

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Iza Fonte Boa e Silva

Catalisadores mesoporosos a base de nióbio modificados