequiométrica como NbO, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O pentóxido é bem conhecido e estudado por apresentar propriedades semicondutoras com valores de *band gap* na faixa de 3,2 eV a 4,0 eV, sendo 3,4 eV a energia mais comumente encontrada. Isso faz com que suas aplicações variem desde sensores de gás, catalisadores até fotoeletrodos (AEGERTER, 2001).

O pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é o óxido mais estável do nióbio e se apresenta na forma de um sólido branco, insolúvel em água e inerte (NOWAK; ZIOLEK, 1999). É considerado um semicondutor do tipo “n” e tem seu *band gap* variando de 3,2 a 4,0

eV. Possui características anfotéricas e sítios ácidos de Brønsted e Lewis com elevada acidez (acidez de Hammett,  $H_0 = -5,6$ ). Pode ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes (LOPES *et al.*, 2015).

Os estudos da utilização do óxido de nióbio tomaram grandes proporções no Brasil devido à abundância de nióbio no país e devido ao grande potencial de aplicação deste material como catalisador e como suporte catalítico (SANTOS, 2012). Vários estudos têm sido feitos empregando-o como catalisador em diferentes reações como, por exemplo, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação. Este óxido também pode apresentar absorção de energia na região do ultravioleta (LOPES *et al.*, 2015).

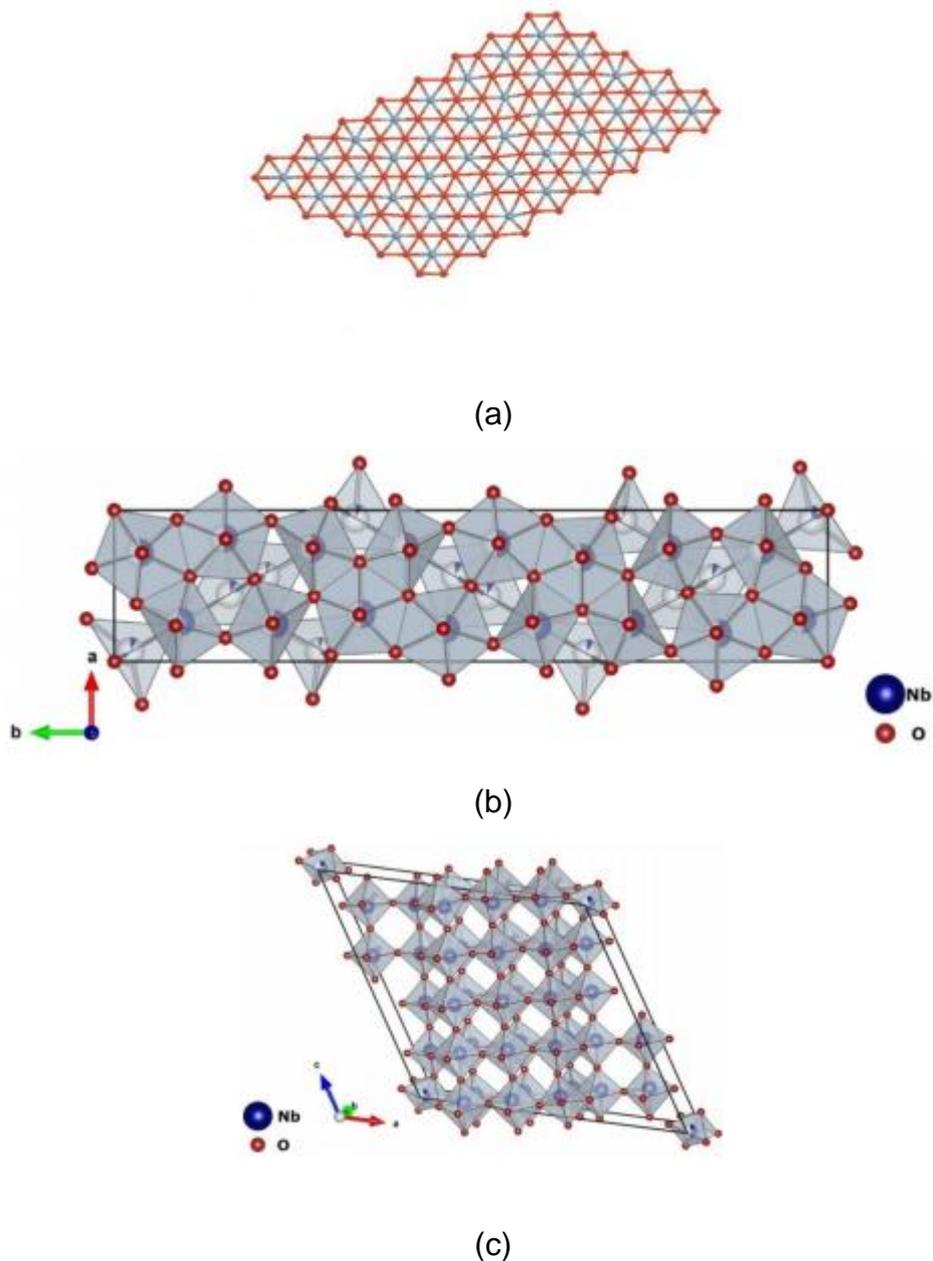
Especialmente em fotocatalise heterogênea, os óxidos de nióbio apresentam grande potencial, tanto utilizados como fotocatalisadores quanto quando adicionados como promotores a outros catalisadores (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Como fotocatalisador, o  $Nb_2O_5$  possui excelente estabilidade e uma boa resistência à corrosão tanto em meio ácido quanto em meio básico (AVELLANEDA; AEGERTER; PAWLICKA, 1998). Além disso, suas características texturais são bastante semelhantes às do  $TiO_2$ , uma vez que ambos são pouco porosos e apresentam valores de área específica correspondentes. A semelhança na textura destes dois óxidos possibilita uma comparação de suas atividades fotocatalíticas (SANTANA; MACHADO, 2006). Quando adicionado a outros catalisadores, como por exemplo ao cério, o pentóxido de nióbio promove um aumento da atividade e da seletividade, além de prolongar a vida útil do catalisador (BOLZON; PRADO, 2011).

O pentóxido de nióbio existe em muitas formas polimórficas, TT- $Nb_2O_5$  (pseudo-hexagonal), T- $Nb_2O_5$  (ortorrômbica) e H- $Nb_2O_5$  (monoclínica) são as fases mais comuns. A estrutura mais estável termodinamicamente é a H-fase, enquanto a T-fase é a menos estável. Para modificar a fase T em H basta apenas um tratamento térmico.

O ácido nióbico amorfo se cristaliza com o tratamento térmico, adquirindo configuração hexagonal (REZENDE *et al.*, 2012), e então pode ser convertido em TT- $Nb_2O_5$  quando tratado em temperaturas por volta de 500 °C (LOPES, 2003). Quando aquecida a temperatura mais elevada, em torno de 700 a 800 °C, a fase TT- $Nb_2O_5$  transforma-se em T- $Nb_2O_5$ , que é ortorrômbica. Já a fase H- $Nb_2O_5$  surge ao se aquecer quaisquer das outras formas em temperaturas próximas a 1100 °C (ZHAO *et al.*, 2012; LOPES, 2003; WANG *et al.*, 2001). Essas transições polimórficas

acontecem lentamente e em temperaturas que ainda não são bem definidas, sendo irreversíveis (LOPES, 2003). A Figura 6 apresenta as unidades celulares das estruturas pseudo-hexagonais do  $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ .

Figura 6 - Unidades celulares das estruturas do pentóxido de nióbio: (a)  $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ , (b)  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  e (c)  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente



Legenda: pontos azuis: nióbio; pontos vermelhos: oxigênio.

Fonte: ZHAO *et al.*, 2012; ROMERO, 2017.

Na unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cada átomo de Nb fica no centro de quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio (ZHAO *et al.*, 2012; PAULIS *et al.*, 1999). Já a estrutura do T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é constituída por uma célula unitária ortorrômbica na qual cada átomo de Nb é cercado por seis ou sete átomos de oxigênio, formando um octaedro distorcido ou uma bipirâmide pentagonal (ZHAO *et al.*, 2012; PAULIS *et al.*, 1999). A estrutura monoclinica do H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contém blocos 3x4 e 3x5 constituídos por octaedros de NbO<sub>6</sub> (ZHAO *et al.*, 2012; PAULIS *et al.*, 1999; LOPES, 2003).

As propriedades texturais, a acidez e a estrutura cristalina dos óxidos de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) formados a partir de diferentes metodologias são influenciadas pelo material precursor, pela presença de impurezas e pelo método de preparação ao qual são submetidos (PAULIS *et al.*, 1999; LOPES, 2003). Aumentando-se a temperatura, consegue-se uma diminuição na acidez do pentóxido de nióbio e uma queda significativa de sua área específica devido à desidratação a partir do ácido nióbico e da sinterização (ZHAO *et al.*, 2012; FLORENTINO *et al.*, 1992). A caracterização do material obtido se faz necessária, tendo em vista as diferentes estruturas possíveis por conta destas variáveis e, sobretudo, das diferentes temperaturas de calcinação. Com a estrutura definida, consegue-se prever ou relacionar sua atividade fotocatalítica nas reações em relação às suas propriedades (BOLZON; PRADO, 2011).

## 1.7 Metodologias de síntese de semicondutores

Fatores como fase cristalina, tamanho e morfologia são determinantes para que um material semicondutor possua eficiência em uma determinada aplicação. Esforços têm sido feitos visando o desenvolvimento de métodos de síntese que viabilizem a obtenção de partículas com esses fatores já pré-definidos (MOURÃO *et al.*, 2009).

Propriedades tais como elevada área específica, morfologia controlada, fase cristalina, natureza e quantidade de grupos superficiais são algumas das propriedades requeridas quando se trata da aplicação mais especificamente em fotocatalise heterogênea. Essas propriedades podem ser controladas quando metodologias adequadas de síntese são aplicadas (LOPES *et al.*, 2015). A seguir, são descritas as

principais metodologias de síntese de semicondutores e a aplicação na obtenção de compostos contendo nióbio, mais especificamente do óxido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 1.7.1 Método Sol-Gel

Utiliza-se a terminologia sol-gel para descrever os mais variados métodos de síntese de materiais, nos quais uma fase sólida dispersa em um líquido (“gel”) é formada por meio da gelificação de uma suspensão coloidal (“sol”) (LOPES *et al.*, 2015). Essa denominação está frequentemente relacionada a um método de síntese denominado de hidrolítico, pois a reação de um precursor anidro se dá em meio aquoso (MOURÃO *et al.*, 2009).

Essa rota vem sendo utilizada principalmente na produção de óxidos simples e mistos, devido à simplicidade de sua metodologia, quando não se utiliza altas pressões. Baixas temperaturas requeridas, versatilidade, aplicabilidade e homogeneidade química são características desse processo, que possibilita que o óxido final apresente composição homogênea e elevada pureza. É necessário que se tenha soluções contendo os precursores do óxido para a formação de um gel homogêneo, mesmo que contenha mais de um metal (BRINKER; SCHERER, 1990; SEGAL, 1989).

A síntese sol-gel se dá, resumidamente, em quatro etapas, são elas: hidrólise dos precursores (alcóxidos metálicos, sais inorgânicos ou polímeros orgânicos); formação de sol coloidal por meio da policondensação; transição sol-gel que congela a rede tridimensional do gel e, finalmente, a remoção do solvente, secagem ou tratamento térmico para formação de fases cristalinas (GUO *et al.*, 2016). A etapa de cristalização dos óxidos formados pode ser feita termicamente por calcinação ou por tratamento hidrotérmico seguido de secagem (MOURÃO *et al.*, 2009). A calcinação possibilita a remoção de resíduos de síntese, estabiliza o gel, aumenta a densidade do sólido e pode cristalizá-lo (LOPES *et al.*, 2015).

Dependendo das condições de preparo, duas formas distintas de gel podem surgir. Pode haver a formação de um gel contínuo, com quantidade considerável de solvente aprisionado na sua rede, quando a policondensação ocorre formando uma

rede polimérica única. Quando a solução coloidal é formada por micelas que não coagulam devido às forças de repulsão criadas pelas diferenças de cargas entre a superfície da micela e a solução ao redor delas, haverá somente a formação de flocos de gel. Estes flocos normalmente são mais densos que o gel e apresentam a mesma forma inicial das micelas, o que pode acarretar a formação de uma estrutura tridimensional específica (CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

A taxa de formação do gel depende da concentração de micelas, da temperatura, da força iônica da solução e, principalmente, do pH. Os principais fatores são as taxas relativas de hidrólise e condensação, devido ao seu impacto nas propriedades do produto final. Em contrapartida, o processo pode apresentar algumas dificuldades por conta da escassez de precursores à base de alcóxido, que são as substâncias utilizadas com mais frequência e que apresentam alto custo. Além disso, trata-se de processo delicado e demorado (CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003; FIHRI *et al.*, 2017).

O método sol-gel se apresenta como uma alternativa importante para aumentar a dispersão quando se parte de uma mistura homogênea dos precursores líquidos, em comparação com outros métodos de obtenção de óxidos mistos. Ele tem sido amplamente empregado na síntese de materiais micro e mesoporosos, óxidos mistos, hidróxidos lamelares, entre outros, devido à possibilidade de obtenção de sólidos de alta área específica com composições homogêneas e porosidade controlada, que são características desejáveis em catalisadores sólidos (RODELLA *et al.*, 2002; CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

### **1.7.2 Método de co-precipitação**

O termo co-precipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores que ocorre em sistemas complexos, onde a solução contendo a mistura de cátions é tratada utilizando um agente precipitante, para que os cátions de interesse sejam precipitados simultaneamente. Esse método pode ser utilizado para a síntese de suportes, de catalisadores mássicos ou de catalisadores suportados (YAMAGATA, 2004; MAYRINCK *et al.*, 2014; PEREGO; VILLA, 1997).

Na precipitação, o método mais comum para a síntese de nanopartículas é através de reações químicas como redução química, fotorredução, oxidação e hidrólise. As reações de precipitação para a síntese de óxidos inorgânicos podem ser via precipitação direta do óxido ou via precipitação do precursor, normalmente o hidróxido do metal. Desta forma, uma etapa de tratamento térmico, seja por secagem ou calcinação, se fará necessária para que haja a decomposição e formação do óxido (MAYRINCK *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2015).

Supersaturação, nucleação e aglomeração são as três etapas que resumem, basicamente, o processo de precipitação. A condição de supersaturação pode ser atingida por mudanças físicas (como, por exemplo, alteração na temperatura e evaporação do solvente) ou químicas (como a adição de ácidos, bases ou agentes complexantes). Como na região acima da curva de solubilidade o sistema é instável, a precipitação passa a ocorrer a partir de qualquer pequena perturbação (PEREGO; VILLA, 1997; CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

Na nucleação, são formadas pequenas partículas elementares, estáveis nas condições do meio reacional. A nucleação pode ocorrer de forma espontânea ou pode ser estimulada pela adição de alguma partícula sólida externa, proporcionando, assim, uma aceleração nas taxas de nucleação. Em seguida, ocorre o crescimento ou aglomeração dessas partículas para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente. O crescimento depende da temperatura, do pH, da concentração e do tempo de envelhecimento (PEREGO; VILLA, 1997).

A modificação de parâmetros relacionados com a solubilidade, condições de tempo de reação, agitação e velocidade de adição dos reagentes, concentração e temperatura da síntese podem induzir a precipitação (MAYRINCK *et al.*, 2014).

O precipitado formado será apenas um precursor do catalisador que irá adquirir suas características finais após algumas etapas de refinamento. Estes poderão ser cristalinos ou amorfos dependendo da velocidade da supersaturação. Quando a supersaturação acontece de forma rápida, a taxa de agregação supera a taxa de orientação e aglomerados amorfos são criados. Um elevado grau de cristalinidade é alcançado quando a precipitação lenta se dá sob condições controladas. Com tempo adequado de envelhecimento na solução-mãe, precipitados amorfos podem adquirir certa cristalinidade (CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003; DEBECKER; HULEA; MUTIN, 2013).

Quando a metodologia de co-precipitação é aplicada na síntese de óxidos de nióbio, é possível obter materiais com fases e morfologias controladas como por exemplo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  com elevada área específica, importante propriedade para sistemas heterogêneos (LOPES *et al.*, 2015).

### 1.7.3 Método de impregnação ao ponto úmido

A impregnação é um método utilizado para sintetizar catalisadores suportados depositando-se uma fase ativa em um suporte. Consiste em adicionar uma solução do precursor do metal, ou outra fase que se deseje depositar, geralmente um sal metálico solúvel, que se quer suportar em um outro sólido, o suporte, em quantidade suficiente para se obter um teor desejado de um material sobre outro (LEE; ARIS, 1985). O meio reacional é mantido, na maioria dos casos, por um período não muito longo de tempo. Após isso, se sucedem etapas de secagem e tratamento térmico (MOHAMMAD *et al.*, 2016).

Na impregnação ao ponto úmido, a solução é adicionada ao suporte seco em quantidade equivalente ao volume de poros deste, que é chamado de ponto úmido. Se a solução não for toda adicionada de uma vez, é necessário se proceder uma secagem antes de nova adição de solução. Ao final da adição de todo precursor, o material é submetido a tratamento térmico adequado para decomposição do precursor, em geral uma calcinação, e gera-se o óxido (LEE; ARIS, 1985). A dispersão dependerá não só da concentração da solução precursora, mas também da capacidade das partículas ativas de interagirem com os sítios de adsorção do suporte (CAMPANATTI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

Quando se trata da impregnação com excesso de solvente, o precursor é dissolvido em uma quantidade grande de solvente e colocado em contato com o suporte, formando, muitas vezes, uma suspensão, que é submetida à agitação e, em alguns casos, também sob aquecimento (LEE; ARIS, 1985). O uso de excesso de solvente pode gerar materiais com baixa dispersão, pois quando uma grande quantidade de solvente evapora, arrasta parte do precursor para fora dos poros (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

## 1.8 Catalisadores a base de nióbio e titânio para uso em reações de fotodegradação

Neste item será apresentado um resumo de alguns estudos, realizados nos últimos anos, com materiais a base de nióbio e/ou titânio para uso em reações fotocatalíticas. Serão, também, apresentados trabalhos sobre a dopagem do dióxido de titânio com nióbio e com alguns outros materiais. Estudos sobre a preparação de catalisadores de nióbio por meio de diferentes métodos de síntese serão também abordados.

Gomez e Paez (2015) avaliaram os efeitos das condições de síntese e dos níveis de incorporação de nióbio nas propriedades fotocatalíticas de peneiras moleculares Nb/MCM-41. O pentóxido de nióbio suportado na MCM-41 foi obtido por dois métodos: sol-gel e impregnação ao ponto úmido, variando também, em cada caso, a percentagem de nióbio incorporado (10%, 20% e 30%). A capacidade de fotodegradação sob radiação UV dos sólidos foi estudada usando o azul de metileno. O efeito do método de síntese e da porcentagem de nióbio presente na amostra na ação de fotodegradação dos sólidos foi determinado. O Nb-MCM-41 mesoporoso que produziu a maior resposta de fotodegradação foi o obtido pelo método sol-gel e com 20% de incorporação de nióbio.

Colpini *et al.* (2008) relataram a preparação de catalisadores de  $TiO_2$  pelo método sol-gel a partir de dois diferentes precursores alcóxidos: titânio (IV) tetrabutóxi e isopropóxido de titânio (IV). Os catalisadores foram utilizados na descoloração fotocatalítica, utilizando lâmpada comercial halógena de tungstênio de 300 W (OSRAM R7S), e degradação de soluções aquosas do corante têxtil reativo laranja-122 (C.I.). As soluções do corante tiveram diferentes percentuais de descolorimento, 100% em 40 minutos, quando empregado o catalisador cujo precursor foi o tetrabutóxido de titânio (IV) e 100% em 15 minutos, quando empregado o isopropóxido de titânio (IV). A redução máxima de COT conseguida com o precursor tetrabutóxido de titânio (IV) foi de 65,8%, em contraste com o catalisador cujo precursor foi o isopropóxido de titânio (IV), que apresentou redução máxima de COT de 27,7%. A solução de corante descoloriu mais rapidamente com o isopropóxido de titânio (IV) apesar da maior quantidade de substância orgânica presente na solução.

Ghugal, Umare e Sasikala (2015) sintetizaram catalisadores, via método do poliol, dopando  $\text{TiO}_2$  com múltiplos elementos como Nb, N e S. O método do poliol consiste na redução de um sal inorgânico por um poliol a elevadas temperaturas. O  $\text{TiO}_2$  triplamente dopado (com Nb, N e S) apresentou uma melhor absorção da luz visível e a maior atividade para a fotodegradação em termos de percentual de descoloramento do alaranjado de metila, quando comparado com o  $\text{TiO}_2$  não dopado. As atividades dos catalisadores seguiram a ordem:  $0,6\text{NbNS-TiO}_2 > \text{P25} > 0,6\text{Nb-TiO}_2 > \text{NS-TiO}_2$ . Os autores atribuíram a maior atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  triplamente dopado à redução do *gap* e ao aumento do tempo de vida dos portadores de carga fotogerados.

Saupe *et al.* (2005) avaliaram o comportamento de um material semicondutor de óxido poroso a base de óxido de titânio-nióbio como um fotocatalisador heterogêneo para a degradação de compostos orgânicos em água. A preparação do material foi feita agitando cerca de 6 g de  $\text{HTiNbO}_5$  em 400 mL de água e adicionando uma solução de 40% de hidróxido de tetrabutylamônio em pH 9. As partículas foram precipitadas misturando-se 2,0 mL de uma solução estoque ( $0,0148 \text{ g mL}^{-1}$  pH 9) com 5,0 mL de água, seguida de lavagem com 10 mL de ácido sulfúrico 2 M. A fotodegradação de soluções de um composto teste, o corante verde de bromocresol, foi usada para avaliar a atividade catalítica do material sob irradiação com luz ultravioleta. Os experimentos foram realizados em diferentes valores de pH e as concentrações de corante foram monitoradas ao longo do tempo usando a absorvância do corante. Os testes também foram feitos com  $\text{TiO}_2$  comercial não poroso, Degussa P25, que é considerado uma referência para a eficiência de degradação. Os resultados indicaram que em pH 2,1, a atividade fotocatalítica do óxido de titânio-nióbio poroso foi ligeiramente superior ao  $\text{TiO}_2$  comercial, mas não teve um bom desempenho em pH 3,6 e 7,0.

Adomnitei *et al.* (2015) estudaram o comportamento de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  dopados com Nb (relação  $\text{Ti/Nb} = 11,4$  e relação  $\text{Ti/Nb} = 0,46$ ) como possíveis materiais fotocatalíticos. Os filmes não dopados e dopados com Nb foram obtidos pelo método de *spin coating*, que é um método típico para obtenção de filmes finos, no qual uma suspensão é espalhada sobre um substrato ao girá-lo em alta velocidade. A atividade fotocatalítica dos filmes foi avaliada estudando a descoloração de uma solução aquosa contendo azul de metileno na presença dos filmes irradiados com UV.

A descoloração da solução de azul de metileno foi melhor nos filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com Nb chegando a 88% de descoloração.

Chaleshtori *et al.* (2013) sintetizaram o material poroso HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> para ser utilizado como fotocatalisador na degradação fotocatalítica do corante verde de bromocresol em solução aquosa utilizando luz UV. As atividades catalíticas foram avaliadas em diferentes valores de pH. Observou-se que a degradação fotocatalítica do corante foi mais eficiente em soluções ácidas (pH = 2 e pH = 3,6) chegando a reduções de 95% no valor da concentração final de bromocresol em um tempo de 45 minutos. Os resultados mostraram que o novo óxido poroso possui uma área específica média de 80-115 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (valores para área específica obtidos pelo método BET nas temperaturas de 100 °C, 150 °C e 350 °C) e alta atividade catalítica.

Furukawa *et al.* (2012) observaram um aumento de seletividade para produtos de oxidação parcial na foto-oxidação (lâmpada de mercúrio de alta pressão 500 W, USHIO Denki Co.) de álcool quando utilizaram TiO<sub>2</sub> dopado com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Uma série de catalisadores de TiO<sub>2</sub> dopado com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0-5% em mol) foram preparados e caracterizados. O preparo foi feito por impregnação da amostra de TiO<sub>2</sub> com soluções aquosas de oxalato de nióbio (CBMM), seguida de calcinação a 500 °C por 5 h. Nas oxidações de vários álcoois (1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol e ciclohexanol), os catalisadores dopados exibiram seletividades mais altas que o TiO<sub>2</sub> puro com níveis de conversão equiparáveis. Além disso, apresentaram uma maior atividade fotocatalítica em comparação com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, sem diminuir a seletividade.

Lopes, Paris e Ribeiro (2014) avaliaram a eficiência fotocatalítica das nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o mecanismo de degradação no que diz respeito à degradação dos contaminantes rodamina B e atrazina sob radiações UV e visível. O precursor oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) foi dissolvido em água destilada seguido da adição de peróxido de hidrogênio. As nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram sintetizadas usando tratamento hidrotérmico para sua cristalização. Os resultados mostraram que as nanopartículas podem ser aplicadas como catalisadores em reações fotoativadas. A constante de velocidade de fotodegradação da rodamina B na reação catalisada pelas amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi aproximadamente cinco vezes maior do que a taxa observada na fotólise direta da rodamina B e aproximadamente duas vezes maior que a fotodegradação da rodamina B catalisada por TiO<sub>2</sub>.

Ferraz *et al.* (2017) sintetizaram, caracterizaram e estudaram a atividade de catalisadores Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Hexagonal/TiO<sub>2</sub>-Anatase na remoção do corante azul de

metileno (em solução aquosa) sob luz UV (253,7 nm), luz visível (400-700 nm) e luz visível (400-700 nm) com 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,3% v/v). A influência do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Hexagonal sobre a atividade de TiO<sub>2</sub> comercial (Rutilo/Anatase) também foi avaliada. O catalisador com o melhor desempenho foi o com 60% em peso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentando 84% de remoção da solução aquosa de azul de metileno após 150 minutos de reação sob luz branca e adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Zarrin e Heshmatpour (2018) prepararam os nanocompósitos TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/polianilina e TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/óxido de grafeno reduzido via método hidrotérmico. Os nanocompósitos foram empregados como fotocatalisadores para remoção dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila em solução aquosa. Os resultados obtidos indicaram que o TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/óxido de grafeno reduzido tem a maior atividade fotocatalítica na remoção do corante azul de metileno, chegando a 95% de remoção após 240 minutos sob exposição de luz visível.

Diante do que foi exposto, fica evidente a necessidade de novos estudos acerca dos diferentes métodos de síntese e percentuais de dopagem para que cada vez mais as propriedades e potencialidades do nióbio e de seus compostos sejam evidenciadas e, conseqüentemente, utilizadas em aplicações tecnológicas e ambientais, principalmente no que diz respeito a fotocatalise heterogênea.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritas as metodologias de síntese dos catalisadores, as técnicas utilizadas para caracterização dos mesmos e a metodologia empregada nos testes fotocatalíticos.

### 2.1 Síntese dos catalisadores

Foram sintetizados, ao todo, quatro catalisadores, cerca de 1 g de cada, através de metodologias inéditas, compostos por dióxido de titânio modificado com nióbia, cada um com teor nominal de 1% em massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  utilizado. Os dois óxidos puros foram usados como materiais de referência, tanto nos testes catalíticos quanto nas caracterizações.

Três sólidos foram obtidos por impregnação ao ponto úmido a partir de soluções aquosas contendo os precursores de nióbio e um pelo método sol-gel.

Os dois óxidos puros, utilizados como referências, foram obtidos a partir da calcinação de materiais comerciais,  $\text{TiO}_2$ -P25 e óxido de nióbio hidratado HY-340 AD/5283, doados respectivamente pela Evonik Industries e pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

Os materiais comerciais foram calcinados a 500 °C por cinco horas (taxa de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ ) em atmosfera oxidante, obtendo-se, assim, os catalisadores óxidos mássicos: titânia e nióbia puras. Estes catalisadores receberam as denominações de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente.

As demais metodologias de síntese serão descritas a seguir.

### **2.1.1 Impregnação ao ponto úmido da titânia usando solução de oxalato amoniacal de nióbio**

A impregnação foi realizada utilizando a titânia pré-calcinada e seca a 100 °C em estufa. Preparou-se uma solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) em quantidade suficiente para que, após calcinação, um teor nominal de 1% em massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em relação ao  $\text{TiO}_2$  utilizado fosse alcançado. Como o sal é pouco solúvel, foi necessário utilizar um excesso de água e, para que a impregnação fosse realizada ao ponto úmido, foram necessárias sucessivas adições da solução, intercaladas por secagens em estufa, todas a 100 °C. Após adição de toda solução, o precursor foi seco a 100 °C e calcinado em mufla a 500 °C. A rampa de aquecimento utilizada na calcinação foi a seguinte:

Taxa 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 100 °C → Patamar: 12 h

Taxa 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 500 °C → Patamar: 5 h

Este catalisador recebeu a denominação de 1% Nb/Ti oxalato.

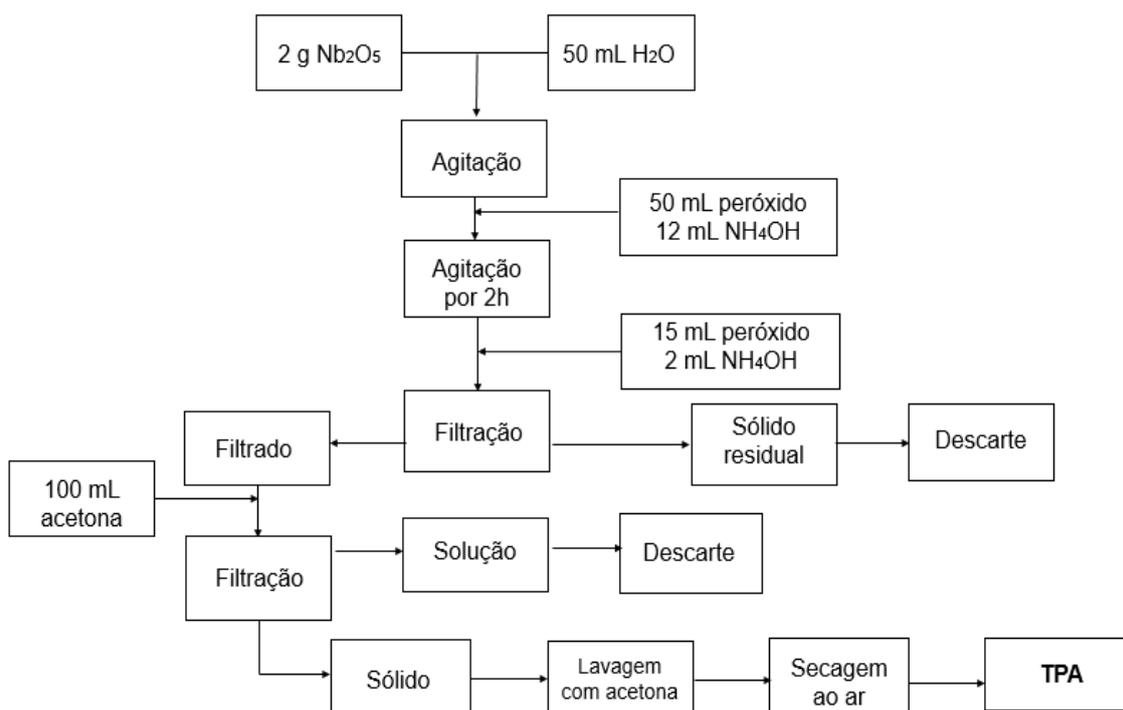
### **2.1.2 Impregnação ao ponto úmido da titânia usando solução do complexo diperoxodioxaloniobato de amônio**

A primeira etapa para obtenção deste catalisador é a síntese do complexo precursor, o diperoxodioxaloniobato de amônio. A síntese deste complexo é realizada em duas etapas, segundo metodologia proposta por Bayot, Tinant e Devillers (2005). Na primeira etapa, obtém-se o complexo tetraperoxoniobato de amônio (TPA). Para esta síntese, dissolveu-se 2 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em 50 mL de água destilada com ajuda de agitação intercalada com adição de peróxido de hidrogênio (65 mL no total) e de hidróxido de amônio (14 mL no total). O sistema foi submetido ao processo de filtração. O sólido residual foi destinado ao descarte, enquanto ao filtrado foram adicionados 100 mL de acetona visando à diminuição da polaridade do meio para precipitação do complexo sólido. Foi feita, então, uma nova filtração, onde a solução desta etapa foi destinada ao descarte e o sólido seguiu para lavagem com acetona e secagem ao ar.

O sólido obtido ao final do processo é o complexo tetraperoxoniobato de amônio (TPA).

Esta metodologia está apresentada de forma esquematizada na Figura 7, na forma de fluxograma.

Figura 7 – Fluxograma da síntese do TPA



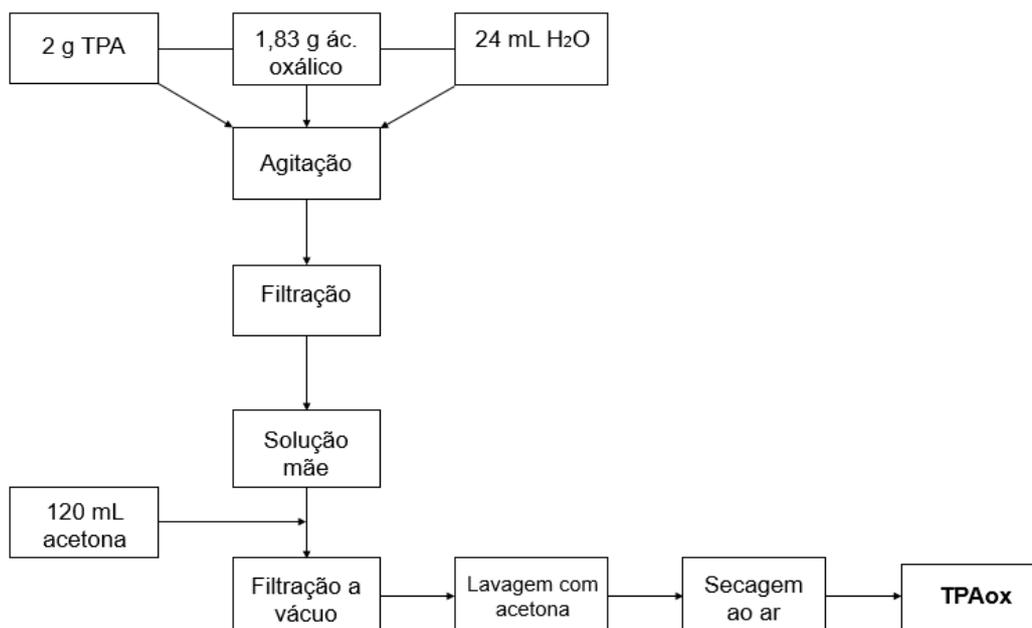
Fonte: A autora, 2019.

O TPA era armazenado em ambiente refrigerado na temperatura de 5 °C para evitar decomposição.

A segunda etapa é a obtenção do diperoxodioxaloniobato de amônio (TPAox) a partir do TPA obtido. Deste modo, 2 g do TPA e 1,83 g de ácido oxálico foram dissolvidos em 24 mL de água destilada com ajuda de agitação magnética. O conjunto foi submetido ao processo de filtração e à solução mãe foram adicionados 120 mL de acetona. Fez-se, então, uma filtração a vácuo seguida de uma lavagem com acetona e secagem ao ar onde obteve-se um precipitado amarelo, o diperoxodioxaloniobato de amônio (TPAox).

Esta metodologia está apresentada de forma esquematizada na Figura 8, na forma de fluxograma.

Figura 8 – Fluxograma da síntese do TPAox



Fonte: A autora, 2019.

O armazenamento do TPAox também deve ser feito em geladeira na temperatura de 5 °C, para evitar que o complexo sofra qualquer decomposição.

A impregnação foi realizada utilizando a titânia pré-calcinada e seca a 100 °C em estufa. Preparou-se uma solução aquosa de TPAox em quantidade suficiente para que, após calcinação, se tivesse um teor nominal de 1% em massa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em relação ao TiO<sub>2</sub> utilizado. Como o sal é muito solúvel, não foi necessário usar uma grande quantidade de solvente e por isso a impregnação foi feita em uma única etapa. Após adição de toda solução, o precursor foi seco em estufa a 100 °C e calcinado em mufla conforme a seguinte rampa de aquecimento:

Taxa 10 °C min<sup>-1</sup> até 100 °C → Patamar: 12 h

Taxa 10 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C → Patamar: 5 h

Este catalisador recebeu a denominação de 1% Nb/Ti peroxo.

### 2.1.3 Impregnação ao ponto úmido da titânia P25 usando solução de peroxocomplexo de nióbio

A mesma metodologia descrita anteriormente foi utilizada para síntese deste material, mas ao invés da titânia calcinada, utilizou-se a titânia comercial P25 doada pela Evonik Industries, após apenas o procedimento de secagem a 100 °C.

Este catalisador recebeu a denominação de 1% Nb/Ti peroxo P25.

### 2.1.4 Sol-Gel a partir do etóxido de nióbio e do isopropóxido de titânio

Como os materiais precursores de titânio e nióbio utilizados para síntese segundo este método sofrem hidrólise, evitou-se que estes fossem expostos ao ambiente. Sendo assim, sua manipulação foi realizada dentro de uma *glove bag* contendo peneira molecular 5 A Sigma Aldrich (pellets 3,2 mm). A peneira foi seca previamente durante 3 h em mufla a 200 °C, a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. A *glove bag* foi purgada com gás hélio, antes de se iniciar a manipulação, com o intuito de manter a atmosfera seca.

Deste modo, em atmosfera seca, preparou-se uma solução contendo os precursores, adicionando-se 92,4 mL de isopropanol, 7,6 mL de isopropóxido de titânio e 20 µL de etóxido de nióbio. Esta solução foi retirada da *glove bag* para proceder-se à hidrólise em condições controladas. Para tal, foram adicionados, gota a gota e com agitação, 7,6 mL de HCl 37% a esta solução alcoólica. O sistema foi deixado sob agitação magnética por 10 min para que o isopropóxido de titânio e o etóxido de nióbio fossem hidrolisados. Ajustou-se o pH em 6 com sucessivas adições de NH<sub>4</sub>OH. Formou-se um gel branco que foi filtrado a vácuo e submetido à secagem a 100 °C. Depois, o sólido foi calcinado em mufla seguindo a mesma rampa de aquecimento dos demais catalisadores:

Taxa 10 °C min<sup>-1</sup> até 100 °C → Patamar: 12 h

Taxa 10 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C → Patamar: 5 h

Este catalisador recebeu a denominação de 1% Nb/Ti sol-gel.

Os procedimentos de síntese dos seis catalisadores utilizados no processo fotocatalítico estão apresentados, de forma resumida, na Tabela 3, para facilitar suas identificações. Vale a pena ressaltar que não foram encontrados estudos na literatura envolvendo a incorporação de nióbio em titânia a partir deste peroxocarbocômplexo e nem a síntese sol-gel, o que configura estes métodos como tendo caráter inédito.

Tabela 3 – Resumo dos procedimentos de síntese dos catalisadores, sendo que todos são calcinados a 500 °C por 5 h no final

Nomenclatura	Metodologia	Precusores
$Nb_2O_5$	Calcinação	Nióbia HY-340 (CBMM)
$TiO_2$	Calcinação	Titânia P25 (Evonik)
1% Nb/Ti oxalato	Impregnação ao ponto úmido	P25 calcinada, oxalato amoniacal de nióbio
1% Nb/Ti peroxo	Impregnação ao ponto úmido	P25 calcinada, peroxocômplexo de nióbio
1% Nb/Ti peroxo P25	Impregnação ao ponto úmido	P25 seca a 100 °C, peroxocômplexo de nióbio
1% Nb/Ti sol-gel	Sol-gel	Etóxido de nióbio e isopropóxido de titânio

Fonte: A autora, 2019.

Com os catalisadores sintetizados através das metodologias de impregnação ao ponto úmido e sol-gel, seguiu-se, então, para a caracterização dos mesmos.

## **2.2 Caracterização dos catalisadores e dos complexos**

Todos os catalisadores foram caracterizados para obtenção de suas propriedades físico-químicas. Na caracterização foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia de refletância difusa UV-vis e análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio.

Os complexos utilizados na síntese também foram caracterizados para identificação de suas propriedades.

Foi, ainda, realizada análise termogravimétrica (TG/DTG/DSC) dos complexos obtidos TPA e TPAox.

### **2.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)**

Foram realizadas medidas de difratometria de raios X de todos os catalisadores e dos complexos, com o objetivo de analisar a estrutura e a cristalinidade das amostras. As análises foram realizadas por meio do método do pó.

Os difratogramas foram obtidos em um gerador de raios X de alta frequência, modelo Ultima IV e fabricante Rigaku. A voltagem do tubo de raios X foi de 40 kW e a corrente do tubo foi de 20 mA. Utilizou-se tubo de raios X de Cu, foco normal, goniômetro Universal Theta-Theta com raio de 185 mm, fendas fixas e filtro de Ni.

### **2.2.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Substâncias absorvem radiação na faixa de 10.000 a 100  $\text{cm}^{-1}$ , região do infravermelho, se esta absorção causar mudanças em seus estados vibracionais. Se após a vibração a estrutura gerada tiver um momento de dipolo diferente do original, a absorção é ativa no infravermelho e, portanto, observa-se uma banda. O conjunto de bandas de uma amostra gera um espectro de absorção versus frequência ou

número de onda da radiação, sendo então possível, por meio dos espectros, identificar grupamentos funcionais característicos de substâncias.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho para identificar a estrutura dos corantes utilizados, dos complexos precursores e dos catalisadores obtidos.

Os espectros vibracionais foram obtidos em um equipamento da Nicolet, modelo Magna IR 760, localizado no laboratório multiusuário do DQI/IQ/UFRJ, equipado com detector DTGS de KBr, divisor de feixe de KBr, 32 scans e ganho de 4.0, na faixa de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis (DRS)**

Os catalisadores e complexos precursores foram analisados por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível.

A absorção é característica de cada substância e depende da quantidade e do arranjo dos elétrons em cada espécie química, sendo muito útil na identificação e estudo de materiais. As bandas na região ultravioleta, visível e até infravermelho, podem gerar informações sobre o estado de oxidação do metal, sua geometria e interação com ligantes em seu entorno. O conhecimento dos estados de oxidação e das geometrias de coordenação são importantes para a compreensão da ação catalítica.

Em geral, compostos de metais de transição absorvem devido à transferência de cargas entre o metal e ligantes e devido a presença de elétrons em orbitais p dos ligantes junto aos orbitais d do metal.

Para amostras na forma de sólido, a técnica mais utilizada é a refletância difusa, na qual se obtém uma relação entre a luz incidente e a espalhada pela amostra e por um material utilizado como referência. O resultado de absorção é normalmente apresentado e analisado por meio de tratamento realizado utilizando-se a equação de Schuster-Kubelka-Munk,  $F(R_{\infty})$  (SCHOONHEYDT, 1984):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (7)$$

onde  $R_{\infty}$  é a razão entre a intensidade da luz refletida pela amostra e a refletida pela referência.

Os dados de energia da borda de absorção da banda de transferência de carga foram obtidos por extrapolação de valores de  $[F(R_{\infty}).h\nu]^2$  vs  $h\nu$  para absorção nula (SHIKALGAR; BARGALE; PAWAR, 1979).

Neste trabalho, as análises dos materiais foram realizadas principalmente visando avaliar mudanças no dióxido de titânio. As amostras tiveram seus espectros registrados a intervalos de 0,5 nm no intervalo de comprimento de onda de 185 a 800 nm, em um espectrofotômetro UV-2600, da marca Shimadzu, pertencente ao laboratório 304 do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química - UFRJ. As amostras foram analisadas diretamente sob forma de pó, em uma célula de quartzo, e introduzida em um acessório com esfera de integração. O BaSO<sub>4</sub> foi utilizado como material de referência.

#### 2.2.4 Análise Textural

As medidas de análise textural foram realizadas por adsorção/dessorção de nitrogênio à temperatura de 77 K, em uma aparelhagem volumétrica ASAP 2020 da Micromeritics. As áreas específicas foram obtidas pelo método BET e o volume de poros e o diâmetro médio dos poros foram calculados a partir da medida na pressão relativa próxima da pressão de saturação, 760 mmHg. Foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção e a distribuição do volume de poros foi calculada a partir da isoterma de dessorção, empregando o modelo matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda (método BJH). Também se utilizou o método t-plot para avaliar existência e quantificar a área de microporos.

Todas as amostras (cerca de 0,2 g) foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a 673 K, para secagem e degasagem.

### **2.2.5 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivativa (DTG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A TG é a técnica termoanalítica na qual se acompanha a perda e/ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo e da temperatura ao qual é submetida sob corrente de gás. As amostras que foram submetidas a essa análise foram os dois complexos: TPA e TPAox. Ambos foram aquecidos (12 mg de cada), seguindo uma rampa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com corrente de  $\text{N}_2$  a uma vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

Já a DTG, nada mais é do que a derivada primeira da TG. Nela, a variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou do tempo, o que facilita a identificação de eventos específicos, que muitas vezes são difíceis de serem observados pelos perfis de TG.

Também foi feita a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) na qual o parâmetro medido é o calor envolvido em uma transformação química (entalpia). Com os perfis de DSC, é possível identificar se os eventos que ocorrem com o aumento de temperatura são endotérmicos ou exotérmicos, estejam eles associados a variação de massa ou não.

O equipamento utilizado nas análises foi da marca TA Instruments, modelo SDT Q600.

## **2.3 Seleção dos corantes**

O Amarelo Reactron 4GL e o Marinho Intracron VS-B Ultra foram os dois azocorantes reativos selecionados para o presente estudo. Suas estruturas constam na Figura 2. A escolha se deu pelo fato dos corantes reativos serem um dos mais utilizados nas indústrias têxteis de todo o mundo para o tingimento de fibras de algodão (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Foram preparadas soluções aquosas dos corantes individuais na concentração de  $0,05\text{ g L}^{-1}$  para realização dos testes de descoloramento, sem que houvesse ajuste do pH das mesmas.

O pH dessas soluções foi medido utilizando-se medidor de pH da marca Analyser. Os valores obtidos de pH foram 4,6 para a solução com o corante Amarelo Reactron 4GL e 6,0 para o corante Marinho Intracron VS-B Ultra.

A caracterização dos corantes foi feita via metodologia analítica de espectrofotometria UV-VIS e de espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) já detalhadas anteriormente.

## 2.4 Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em uma unidade reacional composta por um bécher com soluções aquosas dos corantes Amarelo Reactron 4GL ou Marinho Intracron VS-B Ultra, um agitador magnético, lâmpada de radiação visível e um borbulhador de ar para oxigenação do meio reacional. A unidade fotocatalítica montada pode ser observada na Figura 9.

Figura 9 – Unidade reacional fotocatalítica



Fonte: A autora, 2019.

Um volume de 50 mL da solução aquosa do corante em estudo foi adicionado ao bécher juntamente com 30 mg de um dos catalisadores. A proporção de catalisador para solução aquosa (0,6 mg de catalisador por mL de solução) foi utilizada baseando-se no trabalho de Guerra (2009), onde essa era uma proporção considerada ideal para efetuar a descoloração, pois apesar do incremento da concentração provocar um

aumento na concentração de radicais hidroxila gerados, o excesso de partículas em suspensão pode causar opacidade, dificultando a penetração da radiação (GUERRA, 2009).

O processo de fotocatalise foi realizado mediante agitação magnética da solução, contendo o catalisador, sob a incidência da radiação visível (lâmpada vapor de mercúrio OSRAM HQL 125 W) e borbulhamento de ar a uma vazão de 150 mL min<sup>-1</sup>.

Todos os testes tiveram duração de duas horas de reação. Esses parâmetros garantem condições adequadas para promover um descolorimento significativo com os catalisadores testados.

A remoção de cor de todos os ensaios foi mensurada através de espectrofotometria UV-VIS utilizando um espectrofotômetro modelo Hach DR 5000.

A temperatura dos testes foi mantida na faixa de 20 a 25 °C.

Para avaliar os efeitos individuais da radiação e do catalisador sobre a degradação dos corantes, testes adicionais de fotólise e adsorção também foram realizados.

A fotólise é o processo de degradação de substâncias por meio da radiação luminosa. Sendo assim, a degradação dos corantes, e conseqüente remoção de cor, pode ocorrer somente pela incidência da radiação visível. Para constatar tal efeito, utilizou-se a mesma unidade reacional empregada nos testes fotocatalíticos. Foram adicionados 50 mL da solução em estudo na presença da radiação visível, borbulhamento de ar a uma vazão de 150 mL min<sup>-1</sup>, mas sem a adição do catalisador. O tempo de reação foi de 2 horas e a temperatura foi mantida na faixa de 20 a 25 °C.

A remoção de cor deste ensaio foi mensurada através de espectrofotometria UV-VIS.

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida ou líquida. Esse experimento tem como objetivo avaliar se haverá remoção do corante apenas pela sua aderência na superfície do catalisador utilizado. Para isso, utilizou-se a mesma unidade reacional empregada nos testes fotocatalíticos. Foram adicionados 50 mL da solução em estudo e 30 mg do catalisador, borbulhamento de ar a uma vazão de 150 mL min<sup>-1</sup>, mas sem a presença da radiação visível. O tempo de reação foi de 2 horas e a temperatura foi mantida na faixa de 20 a 25 °C.

A remoção de cor de todos os ensaios foi mensurada através de espectrofotometria UV-VIS.

Para uso da técnica de espectrofotometria UV-VIS não deve haver material em suspensão. Sendo assim, após o término dos testes fotocatalíticos e de adsorção, todas as amostras foram submetidas ao processo de filtração. Para reter o catalisador, foi utilizado um microfiltro de fibra de vidro. O sistema de filtração foi acoplado a uma bomba de vácuo responsável por promover a separação do sólido do restante da solução.

Baseando-se na propriedade dos corantes de conferir cor por intermédio da absorção de luz na região do visível, utilizou-se um espectrofotômetro modelo Hach DR 5000 para realizar varredura das soluções entre 380 e 900 nm.

Foram construídas curvas de calibração para os dois corantes em estudo a partir do preparo de soluções com diferentes concentrações feitas por meio de solubilização em água destilada. Após isso, efetuou-se a varredura espectrofotométrica de cada solução preparada. Através dos perfis espectrofotométricos obtidos, os picos de absorção característicos foram identificados e utilizados para a construção das curvas de calibração absorvância versus concentração para cada corante.

Substituindo os valores de absorvância das soluções após tratamento fotocatalítico na equação obtida para cada corante, é possível obter o valor da concentração das mesmas.

Deste modo, todas as amostras retiradas após 2 h de teste catalítico e analisadas espectrofotometricamente, tiveram suas concentrações calculadas a partir das curvas de calibração obtidas.

O percentual de descoloração foi obtido a partir da seguinte equação:

$$\text{Descoloração (\%)} = \left[ \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (8)$$

onde  $C_0$  é a concentração de corante na solução inicial em  $\text{g L}^{-1}$  e  $C_t$  é a concentração de corante após o tratamento de 2 h.

Vale a pena ressaltar que antes de cada medida espectrofotométrica na alíquota retirada após o experimento reacional, analisava-se também a absorção da solução de corante original sem o tratamento, pois podem ocorrer pequenas variações nas medidas dependendo das condições ambientais, como temperatura ambiente, por exemplo.

Deste modo, os resultados gráficos de absorção serão apresentados em conjunto, para facilitar a discussão, mas os valores calculados foram obtidos considerando-se as leituras corrigidas no dia da análise.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão analisados os resultados obtidos nas caracterizações dos complexos e dos catalisadores sintetizados além dos resultados dos testes fotocatalíticos.

#### 3.1 Caracterização dos complexos

##### 3.1.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivativa (DTG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

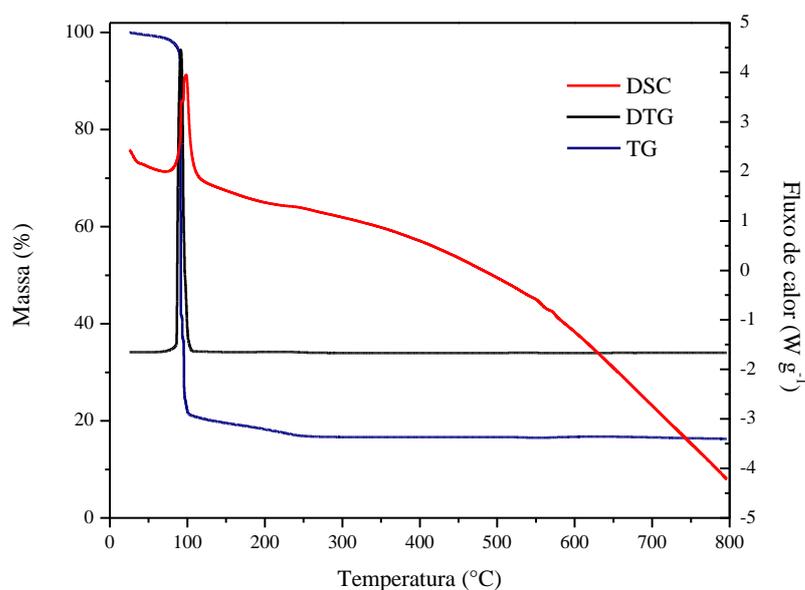
Ambos os complexos, o TPA e o TPAox, foram submetidos à análise termogravimétrica. O perfil de TG é a curva de perda de massa devido à decomposição térmica dos materiais, sendo possível identificar as temperaturas nas quais os eventos ocorrem devido ao estímulo térmico.

A análise de perfis de TG, em geral, é realizada com auxílio da curva de DTG (derivada primeira da curva de TG), já que esta possibilita identificar com mais facilidade diferentes etapas em que ocorre uma decomposição térmica ou uma degradação termo-oxidativa, principalmente se os eventos ocorrerem em temperaturas próximas. Também foi feita a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) na qual o parâmetro medido é o calor envolvido em uma transformação química (entalpia). Com os perfis de DSC, é possível identificar se os eventos que ocorrem com o aumento de temperatura são endotérmicos ou exotérmicos, estejam eles associados à variação de massa ou não.

A Figura 10 mostra o perfil de decomposição do TPA sob corrente de ar. Pela curva de TG, verifica-se que a decomposição do TPA se dá praticamente em apenas um evento térmico, a aproximadamente 100 °C, com cerca de 80% de perda de massa e, a partir de 300 °C até 800 °C, não ocorre mais perda de massa do TPA. A curva DTG permite uma melhor identificação das temperaturas correspondentes ao início e final desse evento térmico, além da temperatura em que o evento se dá a uma maior

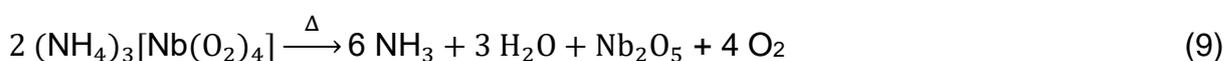
taxa, pela posição do pico no DTG. Nesse caso, as temperaturas correspondentes ao início e final do evento térmico foram em 70 °C e 106 °C, respectivamente. A temperatura de máxima taxa foi 92 °C.

Figura 10 – Perfis de TG, DTG e DSC do complexo TPA em ar sintético



Fonte: A autora, 2019.

Por meio de análise da curva de DSC, constatou-se que esta decomposição foi um processo exotérmico (temperatura aumentou em relação ao material de referência). Possivelmente, essa perda de massa representa a decomposição dos grupos peroxo e do cátion amônio com liberação de amônia, oxigênio e água, para geração da nióbia a partir do TPA, conforme reação (9) proposta:

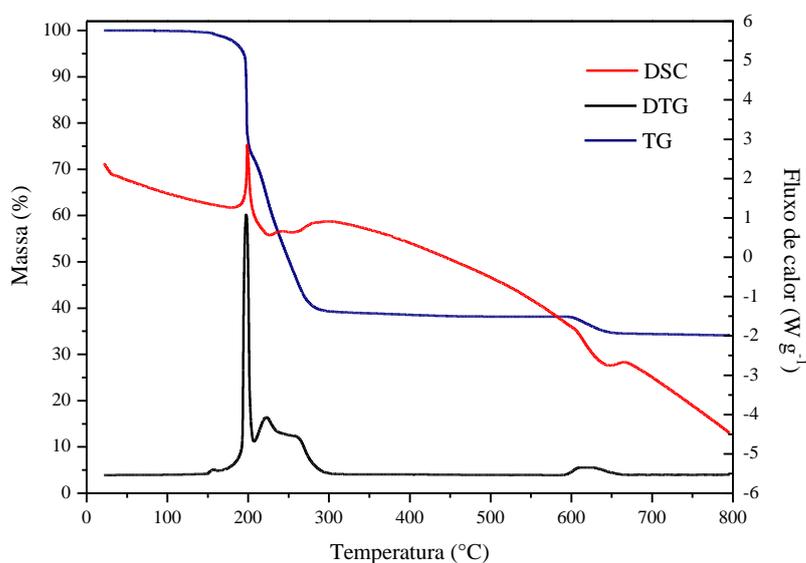


A decomposição ocorre desta maneira por ter sido realizada sob atmosfera oxidante, na presença de corrente de ar, gerando um sólido branco que é a nióbia,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Segundo a reação 9 proposta para formação da nióbia a partir da decomposição do TPA, a perda de massa deveria ser em torno de 52% da massa do complexo original, mas como esta foi superior, cerca de 80%, é possível inferir que o complexo está hidratado.

Pela Figura 11, que apresenta a análise térmica do TPAox, observa-se pelas curvas de TG e TDG que a decomposição deste complexo,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , ocorre em pelo menos 3 etapas.

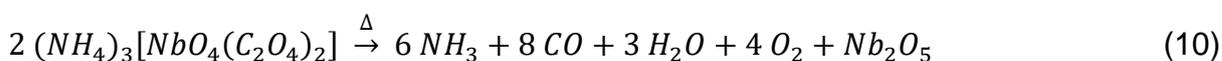
Figura 11 – Perfis de TG, DTG e DSC do complexo TPAox em ar sintético



Fonte: A autora, 2019.

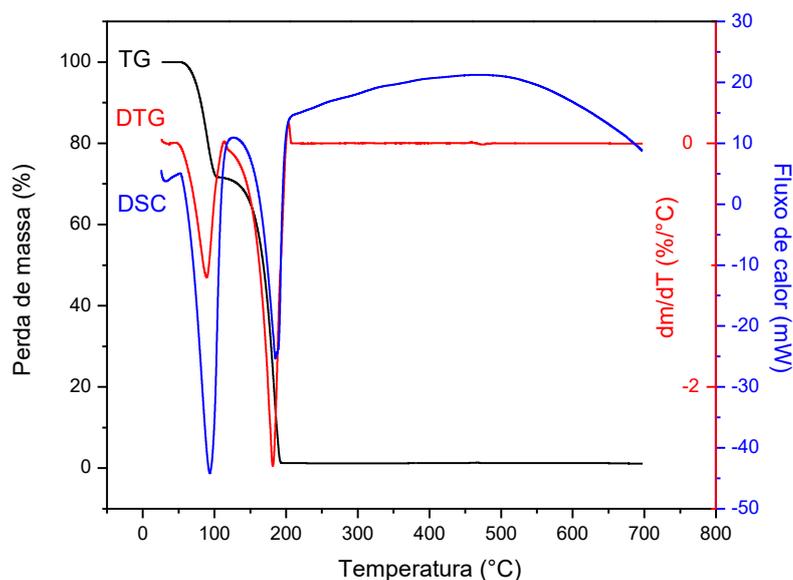
A decomposição do complexo começa a uma temperatura mais elevada do que a observada para o TPA, 192 °C, o que pode indicar que os ligantes estão mais fortemente ligados ao nióbio neste complexo. Em 400 °C, parte significativa do complexo já se decompôs, sendo possível observar pelo menos dois máximos na curva de DTG, em 197 e 221 °C, com um ombro na vertente do de maior temperatura, que correspondem às temperaturas nas quais as taxas de decomposições são maiores. Verifica-se também uma perda de massa que começa em 600 °C e termina em 650 °C.

A decomposição do TPAox em atmosfera oxidante, gerando nióbia, ocorre de modo que os ligantes peroxo e oxálico são decompostos, liberando amônia, água, monóxido de carbono e oxigênio, segundo a reação 10 proposta para decomposição do TPAox em atmosfera oxidante:



Normalmente, os grupos peroxo não são muito resistentes ao calor, então é provável que sua decomposição ocorra logo no primeiro evento e deve se dar em temperatura próxima à da liberação de amônia. No entanto, a decomposição do ligante oxálico deve ocorrer a temperatura maior, acima de 200 °C, tendo em vista que a decomposição do ácido oxálico puro ocorre nessa temperatura, como pode ser visto na Figura 12, podendo corresponder, assim, ao segundo evento na curva de DTG.

Figura 12 - Perfis de TG, DTG e DSC do ácido oxálico em ar sintético



Fonte: A autora, 2019.

Com a curva de DSC da Figura 11, constatou-se que o primeiro evento é um processo exotérmico, devido à presença do pico voltado para cima, devendo corresponder à decomposição dos grupos peroxo, mas este pico parece estar geminado com outros dois que são endotérmicos e voltados para baixo, podendo representar a decomposição dos ligantes oxalo com liberação de água e CO e formação de carbonato, como observado por Chambré e colaboradores para complexos semelhantes de molibdênio (CHAMBRÉ; BODESCU; SÎRGHIE, 2013). Neste caso, o evento endotérmico que ocorre em torno de 600 °C com perda de massa poderia ser relativo à decomposição desta espécie de carbonato residual e que não foi exatamente identificado. Para melhor identificação, seria necessário realizar a decomposição nesta condição e proceder análise por FTIR, por exemplo, como fizeram os autores do citado trabalho.

Após os experimentos de TG, os resíduos que ficaram no cadinho eram sempre um sólido branco, compatível com a nióbia pura, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 – Resíduo no cadinho após a decomposição do TPAox no experimento térmico



Legenda: Resíduo no cadinho de baixo após a decomposição do TPAox no experimento térmico e o cadinho de cima está vazio por ser o de referência.

Fonte: A autora, 2019.

### 3.1.2 Rendimento das sínteses de TPA e TPAox

Para o cálculo do rendimento das sínteses de ambos os complexos, os sólidos TPA e TPAox foram submetidos à pesagem antes e após decomposição térmica a temperatura elevada, para verificação da quantidade de nióbio ao final de suas respectivas sínteses. A massa obtida do complexo TPA foi 2,56 g enquanto que a do complexo TPAox foi 2,6 g. O cálculo do rendimento se deu através da proporção de nióbio presente no reagente e no produto seguindo as estequiometrias das reações químicas apresentadas no item 3.1.1 e considerando que foram utilizados 2 g de  $Nb_2O_5$  na síntese do TPA e 2 g de TPA na síntese do TPAox. Sendo assim, o rendimento obtido na síntese do TPA foi de 62% enquanto que na do TPAox foi de 93%.

O TPA é um sólido branco, enquanto o TPAox é um precipitado de coloração amarela clara como é possível observar na Figura 14.

Figura 14 – Imagens dos complexos sintetizados: (a) TPA e (b) TPAox



Fonte: A autora, 2019.

### 3.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

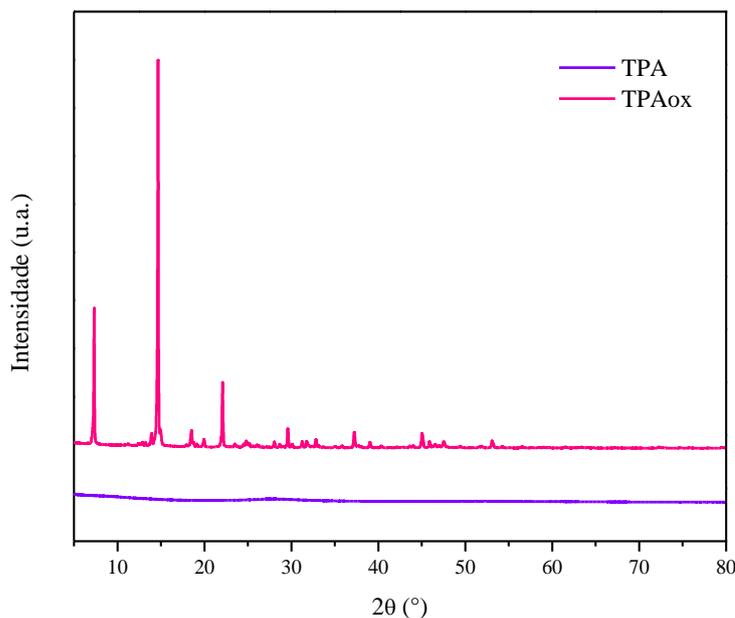
A difratometria de raios X é uma técnica que permite detectar e identificar a presença de fases cristalinas em amostras sólidas.

A Figura 15 mostra os padrões de difração de raios X dos dois complexos, TPA e TPAox.

Analisando os padrões obtidos, é possível observar que o TPA é amorfo enquanto o TPAox é cristalino, devido à presença de picos finos e bem definidos na análise deste último.

As estruturas cristalinas de peroxocarroboxocomplexos não são completamente determinadas, mas o grupo de Devillers estudou vários destes materiais indicando estruturas complexas e, várias vezes pertencentes ao grupo monoclinico (BAYOT; TINANT; DEVILLERS, 2003; BAYOT; TINANT; DEVILLERS, 2004).

Figura 15 – Padrões de difração de raios X dos complexos TPA e TPAox



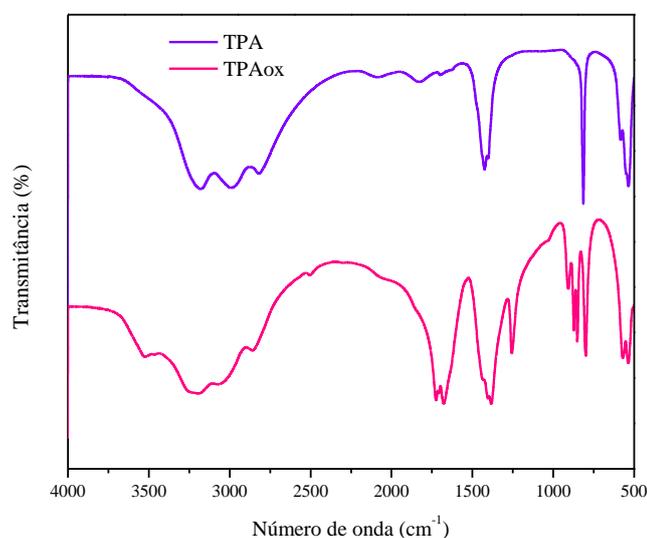
Fonte: A autora, 2019.

### 3.1.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 mostra os espectros no infravermelho dos dois complexos, TPA e TPAox. Os espectros estão apresentados na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , tornando possível a observação de bandas vibracionais que permitem a identificação dos ligantes e dos cátions.

O TPA apresenta bandas características em 812  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos vibracionais do grupo peroxo (O-O) e em 533 e 583  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas ao grupo Nb-O. Em 3114  $\text{cm}^{-1}$  podem ser verificadas bandas referentes às ligações N-H. Bandas em 1403  $\text{cm}^{-1}$  também podem ser verificadas devido à presença do íon amônio, atribuídas à deformação simétrica do grupo  $\text{NH}_4$  em acordo com Bayot, Tinant e Devillers (2003).

Figura 16 – Espectros no infravermelho dos complexos TPA e TPAox



Fonte: A autora, 2019.

A Tabela 4 apresenta os tipos de vibração e as respectivas frequências presentes no espectro de infravermelho do TPA.

Tabela 4 – Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do TPA

Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração
533 e 583	Grupo Nb-O
812	Grupo peroxo (O-O)
1403	Deformação simétrica grupo NH <sub>4</sub>
3114	Grupo N-H

Fonte: A autora, 2019.

O TPAox também apresentou, em seu espectro no infravermelho, bandas relacionadas aos modos vibracionais do grupo peroxo em 874 cm<sup>-1</sup> e 851 cm<sup>-1</sup>, Nb-O e NH<sub>4</sub>. Pode-se destacar, também, as bandas em 1725 cm<sup>-1</sup>, 1690 cm<sup>-1</sup>, 1402 cm<sup>-1</sup> e 1390 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo (-COO), típicos do ligante oxálico. A Tabela 5 apresenta os tipos de vibração e as respectivas frequências presentes no espectro de infravermelho do TPAox.

Tabela 5 – Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do TPAox

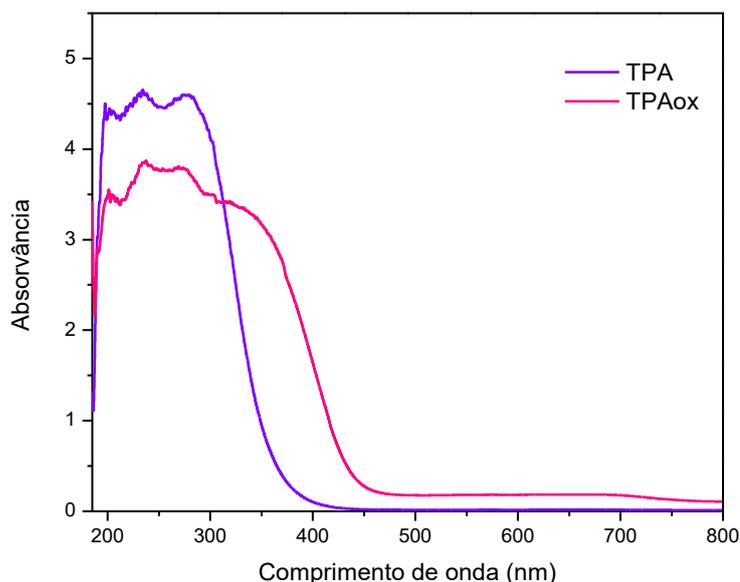
Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração
851	Modos vibracionais grupo peroxo, Nb-O e NH <sub>4</sub>
874	
1390, 1402, 1690, 1725	Modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo (-COO)

Fonte: A autora, 2019.

### 3.1.5 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis (DRS)

A Figura 17 mostra os espectros obtidos por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis dos dois complexos, TPA e TPAox.

Figura 17 – Espectros obtidos por espectroscopia de refletância difusa dos complexos TPA e TPAox



Fonte: A autora, 2019.

O TPAox apresenta coloração amarelo clara, o que está em acordo com o resultado de DRS, pois o complexo tem elevada absorvância em torno de 400 nm,

assim como o próprio corante amarelo estudado (resultado a ser apresentado no item 3.3.2).

Analisando os espectros de refletância difusa, observa-se a existência de bandas em torno de 200 e 300 nm em ambos os complexos. Essas bandas podem estar relacionadas à ligação Nb-O referente à transferência de carga do oxigênio para o nióbio, indicando, com isso, que o íon central Nb esteja em seu estado de oxidação mais alto e que esteja ligado a diferentes ligantes, como por exemplo os grupos peroxos e oxálicos.

## **3.2 Caracterização dos catalisadores**

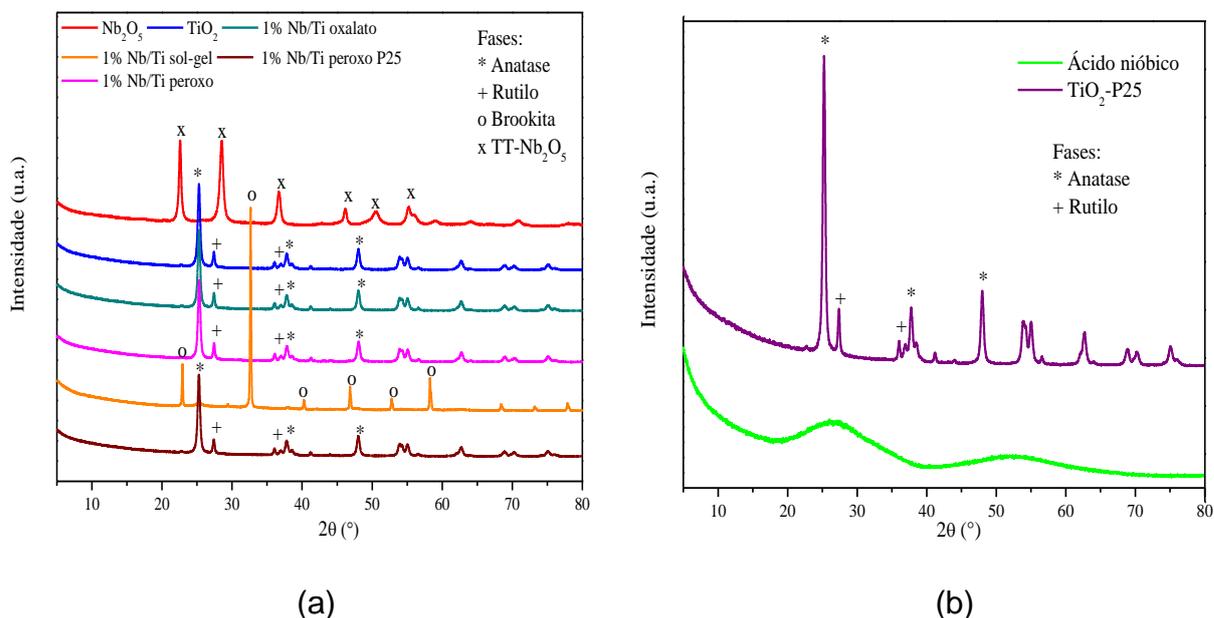
### **3.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)**

A técnica de difração de raios X foi utilizada como ferramenta para verificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores calcinados.

A Figura 18 mostra os padrões de difração de raios X dos seis catalisadores obtidos e também dos catalisadores comerciais na forma com que foram recebidos, ácido nióbio e TiO<sub>2</sub>-P25.

Todos os compostos foram identificados por comparação com a base de dados JCPDS – *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*. No espectro da titânia P25 comercial (Figura 18b), foi possível identificar os principais picos característicos das fases anatase e rutilo (JCPDS 89-4921 e 89-4202, respectivamente). Os principais ângulos e planos relacionados à fase anatase são 25,3° (101), 37,8° (004) e 48,0° (201), enquanto que para a fase rutilo eles são detectados em 27,5° (110) e 36,15° (103). Este resultado está coerente, já que o TiO<sub>2</sub> fabricado pela Degussa (atual Evonik) apresenta uma mistura de fases de aproximadamente 80% anatase e 20% rutilo (Evonik Industries Technical Information 1243). Por outro lado, o ácido nióbio comercial apresenta características amorfas.

Figura 18 – Padrões de difração de raios X: (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais



Fonte: A autora, 2019.

Analisando-se os padrões de raios X dos catalisadores preparados (Figura 18a), percebe-se que os catalisadores  $\text{TiO}_2$ , 1% Nb/Ti oxalato, 1% Nb/Ti peroxo e 1% Nb/Ti peroxo P25 apresentam difratogramas muito semelhantes ao da titânia P25, porém com picos de menor intensidade, sendo majoritariamente compostos pela fase cristalina anatase. É possível observar também que esses cinco catalisadores apresentam, em  $27,5^\circ$  e em  $36,15^\circ$ , picos de menor intensidade característicos da fase cristalina rutilo.

O padrão de difração do catalisador 1% Nb/Ti sol-gel é completamente diferente dos outros materiais a base de titânio, sendo possível observar que é um sólido de elevada cristalinidade pela presença de picos finos e intensos. A presença de um pico pouco intenso em  $48^\circ$  indica a presença da fase anatase, mas a fase rutilo não foi detectada neste material. Os picos mais intensos em  $32,6$ ,  $23,0$  e  $58,3^\circ$  podem ser atribuídos à fase brookita da titânia, que não é uma fase fácil de ser obtida como a rutilo e a anatase. As condições experimentais para a obtenção da fase cristalina brookita ainda não são muito bem consolidadas na literatura, devido ao fato de que a mesma é metaestável e apresenta uma estrutura de baixa simetria. A formação desta fase é normalmente acompanhada como subproduto da anatase e/ou rutilo (MANERA, 2012). Cassaignon (2007) relata em seu trabalho que tanto a fase brookita

quanto a fase rutilo frequentemente requerem condições drásticas de altas temperaturas e pressões. Kityakarn *et al.* (2013) obtiveram nanopartículas de titânia dopadas com cério e verificaram que o aumento da concentração de dopagem proporcionou a transformação da fase cristalita rutilo em brookita, mas todas com a fase anatase como sendo majoritária (mais que 90%). Eles também verificaram relação entre o tamanho das partículas com o teor de dopagem, sendo que ao aumentar o teor até 1%, o diâmetro médio das nanopartículas diminuía.

Resultados obtidos por Bou-Orm *et al.* (2013) indicaram que, ao se sintetizar titânia com pequenas quantidades de nióbio, entre 1 e 5% em massa, a fase brookita era formada como subproduto da anatase, o que está em acordo com nossos resultados. No entanto, eles obtiveram uma proporção muito grande de anatase e apenas um pico pouco intenso acima de 30° atribuído à brookita como produto secundário, sendo exatamente o comportamento inverso do obtido na presente dissertação. Mas este resultado deve estar relacionado ao método de síntese utilizado por estes autores, que era um método mais elaborado e envolvia soluções dos precursores de Ti e Nb em tolueno, sendo refluxadas por uma noite e depois a hidrólise era realizada com brometo de n-butilamônio. Deste modo, nosso método de síntese é muito mais simples e gerou uma elevada quantidade de brookita cristalina, o que é um resultado novo e interessante, por ser uma fase difícil de ser obtida.

No que diz respeito ao óxido de nióbio, é possível perceber que o ácido nióbico comercial apresenta características amorfas enquanto, após calcinação a 500 °C por 5 h, gerou-se o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que é cristalino, pois apresenta picos bem definidos. Esses picos coincidem com os dos padrões encontrados no banco de dados JCPDS 007-0061 referentes à fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com estrutura pseudo-hexagonal.

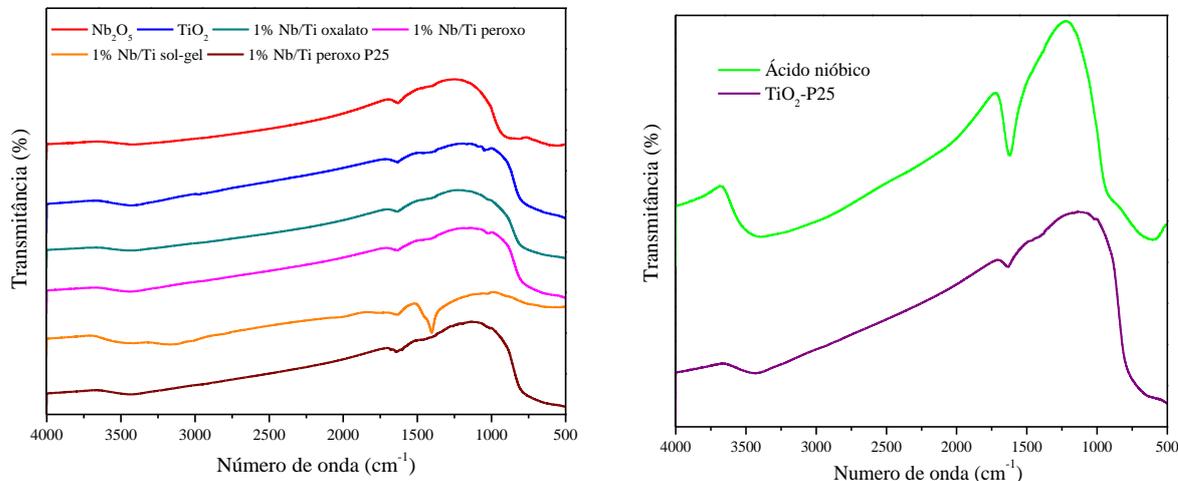
Vale a pena ressaltar que nenhum pico atribuído à fase TT da nióbia foi observado nos catalisadores mistos de Nb e Ti, o que poderia indicar que o nióbio está bem disperso na forma de partículas muito pequenas, que está formando uma fase amorfa ou que foi incorporado à rede da titânia. Como a quantidade de nióbio é muito pequena em relação ao titânio, o mais provável é que esteja na forma de partículas muito dispersas e não detectáveis por esta técnica.

### 3.2.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 19 mostra os espectros no infravermelho dos catalisadores sintetizados e comerciais. Analisando os resultados, verifica-se que todos os seis catalisadores sintetizados e os dois materiais comerciais apresentam bandas características em 3450 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  referentes à presença de água, possivelmente proveniente da umidade atmosférica, não sendo possível identificar a presença de hidroxilas superficiais.

Nos espectros dos catalisadores  $\text{TiO}_2$ , 1% Nb/Ti oxalato, 1% Nb/Ti peroxo, 1% Nb/Ti sol-gel, 1% Nb/Ti peroxo P25 e  $\text{TiO}_2$ -P25 é possível verificar a existência de uma banda em 979  $\text{cm}^{-1}$  relativa à vibração do grupo O-Ti-O.

Figura 19 – Espectros no infravermelho: (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais



(a)

(b)

Fonte: A autora, 2019.

Já na faixa de 800 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , a banda pode ser atribuída à vibração do Ti-O-Ti (NOGUEIRA, 2014). Com relação ao catalisador 1% Nb/Ti sol-gel, a banda em 1453  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença de espécies contendo C-O, provavelmente como um carbonato residual ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), uma vez que as fontes de nióbio e titânio foram

substâncias contendo carbono em sua estrutura, o etóxido e o iso-propóxido, respectivamente. Como sugestão, poder-se-ia realizar análises com estímulo térmico, TG e DSC, para identificar as temperaturas de decomposição do material obtido após a síntese do gel e a possibilidade de formação de resíduos carbonáceos após decomposição a 500 °C, que foi a temperatura na qual a calcinação foi realizada.

Nos espectros do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e do ácido nióbico, verifica-se a ocorrência de pico na faixa de 950 a 740 cm<sup>-1</sup> correspondendo ao estiramento da ligação Nb=O e na região de 700 a 500 cm<sup>-1</sup> referente à vibração do tipo deformação angular da ligação Nb-O-Nb (BOLZON, 2007). A Tabela 6 apresenta os tipos de vibração e as respectivas frequências presentes nos espectros de infravermelho dos catalisadores sintetizados e nos sólidos comerciais.

Tabela 6 – Tipos de vibração e frequências nos espectros de infravermelho dos catalisadores sintetizados e nos comerciais

Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração
700-500	Deformação angular ligação Nb-O-Nb
800-500	Vibração do Ti-O-Ti
950-740	Estiramento da ligação Nb=O
979	Vibração do grupo O-Ti-O
1453	C-O
3450-1640	O-H

Fonte: A autora, 2019.

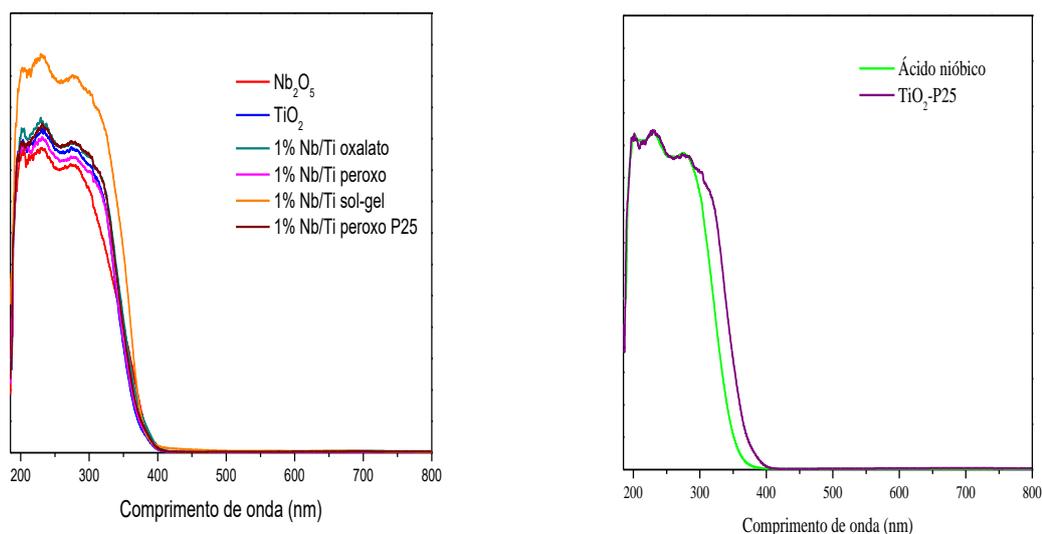
### 3.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-vis (DRS)

A Figura 20 mostra os espectros obtidos por espectroscopia de refletância difusa de todos catalisadores.

É possível observar, na Figura 20a, que os espectros dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, 1% Nb/Ti oxalato, 1% Nb/Ti peroxo, 1% Nb/Ti sol-gel e 1% Nb-Ti peroxo P25 apresentam uma banda larga entre 250 e 350 nm. Esse comportamento também é observado na Figura 22b no espectro do catalisador comercial TiO<sub>2</sub>-P25. Essa banda

corresponde à transição eletrônica dos orbitais 2p antiligantes do  $O^{2-}$  (banda de valência) para o orbital 3d vazio de menor energia do  $Ti^{4+}$  (banda de condução).

Figura 20 – Espectros obtidos por espectroscopia de refletância difusa: (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais



(a)

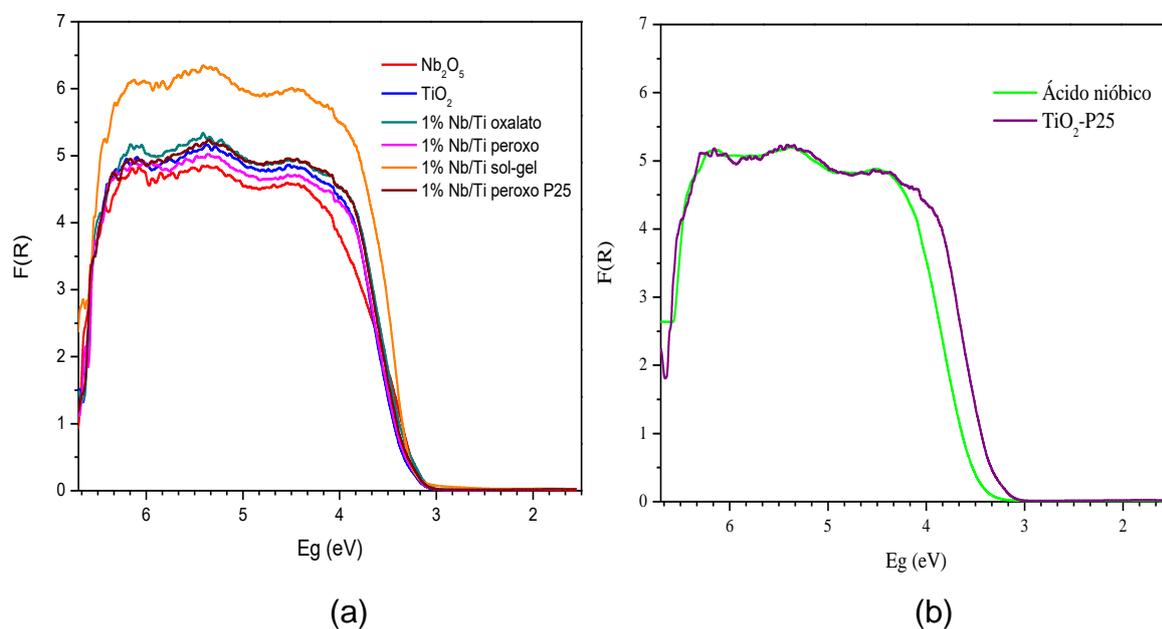
(b)

Fonte: A autora, 2019.

Com relação ao  $Nb_2O_5$  e ao catalisador comercial ácido nióbio, nota-se que ambos absorvem na faixa de radiação UV ( $< 400$  nm), mas não absorvem no visível.

A técnica de refletância difusa no UV-visível permite estimar os valores de *band gap* de semicondutores, como o  $TiO_2$ . Para isto, os dados de absorvância são convertidos em valores de coeficiente de absorção  $F(R)$  e plotados na forma de função  $[F(R)/h\nu]^{0,5}$  versus energia  $[h\nu]$ , utilizando-se a equação de Kubelka-Munk (D'ARIENZO *et al.*, 2009; SPADAVECCHIA *et al.*, 2010). A energia de *band gap* ( $E_g$ ) é obtida por extrapolação da parte linear desta curva até o eixo das abscissas. Os resultados gráficos obtidos estão mostrados na Figura 21, cujos valores estão apresentados na Tabela 7.

Figura 21 – Energias de *band gap*: (a) catalisadores sintetizados e (b) catalisadores comerciais



Fonte: A autora, 2019.

Sabe-se, com base na literatura, que os valores de *band gap* do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são bastante próximos (3,2 eV e 3,4 eV, respectivamente) (PRADO *et al.*, 2008).

Tabela 7 – Valores da energia de *band gap* dos catalisadores sintetizados

Catalisador	$E_g$ (eV)
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	3,2
$\text{TiO}_2$	3,3
1% Nb/Ti oxalato	3,2
1% Nb/Ti peroxo	3,3
1% Nb/Ti peroxo P25	3,2
1% Nb/Ti sol-gel	3,3

Fonte: A autora, 2019.

Os valores de  $E_g$  obtidos dos seis catalisadores estão em acordo com estes resultados da literatura e mostram que não houve uma variação significativa nos *gaps* de energia. Em decorrência disso, levando-se em conta somente a capacidade de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, um comportamento semelhante nas fotodegradações seria esperado. Vale a pena ressaltar que mesmo o catalisador obtido por sol-gel cuja fase predominante é a brookita, apresenta o mesmo valor de *band gap* das outras fases.

### 3.2.4 Análise Textural

Os resultados da caracterização textural de todos os catalisadores estão apresentados nas Tabelas 8 e 9. Tendo em vista os resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que a adição de 1% de nióbia por impregnação não contribuiu para alteração das áreas dos materiais obtidos por impregnação, pois as áreas são muito próximas a do  $TiO_2$ , com exceção do 1% Nb/Ti peroxo P25 que apresentou um aumento de 13,6% em relação à titânia pura, mas neste material, a impregnação foi feita com a titânia P25 e depois que se calcinou, enquanto que os outros materiais foram calcinados duas vezes, pois a impregnação foi realizada na titânia calcinada.

O catalisador obtido pelo método sol-gel, o 1% Nb/Ti sol-gel, apresenta uma área específica um pouco maior que a dos outros catalisadores, cerca de 34,1% maior que a da titânia pura.

Já com relação ao diâmetro médio de poros, a adição de 1% de nióbia contribuiu para um pequeno aumento do diâmetro dos catalisadores 1% Nb/Ti oxalato (17,4%) e o material obtido pelo método sol-gel, 1% Nb/Ti sol-gel, também apresenta um diâmetro de poros maior que o da titânia pura (11,1%).

Os valores encontrados para o  $TiO_2$  são compatíveis com os da literatura para o  $TiO_2$  P25. Pizarro *et al.* (2005) utilizaram em seus estudos fotocatalíticos o dióxido de titânio comercial Degussa P25 com  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de área específica. Kordouli *et al.* (2015), após terem calcinado o  $TiO_2$  Degussa P25 em  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, encontraram para a área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros os valores de  $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $17 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e  $593 \text{ \AA}$ , respectivamente. Observa-se que a área específica e

o volume de poros possuem valores semelhantes aos da titânia utilizada no presente estudo.

Tabela 8 – Resultados da análise textural dos catalisadores sintetizados

Catalisador	Área específica <sup>(1)</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros <sup>(2)</sup> (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poros <sup>(3)</sup> (Å)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35	13	99
TiO <sub>2</sub>	44	21	190
1% Nb/Ti oxalato	47	30	223
1% Nb/Ti peroxo	45	23	188
1% Nb/Ti peroxo P25	50	27	200
1% Nb/Ti sol-gel	59	41	211

<sup>1</sup>Área específica pelo método BET; <sup>2</sup>Volume específico de poros determinado a p/p<sub>0</sub> próximo da pressão de saturação; <sup>3</sup>Diâmetro médio de poros da curva de dessorção pelo método BJH (4V/A).

Fonte: A autora, 2019.

Os resultados para o pentóxido de nióbio foram semelhantes aos observados por Lopes (2003), que também calcinou o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 500 °C, obtendo um volume de poros de 0,14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e uma área específica de 41 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Junior *et al.* (2006) submeteram o precursor hidratado de óxido de nióbio (HY 340–CBMM) a um tratamento térmico a 500 °C, por 6 h, e obtiveram um valor para área específica de 98 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e para o volume de poros de 0,14x10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Observa-se que o valor encontrado para o volume de poros se assemelha com o do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado nesse trabalho.

Segundo a classificação dos tamanhos dos poros pela IUPAC, todos os seis catalisadores podem ser classificados como sendo mesoporosos, visto que seus respectivos diâmetros se encontram compreendidos dentro da faixa de 2 até 50 nm (20 até 500 Å). Os valores de áreas de mesoporos foram obtidos pelo método BJH a partir da dessorção e para as áreas de microporos utilizou-se o método t-plot.

Com relação aos resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que a nióbia é o catalisador que apresenta a maior área de microporos,  $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , área esta, que pode estar inacessível para os reagentes, que são moléculas grandes, enquanto que os materiais dopados com 1% de Nb apresentam áreas de microporos muito pequenas.

Tabela 9 – Áreas dos poros, definidas por tamanho, obtidas por análise textural dos catalisadores sintetizados

<b>Catalisador</b>	<b>Área de microporos (<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b>	<b>Área de mesoporos (<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b>	<b>Área de macroporos (<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32	52	1,3
TiO <sub>2</sub>	6,1	39,5	3,8
1% Nb/Ti oxalato	2,9	44,4	8,3
1% Nb/Ti peroxo	5	41	5,6
1% Nb/Ti peroxo P25	5,8	46,4	5,9
1% Nb/Ti sol-gel	1,9	75	2,2

Fonte: A autora, 2019.

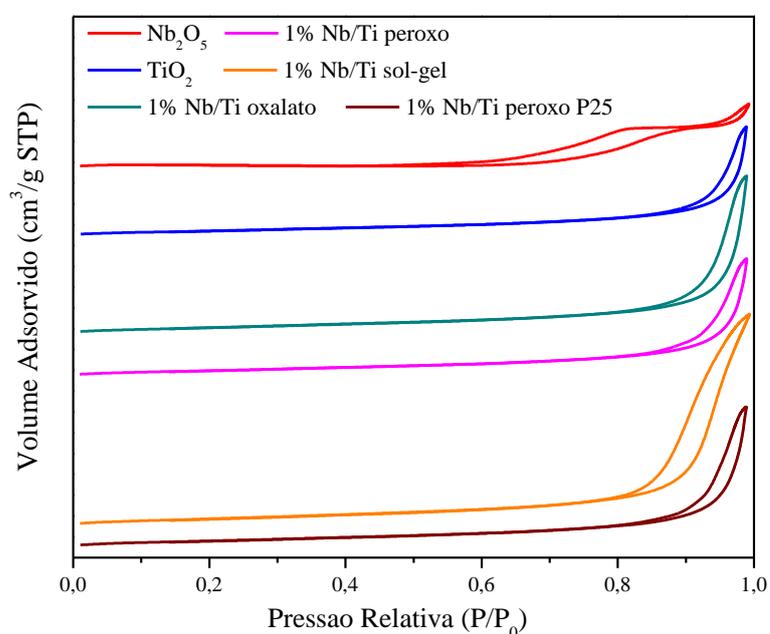
Foram construídas, para os seis catalisadores, as respectivas isotermas de adsorção/dessorção. A Figura 22 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores sintetizados.

Em todas as seis isotermas, a curva inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Essas curvas de dessorção e adsorção não são coincidentes e, esta variação visualizada nas isotermas é chamada de histerese (ou *loop* de histerese), quando o caminho percorrido na adsorção não é o mesmo que na dessorção.

A formação do loop de histerese na isoterma de adsorção indica a existência de mesoporos no sólido estudado, o que é uma informação valiosa no estudo de catalisadores sólidos.

As isotermas possuem uma geometria diferente, dependendo do tipo de porosidade no material, ou da sua ausência. Tendo em vista os seis tipos possíveis de isotermas de adsorção, pode-se dizer que todas elas apresentam características do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos.

Figura 22 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores sintetizados



Fonte: A autora, 2019.

Dependendo da forma dos poros, o *loop* de histerese pode apresentar diferentes formatos. A classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba quatro tipos básicos de histerese. Observando a histerese da isoterma do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , nota-se que a mesma apresenta perfil semelhante ao do tipo H4. Nesse tipo de histerese, os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (AMGARTEN, 2006), o que pode ser evidenciado pelos resultados apresentados na Tabela 10, tendo em vista que o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou elevada área de microporos.

Observando as isotermas dos demais cinco catalisadores, nota-se que todas apresentam histereses com perfis semelhantes aos do tipo H3. O loop de histerese tipo H3 é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda.

Vale a pena ressaltar que os resultados de área de micro, meso e macroporos quando somadas não geram um resultado igual à área total obtida pelo método BET, pois são modelos diferentes.

No caso das amostras estudadas, observa-se que a área de mesoporos obtida pelo método BJH para o catalisador sol-gel é razoavelmente superior ao da área BET, e fica claro que este material é predominantemente mesoporoso, pois a área de mesoporos é muito superior à de micro e macroporos.

### **3.3 Caracterização dos corantes**

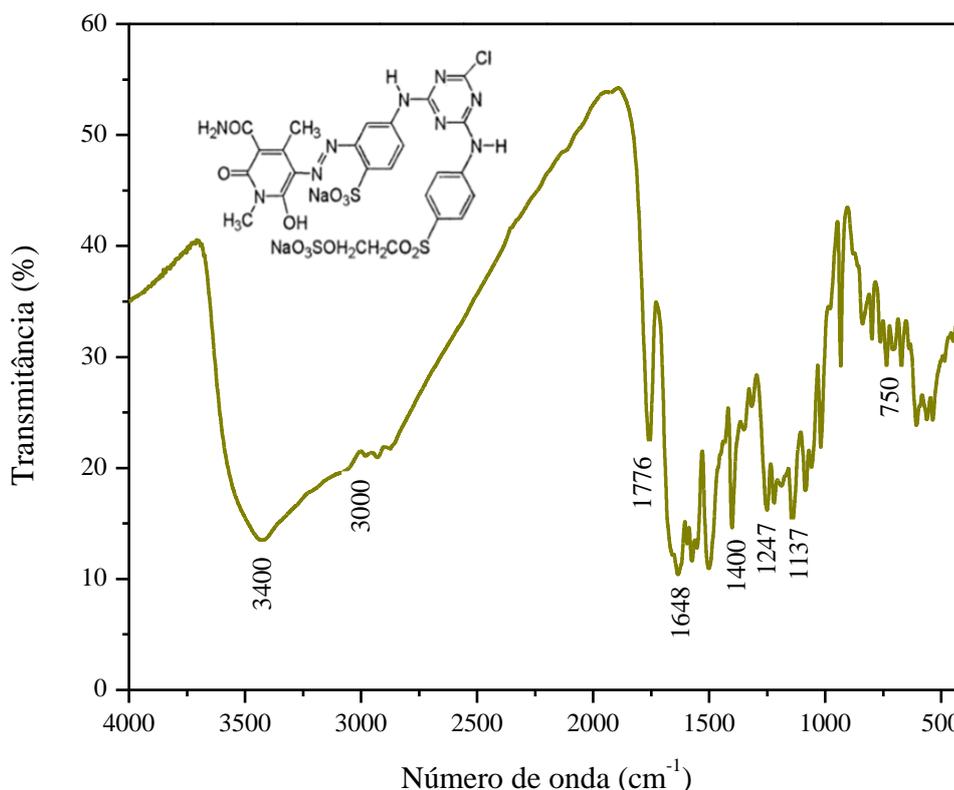
Foi realizada análise de pH de ambas as soluções aquosas dos corantes na concentração de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ . Os valores obtidos de pH foram 4,6 para a solução com o corante Amarelo Reactron 4GL e 6,0 para o corante Marinho Intracron VS-B Ultra. Nota-se, através dos valores de pH, a natureza ácida das soluções desses corantes. Para a mesma concentração, a solução do corante Amarelo é mais ácida que a do corante Marinho. Esta informação é importante porque a adsorção de reagentes na superfície de sólidos é dependente do pH do meio.

#### **3.3.1 Espectroscopia na região de Infravermelho**

As Figuras 23 e 24 mostram os espectros de absorção na região de infravermelho de ambos os corantes puros em fase sólida. É possível identificar bandas atribuídas às vibrações dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas dos corantes.

Analisando o espectro de infravermelho do corante Amarelo (Figura 23), é possível identificar bandas em  $3400\text{ cm}^{-1}$  relativas às ligações O-H, em  $3000\text{ cm}^{-1}$  relativas às ligações C-H, em  $1776\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento de ligação C=O (carbonila), em  $1648\text{ cm}^{-1}$  referentes a ligações C=C, em  $1137\text{ cm}^{-1}$  relativas às ligações C-O, em  $1247\text{ cm}^{-1}$  referentes a ligações C-C, em  $750\text{ cm}^{-1}$  relativas às ligações C-Cl e na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  e em  $1400\text{ cm}^{-1}$  do grupo -N-H de aminas.

Figura 23 – Espectro no infravermelho do corante Amarelo Reactron 4GL



Fonte: A autora, 2019.

A banda larga em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo O-H também deve ter a contribuição de água, uma vez que essa amostra foi manipulada ao ar. Vibrações dos grupos sulfato (S=O) aparecem na região entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1140\text{ cm}^{-1}$ , sendo a mesma região de vibrações dos grupos C-O.

A Tabela 10 apresenta os tipos de vibração e as respectivas frequências presentes nos espectros de infravermelho do corante Amarelo Reactron 4GL, para facilitar a identificação de cada modo vibracional.

Tabela 10 – Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do corante Amarelo Reactron 4GL

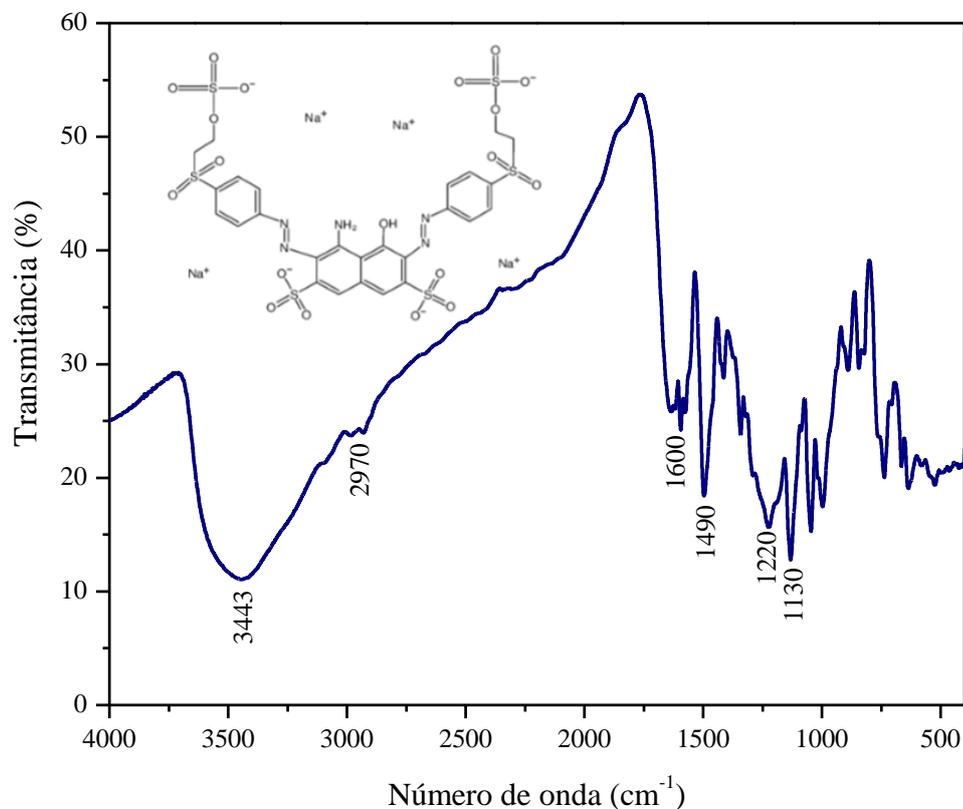
Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração
750	C-Cl
1137	C-O
1200-1140	(S=O)
1247	C-C
1648	C=C
1776	C=O
3000	C-H
3000-1140	Grupo -N-H de aminas
3500-3400	O-H

Fonte: A autora, 2019.

Já no espectro de infravermelho do corante Marinho (Figura 24), também é possível identificar uma banda larga em torno de 3400 cm<sup>-1</sup> relativa às ligações O-H que podem ser do complexo, mas também de água, uma vez que a amostra foi manipulada ao ar.

Bandas de baixa intensidade em torno de 2970 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas às ligações C-H, em torno de 1600 cm<sup>-1</sup> são relativas às ligações C=C, em 1130 cm<sup>-1</sup> referentes às ligações C-O, em 1220 cm<sup>-1</sup> relativas às ligações C-C e em 1490 cm<sup>-1</sup> relativas às ligações N-H.

Figura 24 – Espectro no infravermelho do corante Marinho Intracron VS-B Ultra



Fonte: A autora, 2019.

A Tabela 11 apresenta os tipos de vibração e as respectivas frequências presentes nos espectros de infravermelho do corante Marinho Intracron VS-B Ultra, também para facilitar a identificação e compreensão dos modos vibracionais desta molécula.

Tabela 11 – Tipos de vibração e frequências no espectro de infravermelho do corante Marinho Intracron VS-B Ultra

Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração
1130	C-O
1220	C-C
1490	N-H
1600	C=C
2970	C-H
3400	O-H

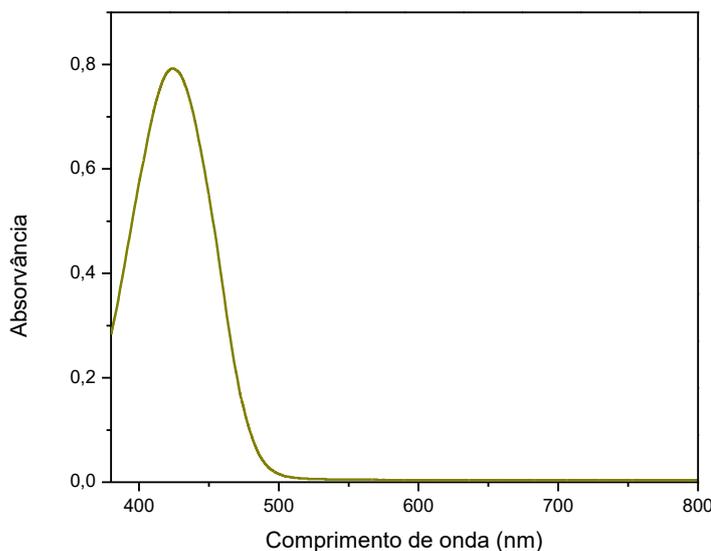
Fonte: A autora, 2019.

### 3.3.2 Espectroscopia na região UV-Vis

As Figuras 25 e 26 mostram os perfis espectrofotométricos de absorção obtidos na região do UV-Visível, entre 380 e 800 nm, das soluções individuais de cada um dos corantes na forma de solução aquosa na concentração de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ .

Analisando-se o espectro, observa-se que o corante Amarelo Reactron 4GL apresenta um pico de absorção bem definido e de elevada intensidade no comprimento de onda 424 nm (Figura 25). Este resultado está em acordo com o esperado, pois é típico de substâncias que absorvem radiação nesta região de baixo comprimento de onda, cuja cor complementar que é observada pelo ser humano é o amarelo.

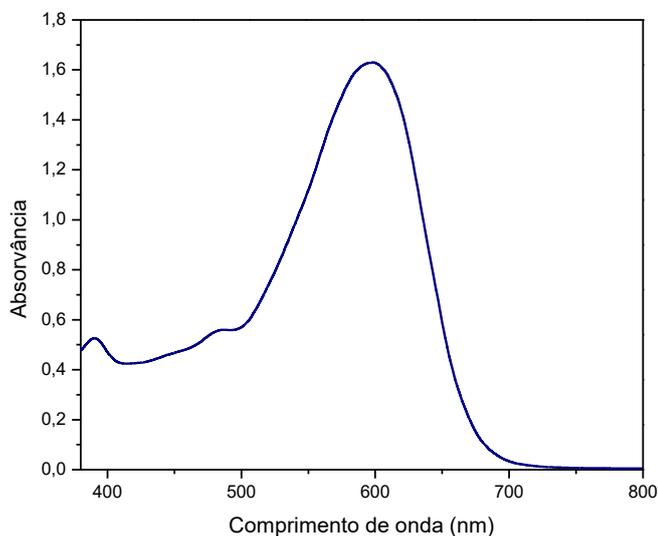
Figura 25 – Perfil espectrofotométrico (380 - 800 nm) de solução aquosa do corante Amarelo Reactron 4GL ( $0,05 \text{ g L}^{-1}$ )



Fonte: A autora, 2019.

O corante Marinho Intracron VS-B Ultra apresenta um pico bem definido e de absorvância máxima no comprimento de onda 597 nm (Figura 26), cuja cor complementar observada pelo ser humano é o azul, de acordo com a radiação absorvida. Ele também possui outros dois picos de intensidade muito inferiores quando comparado ao de 597 nm, mas que também caracterizam esse corante, e são eles: 391 e 488 nm.

Figura 26 – Perfil espectrofotométrico (380 - 800 nm) de solução aquosa do corante Marinho Intracron VS-B Ultra (0,05 g L<sup>-1</sup>)



Fonte: A autora, 2019.

O grupo cromóforo azo deste corante apresenta absorção máxima em 597 nm, mas os grupos aromáticos substituídos é que são capazes de absorver radiação na região do ultravioleta, por este motivo neste corante se observa também a absorção em comprimentos de onda menores (ZANELLA *et al.*, 2010).

Identificados os picos característicos dos corantes, foi possível a construção das curvas de calibração como será mostrado e discutido no item 3.3.3.

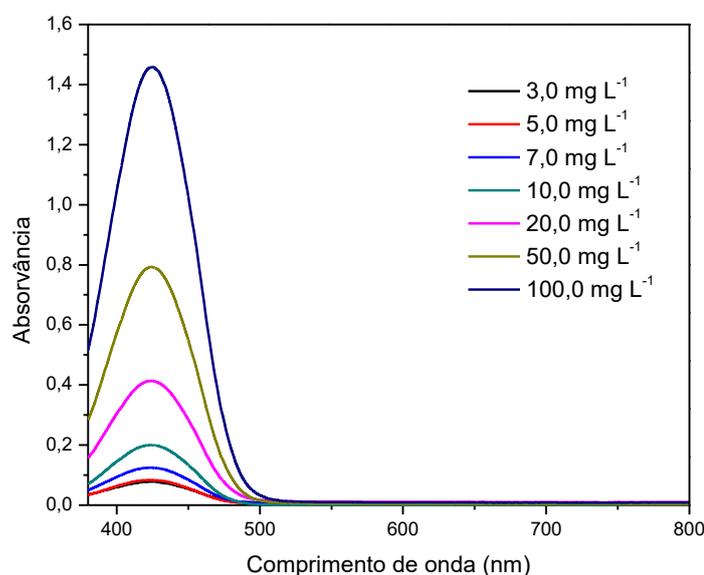
### 3.3.3 Curva de calibração dos corantes

Para ambos os corantes, a construção das curvas de calibração foi realizada a partir dos valores de absorvância máxima obtidos para cada solução preparada com diferentes concentrações, conforme descrito no item 2.4 (dados complementares estão no Apêndice).

### 3.3.3.1 Corante Amarelo Reactron 4GL

Foram preparadas sete soluções com diferentes concentrações do corante Amarelo Reactron 4GL (3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 20,0; 50,0 e 100,0 mg L<sup>-1</sup>). Foi feita, então, uma varredura espectrofotométrica de cada solução entre 380 e 800 nm. A Figura 27 apresenta os perfis espectrofotométricos obtidos para todas as soluções desse corante com diferentes concentrações.

Figura 27 - Perfis espectrofotométricos das soluções do corante Amarelo com diferentes concentrações

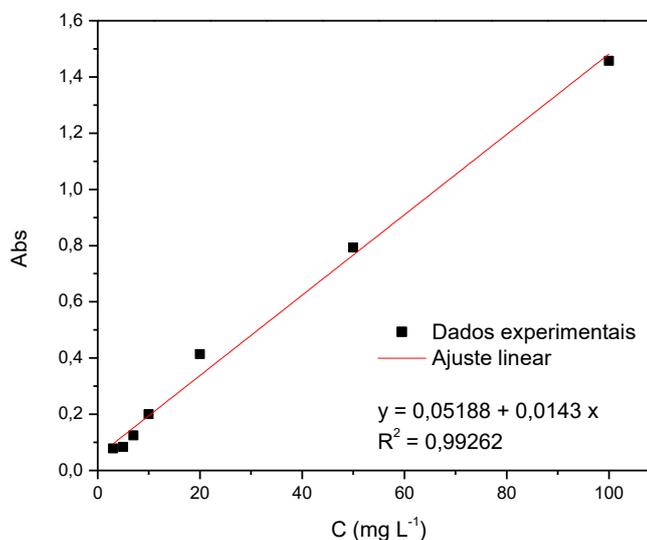


Fonte: A autora, 2019.

Para as diferentes concentrações, observa-se a presença do pico característico do corante Amarelo Reactron 4GL, descrito anteriormente (424 nm).

Utilizando os dados da varredura para as diferentes concentrações e o máximo de absorção do pico a 424 nm como referência, foi possível a construção da curva de calibração deste corante, como mostra a Figura 28.

Figura 28 - Curva de calibração do corante Amarelo (424 nm)



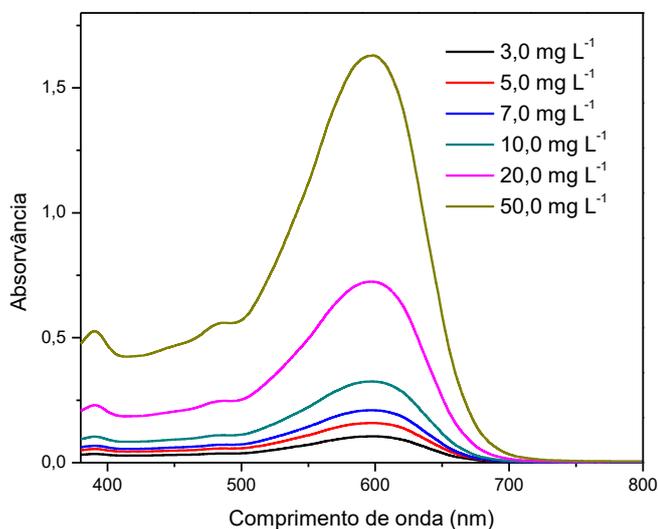
Fonte: A autora, 2019.

Realizando-se o ajuste dos dados experimentais para uma equação linear, obteve-se uma equação de reta do tipo  $y = 0,05188 + 0,0143 x$ . O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,99262, o qual foi considerado um valor razoável, sendo, então, esta curva de calibração utilizada para futuras determinações das concentrações das alíquotas retiradas do meio reacional contendo o corante Amarelo.

### 3.3.3.2 Corante Marinho Intracron VS-B Ultra

Assim como procedeu-se com o corante Amarelo, foram preparadas soluções com diferentes concentrações do corante Marinho Intracron VS-B Ultra (3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 20,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup>). Foi realizada, então, a varredura na região entre 380 e 800 nm. A Figura 29 apresenta os perfis espectrofotométricos obtidos em função da concentração das soluções desse corante.

Figura 29 - Perfis espectrofotométricos das soluções do corante Marinho com diferentes concentrações



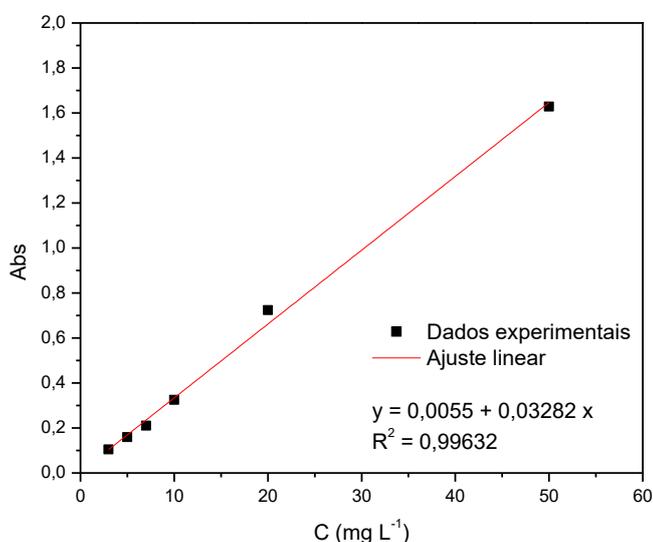
Fonte: A autora, 2019.

Para as diferentes concentrações, observa-se a presença de um pico característico bem definido, descrito anteriormente (597 nm).

Utilizando os dados da varredura para as diferentes concentrações e o valor de absorvância do pico a 597 nm, foi possível a construção da curva de calibração para o corante Marinho (Figura 30).

A partir dos dados experimentais, realizou-se o ajuste linear, obtendo-se uma equação de reta do tipo  $y = 0,0055 + 0,03282 x$ . O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,99632, o que viabilizou o uso desta curva de calibração para os ensaios realizados com o corante Marinho.

Figura 30 - Curva de calibração do corante Marinho (597 nm)



Fonte: A autora, 2019.

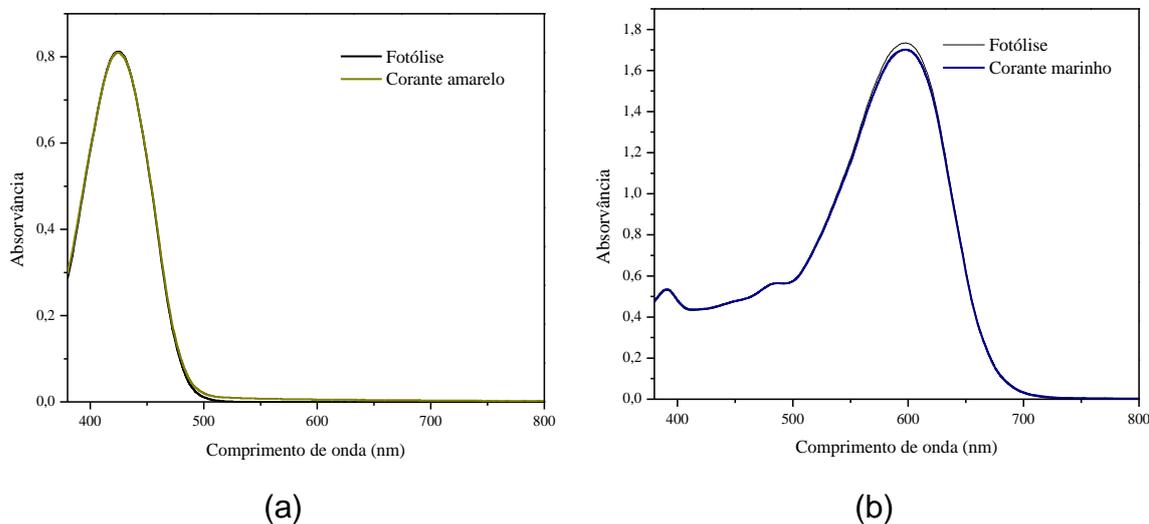
### 3.4 Testes de fotólise dos corantes

Os resultados dos ensaios de fotólise, realizados de acordo com o item 2.4, são apresentados a seguir. Foram utilizadas soluções aquosas de cada corante na concentração de 0,05 g L<sup>-1</sup> e tempo de incidência de radiação visível de duas horas.

A Figura 31 mostra os perfis espectrofotométricos das soluções dos corantes antes e após a incidência da radiação visível.

Nota-se, pela Figura 31, que a fotólise apresenta efeito desprezível no que diz respeito às mudanças no comportamento espectrofotométrico de ambas as soluções de corante, já que houve a coincidência das curvas obtidas antes e após a realização deste teste. Portanto, a fotólise isolada não promoveu a remoção de cor de ambos os corantes, Amarelo Reactron 4GL e Marinho Intracron VS-B Ultra.

Figura 31 – Perfis espectrofotométricos das soluções de corante antes e depois da fotólise por 2 h: (a) Amarelo Reactron 4GL e (b) Marinho Intracron VS-B Ultra



Fonte: A autora, 2019.

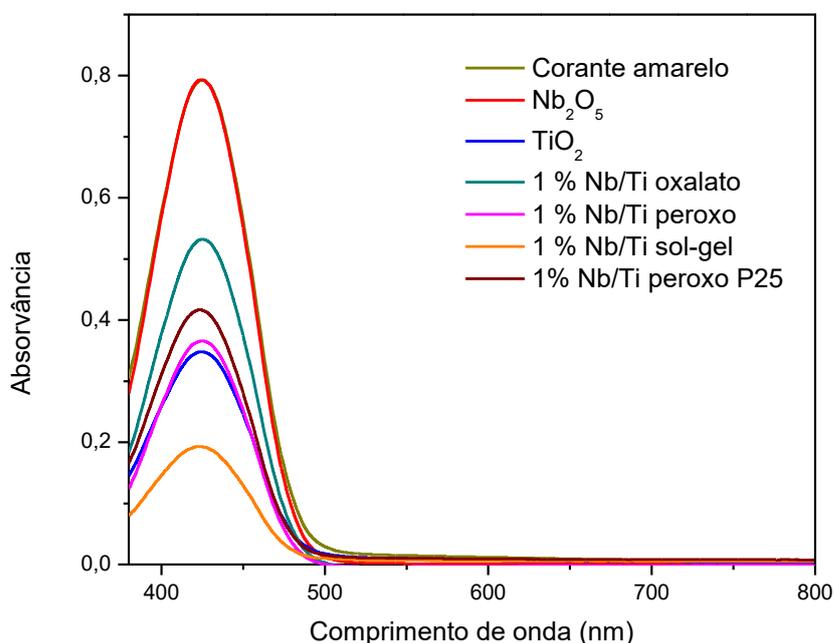
### 3.5 Testes de adsorção e fotocatalise com os corantes

Para os seis catalisadores sintetizados, foram realizados testes de adsorção seguindo metodologia citada no item 2.4, isto é, na ausência de radiação, enquanto que os mesmos testes realizados na presença de radiação foram denominados de fotocatalise.

#### 3.5.1 Corante Amarelo Reactron 4GL

A Figura 32 mostra os perfis espectrofotométricos obtidos antes e após o processo de adsorção do corante Amarelo por 2 h utilizando os diferentes catalisadores.

Figura 32 – Perfis espectrofotométricos do corante Amarelo antes e depois da adsorção por 2 h com todos os catalisadores estudados



Fonte: A autora, 2019.

Utilizando as curvas espectrofotométricas da Figura 32 e a equação obtida na calibração do corante Amarelo, foi possível quantificar o percentual de descoloramento obtido apenas devido à adsorção do corante em cada catalisador, sendo os resultados mostrados na Tabela 12.

Vale ressaltar que o resultado de absorção da solução original de corante apresentado na Figura 32 foi aquele obtido no experimento realizado com a nióbia pura, mas para o cálculo de descoloramento utilizou-se a medida de absorção da solução no mesmo dia em que foi realizada a medida após o teste catalítico, para minimizar erros.

Dentre todos os catalisadores avaliados, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi o único que apresentou efeito nulo na descoloração do corante Amarelo, apenas por adsorção. O catalisador 1% Nb/Ti sol-gel foi o melhor dentre os seis catalisadores testados, contribuindo com 77,8% na descoloração do corante Amarelo. Os demais quatro catalisadores apresentaram efeito significativo na descoloração com percentuais acima de 33%.

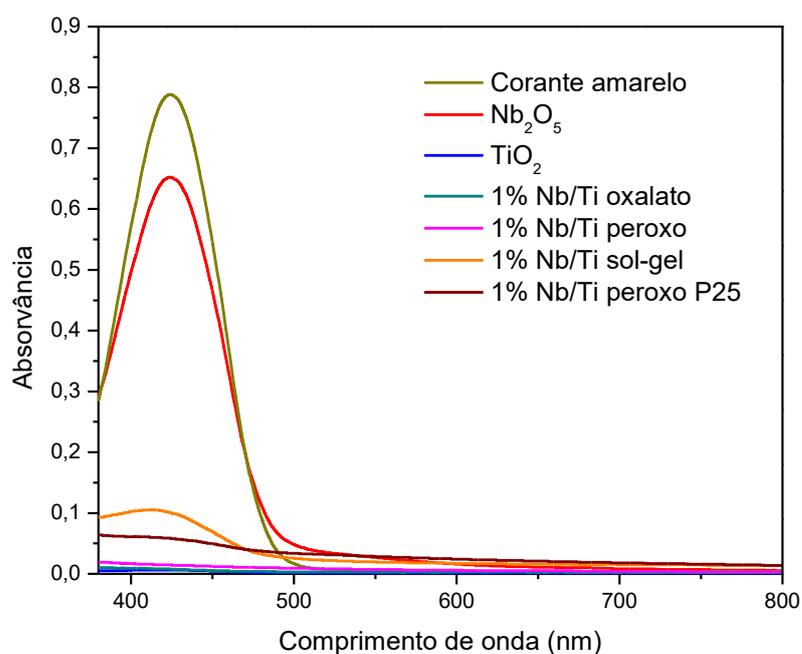
Tabela 12 – Percentual de descolorimento obtido por adsorção do corante Amarelo utilizando cada um dos catalisadores

Catalisador	Abs. inicial (424 nm)	Abs. após ads. (424 nm)	% descolorimento
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,793	0,793	0
TiO <sub>2</sub>	0,800	0,348	60,4
1% Nb/Ti oxalato	0,772	0,532	33,3
1% Nb/Ti peroxo	0,778	0,366	56,7
1% Nb/Ti peroxo P25	0,734	0,417	46,5
1% Nb/Ti sol-gel	0,688	0,193	77,8

Fonte: A autora, 2019.

Os resultados dos testes de fotocatalise com os mesmos catalisadores sintetizados e a mesma solução, realizados seguindo metodologia citada no item 2.4, estão apresentados na Figura 33, como perfis espectrofotométricos antes e após o processo fotocatalítico do corante Amarelo.

Figura 33 – Perfis espectrofotométricos do corante Amarelo antes e depois da fotocatalise por 2 h com todos os catalisadores estudados



Fonte: A autora, 2019.

Os respectivos resultados apresentados na forma de percentual de descoloramento nestes experimentos de fotocatalise, pelo uso simultâneo da radiação e do catalisador, estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Percentual de descoloramento obtido na fotocatalise do corante Amarelo para cada um dos catalisadores após 2 h de reação

<b>Catalisador</b>	<b>Abs. inicial (424 nm)</b>	<b>Abs. após fotoc. (424 nm)</b>	<b>% descoloramento</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,789	0,653	18,5
TiO <sub>2</sub>	0,790	0,006	100
1% Nb/Ti oxalato	0,779	0,008	100
1% Nb/Ti peroxo	0,791	0,015	100
1% Nb/Ti peroxo P25	0,729	0,059	98,9
1% Nb/Ti sol-gel	0,797	0,101	93,4

Fonte: A autora, 2019.

Dentre os catalisadores testados, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi o que apresentou o menor percentual de descoloração do corante Amarelo através do processo fotocatalítico, apenas 18,5%. Por outro lado, o TiO<sub>2</sub>, o 1% Nb/Ti oxalato e o 1% Nb/Ti peroxo apresentaram 100% de eficiência na descoloração do corante Amarelo.

Os catalisadores 1% Nb/Ti sol-gel e 1% Nb/Ti peroxo P25 também tiveram ótimos desempenhos, apresentando uma descoloração bastante significativa do corante, com percentuais acima de 93%.

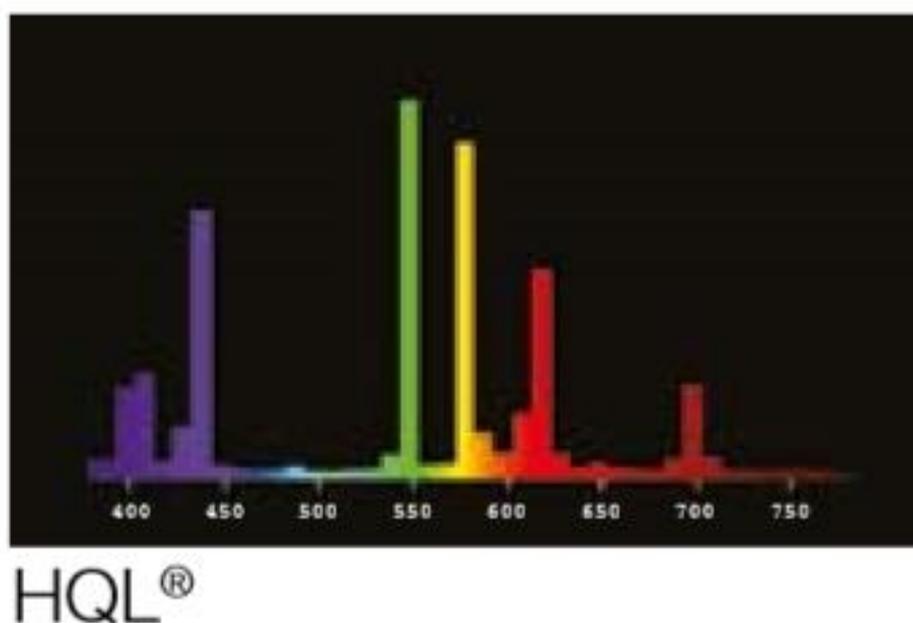
Comparando estes resultados de descoloração obtidos nos testes fotocatalíticos com os resultados de DRS (Figura 20), é possível sugerir que o espectro da radiação gerada pela lâmpada utilizada (lâmpada OSRAM HQL 125 W) nas reações também abranja uma pequena parcela de radiação na região UV. Esta sugestão pode ser feita porque, segundo os resultados de DRS, os catalisadores não absorvem na região do visível, portanto, não deveriam ser tão ativos ao se usar uma lâmpada que emite apenas no visível.

A lâmpada utilizada nos testes catalíticos é de vapor de mercúrio, que gera radiação em uma faixa ampla de comprimento de onda. Entretanto, o revestimento interno do bulbo é feito de um material fluorescente (fósforo) que absorve a radiação UV e emite no visível.

Como os catalisadores a base de titânio apresentaram grande atividade catalítica na presença desta lâmpada, o mais provável é que ela também gere radiação UV.

Tal fato pode ser comprovado por meio do espectro da radiação gerada pela lâmpada utilizada, tendo em vista que existe uma baixa emissão de radiação na região do UV, isto é, abaixo de 400 nm, como mostra a Figura 34.

Figura 34 – Espectro da radiação gerada pela lâmpada a vapor de mercúrio da OSRAM HQL 125 W



Fonte: LEDVANCE, 2016.

Até onde foram as pesquisas realizadas na literatura, não foi possível identificar trabalhos que utilizassem o tratamento fotocatalítico para este mesmo corante Amarelo Reactron 4GL com sólidos a base de nióbio, por este motivo, os resultados foram comparados com os obtidos por Ghugal, Umare e Sasikala (2015).

Eles observaram que a atividade fotocatalítica da titânia comercial P25 foi maior que a da titânia dopada com 1% de nióbia, para a descoloração de solução aquosa do alaranjado de metila sob luz visível.

Em 90 minutos de teste, a eficiência da titânia comercial na degradação foi de 59% enquanto que a da titânia dopada com 1% de nióbia foi de 37%. O experimento fotocatalítico foi realizado com uma proporção de 0,35 g de catalisador para 125 mL da solução de alaranjado de metila (15 ppm). Neste trabalho da literatura, observa-se

que a incorporação de uma pequena quantidade de nióbio à titânia comercial P25 gerou uma diminuição na capacidade de descolorimento, diferentemente do que foi observado nesta dissertação.

Esta diferença pode ser explicada pelo fato do corante Amarelo e o alaranjado de metila apresentarem estruturas químicas distintas além das condições reacionais também não terem sido idênticas, como por exemplo a massa de catalisador, fatores determinantes que interferem no grau de degradação das moléculas.

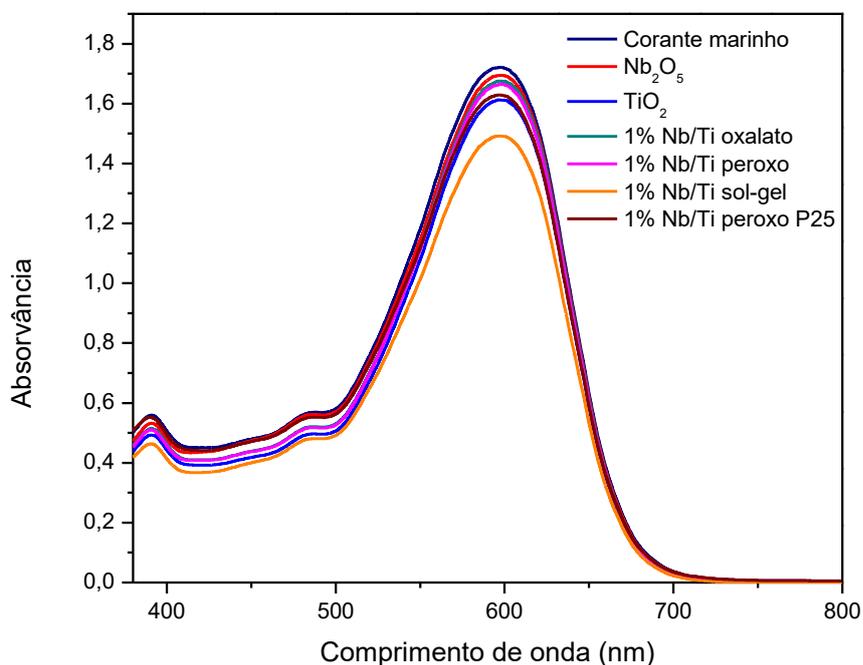
O método de incorporação do nióbio à titânia também é relevante, e os autores prepararam solução de  $\text{NbCl}_5$  dissolvido em HCl concentrado em quantidade suficiente para a obtenção de materiais com teores nominais de 1% em massa de Nb em relação ao Ti. Ao final, o material foi seco em estufa e calcinado a 500 °C por 2 h, sendo, portanto, materiais com características distintas das propriedades dos materiais obtidos neste trabalho.

Vale a pena ressaltar o elevado grau de descoloração obtido com o catalisador obtido pelo método sol-gel, tanto por adsorção quanto por fotocatalise, pois este foi obtido por método diferente e inédito na literatura, diferentemente dos outros no qual utilizou-se a titânia P25, que é um material comercial, cuja síntese já está otimizada para obtenção de um fotocatalisador eficiente.

### **3.5.2 Corante Marinho Intracron VS-B Ultra**

A Figura 35 mostra os perfis espectrofotométricos obtidos das soluções do corante Marinho Intracron VS-B Ultra antes e após o processo de adsorção com todos os catalisadores estudados.

Figura 35 – Perfis espectrofotométricos do corante Marinho antes e depois da adsorção por 2 h com todos os catalisadores estudados



Fonte: A autora, 2019.

Os respectivos valores obtidos após quantificação em termos de percentual de descolorimento, utilizando-se a medida de absorção inicial no dia de realização do experimento, estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Percentual de descolorimento obtido por adsorção do corante Marinho utilizando cada um dos catalisadores

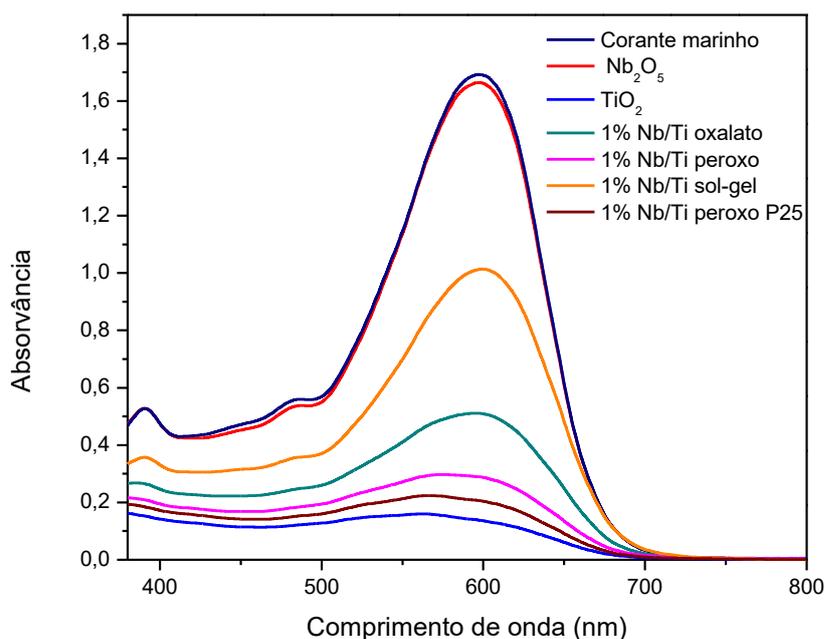
<b>Catalisador</b>	<b>Abs. inicial (597 nm)</b>	<b>Abs. após ads. (597 nm)</b>	<b>% descolorimento</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,694	1,722	0
TiO <sub>2</sub>	1,702	1,613	5,8
1% Nb/Ti oxalato	1,703	1,675	1,9
1% Nb/Ti peroxo	1,706	1,664	2,9
1% Nb/Ti peroxo P25	1,559	1,629	0
1% Nb/Ti sol-gel	1,536	1,492	4,3

Fonte: A autora, 2019

Não foi conseguida nenhuma remoção de cor do corante Marinho por meio do processo de adsorção utilizando o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou o catalisador 1% Nb/Ti peroxo P25. Os outros quatro catalisadores também se mostraram pouco eficientes no processo de adsorção, apresentando pouca contribuição (entre 1,9 e 5,8%) na descoloração do corante Marinho.

A Figura 36 mostra os perfis espectrofotométricos da solução do corante Marinho Intracron VS-B Ultra antes e após a fotocatalise com todos os catalisadores e a Tabela 15 mostra os respectivos percentuais de remoção de cor conseguido no processo.

Figura 36 – Perfis espectrofotométricos do corante Marinho antes e depois da fotocatalise por 2 h com todos os catalisadores estudados



Fonte: A autora, 2019.

Dentre todos os catalisadores estudados, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi o único que apresentou efeito desprezível na descoloração do corante Marinho (1,0%). O catalisador 1% Nb/Ti sol-gel promoveu cerca de 39,2% de descoloração, um percentual muito superior ao obtido no processo de adsorção (4,3%). Os demais quatro catalisadores apresentaram desempenhos superiores, com percentuais acima de 71% de descoloração do corante Marinho, valores também muito superiores aos obtidos, pelo

mesmo período de tempo, na adsorção, indicando que a diminuição da coloração ocorre principalmente devido a reações de fotocatalise e não de adsorção. Conseqüentemente, estes resultados confirmam a importância do uso simultâneo do catalisador e da radiação para se conseguir um resultado satisfatório na remoção de cor do corante Marinho.

Tabela 15 – Percentual de descolorimento obtido na fotocatalise do corante Marinho para cada um dos catalisadores após 2 h de reação

<b>Catalisador</b>	<b>Abs. inicial (597 nm)</b>	<b>Abs. após fotoc. (597 nm)</b>	<b>% descolorimento</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,693	1,663	1,0
TiO <sub>2</sub>	1,711	0,138	92,2
1% Nb/Ti oxalato	1,715	0,511	71,2
1% Nb/Ti peroxo	1,723	0,290	83,3
1% Nb/Ti peroxo P25	1,714	0,206	88,3
1% Nb/Ti sol-gel	1,695	1,012	39,2

Fonte: A autora, 2019.

A titânia pura foi o catalisador mais eficiente para descolorir a solução de corante Marinho. No entanto, o método de incorporação do nióbio à titânia interferiu fortemente no desempenho do catalisador dopado obtido, o que ficou evidente ao se modificar o precursor de nióbio usado na impregnação, pois os catalisadores obtidos a partir do peroxocomplexo foram mais ativos do que o complexo oxalato da CBMM. Adicionalmente, ao se realizar a impregnação na titânia P25 original gerou-se um catalisador mais ativo do que no mesmo material calcinado. Estes resultados abrem a perspectiva de que o método de incorporação do nióbio à titânia pode ser modificado no sentido de obtenção de catalisadores mais ativos.

Outro aspecto que deve ser ressaltado é que a descoloração de corantes pode ocorrer via degradação redutiva apenas do grupo cromóforo azo dando origem a substâncias contendo grupos amino e aromáticos substituídos (Devi *et al.*, 2009; ZANELLA *et al.*, 2010). Neste caso, o processo de mineralização é baixo, pois apesar de ocorrer a descoloração devido à mudança do grupo cromóforo, a solução continua tendo um elevado teor de carbono, o que pode ser evidenciado pela presença de grupos aromáticos.

Os resultados fotocatalíticos apresentados na Figura 36 indicam que a absorção na região de menor comprimento de onda diminuiu (abaixo de 400 nm), então os grupos aromáticos ou foram decompostos ou sofreram mudança de estrutura tal, que a região de absorção se alterou. Zanella e colaboradores (2010) verificaram este efeito de diminuição da absorção na região de absorção do corante azul, mas as soluções continuavam a absorver uma quantidade significativa de radiação abaixo de 300 nm, devido à pequena mineralização e permanência dos compostos orgânicos. Portanto, é importante que, posteriormente, sejam realizadas análises para determinação de carbono e assim se verifique se os catalisadores dopados com nióbio têm a mesma capacidade para promover a desmineralização que a titânia pura, ou se são mais seletivos.

Não foram encontrados na literatura trabalhos reportando o desempenho de catalisadores contendo nióbio para o tratamento fotocatalítico do mesmo corante Marinho empregado no presente estudo, por este motivo, os resultados foram comparados com os obtidos utilizando um corante similar, o azul de metileno, sobre catalisadores contendo nióbio. Gomez e Paez (2015) sintetizaram sólidos mesoporosos do tipo Nb/MCM-41 via método sol-gel e impregnação e os empregaram no processo de fotodegradação deste corante.

Os resultados mostram que o sólido obtido pelo método sol-gel contendo 20% de Nb apresentou uma porcentagem de descoloração muito maior que o sólido obtido por impregnação, com valores de 60,6% e 16,7%, respectivamente. Os testes foram realizados utilizando-se uma proporção de 10 mg de catalisador para 200 mL de solução de azul de metileno sob radiação UV. A descoloração foi determinada por análises de amostras retiradas periodicamente e analisadas em 665 nm utilizando um espectrofotômetro.

Os resultados deste trabalho da literatura indicam que catalisadores a base de nióbio apresentam atividade apreciável na descoloração de corante azul. No entanto, infelizmente, os autores não compararam o desempenho dos catalisadores obtidos com a titânia pura, que poderia ser utilizada como referência por ser conhecida como um excelente fotocatalisador. Além do mais, a estrutura do azul de metileno é diferente do corante Marinho utilizado, que é conhecido por ser um corante bastante refratário, e, portanto, difícil de ser decomposto.

Os resultados deste trabalho da literatura reiteram a importância do método de síntese utilizado para obter os catalisadores, uma vez que os materiais mesoporosos

obtidos pelo método sol-gel foram muito mais ativos que os obtidos por impregnação, apesar de serem materiais de nióbio sobre uma peneira molecular, a MCM-41, que é muito diferente da titânia.

Ferraz *et al.* (2016) também realizaram ensaios de fotocatalise com azul de metileno. Eles empregaram diferentes catalisadores, dentre eles o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratado com peróxido de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em um reator de batelada, sob agitação magnética e luz visível, ao longo de duas horas e meia. Foram utilizados 50 mL de uma solução aquosa de azul de metileno com 50 mg de fotocatalisador e 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%). A concentração do azul de metileno foi monitorada por um espectrofotômetro de radiação UV-Vis. Como resultado, foi obtido um percentual de remoção de cor de aproximadamente 80%. Esse trabalho reitera o uso do pentóxido de nióbio como semiconductor tendo em vista o resultado significativo de descoloramento obtido na fotocatalise.

Vale discutir que este resultado não está em acordo com o observado na presente dissertação, o que pode ser explicado antes de tudo pela natureza do corante, mas também pelas características dos catalisadores e, sobretudo, pela lâmpada usada, que pode gerar radiação em uma faixa de valores de comprimento de onda. Os autores deste trabalho também não compararam a atividade da titânia nas mesmas condições reacionais em que as nióbias foram testadas, nem na ausência do peróxido de hidrogênio, o que poderia indicar que as condições utilizadas no teste aumentaram o desempenho da nióbia, como quantidade de catalisador e o peróxido, por exemplo.

## CONCLUSÕES

Os complexos TPA e TPAox foram sintetizados e caracterizados por TG, DRX, FTIR e DRS. Pela análise das curvas de TG e DTG, constatou-se que a decomposição térmica do TPA se deu em um evento térmico enquanto que a do TPAox ocorreu em pelo menos três etapas. O rendimento das sínteses foi calculado e o resultado encontrado foi de 62% para a síntese do TPA e de 93% para a síntese do TPAox.

Foram sintetizados quatro catalisadores contendo cerca de 1% em massa de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em  $\text{TiO}_2$  para uso no decoloramento fotocatalítico de corantes têxteis. Três deles obtidos por impregnação ao ponto úmido da titânia usando soluções de oxalato amoniacal de nióbio e diperoxo dioxaloniobato de amônio e, um por processo sol-gel, seguidos de calcinação a 500 °C. As metodologias utilizadas para síntese de titânias dopadas com nióbia propostas são originais, sobretudo o processo sol-gel e o método de impregnação a partir do peroxocomplexo.

Por meio de impregnação, as titânias dopadas obtidas apresentam propriedades físico-químicas semelhantes à da titânia P25 original, com fases anatase e rutilo. O material obtido pelo método sol-gel apresenta elevada cristalinidade, com predominância da estrutura denominada brookita, que é uma fase de titânia difícil de ser obtida, segundo a literatura, e que apresentou elevada atividade fotocatalítica. Este resultado abre a possibilidade de investigação de diferentes parâmetros de síntese para obtenção de materiais mais ativos, tendo em vista que esta síntese foi realizada pela primeira vez.

Pelos resultados de FTIR, verifica-se que todos os catalisadores sintetizados apresentam bandas características referentes à presença de água, possivelmente proveniente da umidade atmosférica. Nos espectros dos catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$ , também é possível verificar a existência de banda relativa às ligações O-Ti-O e Ti-O-Ti. Com relação ao catalisador 1% Nb/Ti sol-gel, este apresentou banda referente ao íon  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Pela análise dos espectros obtidos por espectroscopia de refletância difusa, observou-se que a adição de 1% de Nb aumentou ligeiramente a absorção de luz na região do visível para o catalisador 1% Nb/Ti sol-gel, sendo, portanto, um indicativo de que a ativação desse fotocatalisador pode ser facilitada na região do visível. Os

valores de *band gap* de semicondutores também foram estimados. Os resultados mostram que não houve uma variação significativa nos *gaps* de energia obtidos.

No que diz respeito à análise textural, observou-se que a adição de 1% de nióbia por impregnação não contribuiu para alteração da área dos materiais obtidos por impregnação, com exceção do 1% Nb/Ti peroxo P25 que apresentou um aumento de 13,6% em relação à titânia pura. O catalisador obtido pelo método sol-gel (1% Nb/Ti sol-gel) apresentou uma área específica cerca de 34,1% maior que a da titânia. Já com relação ao diâmetro médio de poros, a adição de 1% de nióbia contribuiu para o aumento do diâmetro dos catalisadores 1% Nb/Ti oxalato e 1% Nb/Ti sol-gel, que apresentaram um diâmetro médio de poros maior que o da titânia pura em 17,4% e 11,1%, respectivamente.

A fotólise isolada das soluções de corante realizada na mesma condição reacional, mas sem a presença de catalisador, não promoveu a remoção de cor de ambos os corantes, o que indica que apenas a presença da radiação visível não é responsável pela decomposição dos grupos cromóforos.

Nos testes de adsorção utilizando o corante Amarelo, realizados apenas na ausência da radiação visível, mas com os catalisadores, verificou-se que o catalisador 1% Nb/Ti sol-gel foi o melhor dentre os seis catalisadores testados, contribuindo com 77,8% na descoloração do corante. Os catalisadores TiO<sub>2</sub>, 1% Nb/Ti oxalato, 1% Nb/Ti peroxo e 1% Nb/Ti peroxo P25 também apresentaram efeito significativo na descoloração, com percentuais acima de 33%.

Nos testes de fotocatalise utilizando o corante Amarelo, os catalisadores TiO<sub>2</sub>, 1% Nb/Ti oxalato e 1% Nb/Ti peroxo apresentaram 100% de eficiência na descoloração do corante. Os catalisadores 1% Nb/Ti sol-gel e 1% Nb/Ti peroxo P25 também tiveram ótimos desempenhos, apresentando uma descoloração bastante significativa, com percentuais acima de 93%.

Não foi conseguida nenhuma remoção de cor do corante Marinho por meio do processo de adsorção utilizando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou o catalisador 1% Nb/Ti peroxo P25. Os outros quatro catalisadores também se mostraram pouco eficientes no processo de adsorção.

Nos testes de fotocatalise utilizando o corante Marinho, os catalisadores apresentaram, de uma maneira geral, desempenhos superiores aos obtidos no processo de adsorção, chegando a percentuais acima de 71% de descoloramento, o que indica que, além da adsorção, os catalisadores promovem o processo

fotocatalítico também. Vale a pena ressaltar que, apesar dos catalisadores não apresentarem absorção de radiação na região do visível, devido aos resultados de DRS, os materiais apresentaram atividade fotocatalítica, o que indica que a lâmpada usada também gera radiação de luz UV.

## SUGESTÕES

Seguem como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a viabilidade de recuperação e reuso dos catalisadores sintetizados nas mesmas condições de avaliação catalítica;
- Avaliar a concentração de matéria orgânica presente nas soluções antes e depois dos tratamentos fotocatalíticos através da metodologia analítica do carbono orgânico total;
- Sintetizar a titânia pura pelo método sol-gel nas mesmas condições utilizadas e estudar mais detalhadamente a estrutura cristalina brookita do material obtido e deste novo material;
- Variar os parâmetros de síntese do método sol-gel, quais sejam, pH, tempo de precipitação, tempo de envelhecimento e temperatura, de modo a estudar como a tecnologia de preparo se relaciona e interfere nas principais propriedades do catalisador obtido;
- Obter materiais com diferentes teores de nióbio para serem testados no mesmo sistema catalítico;
- Realizar testes catalíticos com luz solar;
- Investigar a radiação emitida pela lâmpada utilizada nos testes catalíticos para confirmar a emissão de radiação UV.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Indústria têxtil e de confecção brasileira. São Paulo, 2017. Disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 17 jul. 2018.

AEGERTER, M. A. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* v. 68, n. 3-4, p. 401-422, jun. 2001.

ADOMNITEI, C. *et al.* Nb-doped TiO<sub>2</sub> thin films as photocatalytic materials. *Bulletin of Materials Science*, v. 38, p. 1259-1262, 2015.

ALMEIDA, L. N. B. *Estudo de catalisadores e condições operacionais na degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea*. 2017. Dissertação - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

AMGARTEN, D.R. *Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso*. 2006. 66f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com propriedades eletrocromicas. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 21, n. 3, jun. 1998.

BAYOT, D.; TINANT, B.; DEVILLERS, M. Homo- and Heterobimetallic Niobium<sup>v</sup> and Tantalum<sup>v</sup> Peroxo-tartrate Complexes and Their Use as Molecular Precursors for Nb-Ta Mixed Oxides. *Inorg. Chem.* Louvain-la-Neuv, Bélgica, v. 44, n. 5, 1554-1562, 2005.

BAYOT, D.; TINANT, B.; DEVILLERS, M. Spectroscopic and structural characterizations of ammonium peroxo-carboxylato molybdate (VI) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, v. 357, n. 3, p. 809-816, 2004.

BAYOT, D.; TINANT, B.; DEVILLERS, M. Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 78, p.439-447, 2003.

BELTRAME, L. T. C. *Sistemas Microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis*. 2006. 216f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2006.

BOLZON, L. B. *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como Fotocatalisador para a Degradação de Índigo de Carmina*. 2007. 55f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2007.

BOLZON, L. B.; PRADO, A. G. S. Effect of protonation and deprotonation on surface charge density of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A thermodynamic approach. *J Therm Anal Calorim*, v.106, p. 427-430, 2011.

BOU-ORM, N. B. *et al.* Modification of acid-base properties of TiO<sub>2</sub> by Nb and Mg dopants: Influence on the activity of Pd-Cu/(Mg, Nb)-TiO<sub>2</sub> catalysts for nitrate hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 467, p. 414-420, 2013.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of SolGel Processing*. v. 3, 1990.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 3, p. 3531-3555, 2018.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catal.Today*, v. 77, p. 299-314, 2003.

CASSAIGNON, S.; KOELSCH, M.; JOLIVET, J. From TiCl<sub>3</sub> to TiO<sub>2</sub> nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, p. 695-700, 2007.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J. *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Matérias Têxteis*. Barcelona: Universidade Politécnica de Barcelona, 1981.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos *Química Nova, São Paulo*, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHALESHTORI, M. Z. *et al.* New porous titanium–niobium oxide for photocatalytic degradation of bromocresol green dye in aqueous solution. *Materials Research Bulletin*, v. 48, p. 3961-3967, 2013.

CHAMBRÉ, D. R.; BODESCU, A. M.; SÎRGHIE, C. Thermal decomposition of the oxodiperoxo-molibdenum (VI)-potassium oxalate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 112, n. 2, p. 851-857, 2013.

CNI (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS). *O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade*. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, Brasília: CNI, 2017.

COLPINI, L. M. S. *et al.* Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 525-529, 2008.

D'ARIENZO, M. *et al.* Hydrothermal N-doped TiO<sub>2</sub>: Explaining photocatalytic properties by electronic and magnetic identification of N active sites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, p. 149-155, 2009.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ASGHAR, Y. Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, p. 275-279, 2007.

DEBECKER, D. P.; HULEA, V.; MUTIN, P. H. Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 451, p. 192- 206, 2013.

DEVI, L. G. *et al.* Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 459-467, 2009.

DEZOTTI, M. *et al.* Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Editora E-papers, Rio de Janeiro, 2008.

EVONIK INDUSTRIES. AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst. Technical Information 1243. Disponível em: <<https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>>. Acesso em: 22. out. 2018

FERRAZ, N. P. *et al.* Desenvolvimento de catalisadores sólidos baseados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hexagonal dopado com CeO<sub>2</sub> e sua aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos em meio aquoso. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, XXV, 2016, Montevideo.

FERRAZ, N. P. *et al.* Hexagonal-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Anatase-TiO<sub>2</sub> mixtures and their applications in the removal of Methylene Blue Dye under various conditions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 198, p. 331-340, 2017.

FIHRI, A. *et al.* Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 347, p. 48-76, 2017.

FLORENTINO, A. *et al.* Textural, acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide: Influence of the pretreatment temperature. *Applied Catalysis A: General*, v. 89, n. 2, p. 143-153, 1992.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, Yokohama, Japão, v. 238, p.37-38, 1972.

FURUKAWA, S. *et al.* Photocatalytic Oxidation of Alcohols over TiO<sub>2</sub> Covered with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *ACS Catal.*, v. 2, n. 1, p. 175-179, 2012.

JUNIOR, J. B. P. *et al.* Influência da adição de MoO<sub>3</sub> sobre catalisadores VO<sub>x</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Caracterização das propriedades ácidas mediante a reação de decomposição do isopropanol e DTP-NH<sub>3</sub>. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XVI, 2006.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and VIS/TiO<sub>2</sub>: comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 130, n. 1, p. 35-47, Jan., 2000.

GHUGAL, S. G.; UMARE, S. S.; SASIKALA, R. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> assisted by Nb, N and S multidopants. *Materials Research Bulletin*, India, v. 61, p. 298-305, 2015.

GOGATE, R.; PANDIT, B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOIS, F. A. *et al.* Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no Rio dos Índios. *Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade*, v. 9, n. 5, p. 15-27, 2016.

GOMEZ, C. D; PAEZ, J. E. R. Photocatalytic Properties of Nb/MCM-41 Molecular Sieves: Effect of the Synthesis Conditions. *Coatings*, Popayan, Colombia, v.5, p. 511-526, 2015.

GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v.23, p. 71-78, 2000.

GUERRA, W. N. A. *Descoloração e mineralização de corantes reativos por processo fotocatalítico utilizando ZnO e radiação UV*. 2009. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GUO, X. *et al.* Synthesis and application of several sol-gel derived materials via sol-gel process combining with other technologies: a review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 79, p. 328-358, 2016.

IBRAM. Relatório Anual de Atividades. Junho 2016 a Junho 2017. Brasília, DF: Instituto Brasileiro de Mineração, 2017, 36 p. Relatório Técnico.

IGNACHEWSKI, F. *et al.* Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe<sup>3+</sup>. *Química Nova*, v. 33, n. 8, p. 1640-1645, 2010.

KANDIEL, T. A. *et al.* Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 6, p. 2050-2060, 2010.

KITYAKARN, S. *et al.* Ce-doped nanoparticles of TiO<sub>2</sub>: Rutile-to-brookite phase transition and evolution of Ce local-structure studied with XRD and XANES. *Materials Chemistry and Physics*, v. 139, p. 543-549, 2013.

KORDOULI, E. *et al.* The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. *Catalysis Today*, Amsterdã, Holanda, v. 252, p. 128-135, 2015.

KUŠIĆ, H.; BOZIĆ, A. L.; KOPRIVANAC, N. Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part II: Combination with zeolites. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 388-395, 2007.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEDVANCE. *Catálogo Lâmpadas\_Halógenas, Fluorescentes Tubulares e Compactas e Reatores*. Linha de produtos 2016/2017. 2016.

LEE, S. -Y.; ARIS, R. Theoretical and Experimental Aspects of Catalyst Impregnation. *Catal.Rev. Sci. Eng.* v. 27, p. 207, 1985.

LOPES, I. S. *Estudos de Catalisadores Pt-In/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na Conversão de Hidrocarbonetos*. 2003. 87f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de pós-graduação em química da Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2003.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 800-808, 2014.

LOPES, O. M. *et al.* Óxidos de Nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e a sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

MANERA, M. G. *et al.* Enhancement of the optically activated NO<sub>2</sub> gas sensing response of brookite TiO<sub>2</sub> nanorods/nanoparticles thin films deposited by matrix-assisted pulsed-laser evaporation. *Sensors and Actuators B*, v. 161, p. 869-879, 2012.

MAYRINCK, C. *et al.* Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. *Rev. Virtual Quím.*, v. 6, n. 5, p.1185-1204, 2014.

MOHAMMAD, N. *et al.* A review on synthesis and characterization of solid acid materials for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, v. 322, p. 77-92, 2016.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NOGUEIRA, M. V. *Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol*. 2014. 106f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, fev. 1998.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, nov. 1999.

OLIVEIRA, A. R. M.; SZEZERBOWSKI, D. Química: 470 anos de história, controvérsias e desenvolvimento. *Química Nova*, Curitiba, v. 32, n.7, p. 1971-1972, Agos. 2009.

OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Amsterdam: Elsevier, 1993.

PAULIS, M. *et al.* Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General* v.180, n. 1-2, p. 411-420, 1999.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today*, v. 34, p. 281-305, 1997.

PIZARRO, P. *et al.* Photocatalytic degradation of imazapyr in water: Comparison of activities of different supported and unsupported TiO<sub>2</sub>-based catalysts. *Catalysis Today*, Amsterdã, Holanda, v. 101, p. 211-218, 2005.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, n. 1-3, p. 64-68, 2006.

PRADO, A. G. S. *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 219-224, 2008.

REZENDE, C. C. *et al.* Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. *Catalysis Communications*, v. 26, p. 209-213, 2012.

RODELLA, C. B. *et al.* Caracterização textural e estrutural de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> obtidos via sol-gel: comparação entre secagem convencional e supercrítica. *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 209-213, 2002.

ROMERO, R. P. P. Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por microondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas. 2017. 78f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada. *Acta Scientiarum Technology*, Maringá, v. 28, n. 2, p. 155-163, dez. 2006.

SANTOS, A. P. F. *Síntese de fotocatalisadores por método de Molten Salt e termooxidação de complexos da Ti e Nb para aplicação em fotocatalise ambiental.*

2012. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

SANTOS, L. M. D. *Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea*. 2017. 135f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2017.

SAUPE, G. B. *et al.* Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. *Microchemical Journal*, v. 81, p. 156-162, 2005.

SCHIAVELLO, M. *Photocatalysis and Environment*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988.

SCHOONHEYDT, R. A.; *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, New York: F. Delannay, 1984, p. 128.

SEGAL, D. *Chemical synthesis of Advanced ceramic*. first ed. Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1989.

SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 38, n. 1/4, p. 369-379, 1995.

SERPONE, N.; PELLIZZETTI, E. *Photocatalysis, fundamentals and applications*. New York: Wiley, 1989.

SILVA, L. S. *Avaliação do processo combinado fotocatalítico e biológico para descoloração e remoção de matéria orgânica de efluentes têxteis*. 2016. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SINDITÊXTIL - SP: Sindicato das indústrias têxteis do estado de São Paulo. *Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Série P+L*. São Paulo: CETESB, 2009.

SIRÉS, I. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. *A review. Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.

SHIKALGAR, A.; BARGALE, B.; PAWAR, S. *Thin Solid Films*. 62, 215, 1979.

SPADAVECCHIA, F. *et al.* Solar photoactivity of nano-N-TiO<sub>2</sub> from tertiary amine: role of defects and paramagnetic species. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, n. 3-4, p. 314-322, 2010.

STEFAN, M. I. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*. IWA Publishing, 2018.

THIAM, A. *et al.* Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 290, p. 34-42, 2015.

WANG, Y. *et al.* Effects of calcining temperature on lattice constants and gas-sensing properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Materials Letters* v. 49, n. 5, p. 277-281, 2001.

WESENBEG, D.; KYRIAKIDES, I.; AGATHOS, S. N. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances*, v. 22, p. 161-187, 2003.

YAMAGATA, C.; Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com mgo e aplicação no sistema zrO<sub>2</sub>-mgo-y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2004.

ZANELLA, G. *et al.* Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. *Quím. Nova*, v. 33, n. 5, p. 1039-1043, 2010.

ZARRIN, S.; HESHMATPOUR, F. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PANI and TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/RGO as new nanocomposites for degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 351, p. 147-159, 2018.

ZAZO, J. A. *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, Madrid, Espanha, v. 65, p. 261-268, 2006.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 319-325, jun. 1998.

ZHAO, Y. *et al.* Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, p. 17631-17641, ago. 2012.

**APÊNDICE – DADOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS CORANTES**

Tabela 16 - Absorvância em 424 nm em função da concentração do corante Amarelo

<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Abs</b>
3,0	0,078
5,0	0,084
7,0	0,125
10,0	0,200
20,0	0,414
50,0	0,793
100,0	1,457

Fonte: A autora, 2019.

Tabela 17 - Absorvância em 597 nm em função da concentração do corante Marinho

<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Abs</b>
3,0	0,105
5,0	0,159
7,0	0,210
10,0	0,325
20,0	0,724
50,0	1,628

Fonte: A autora, 2019.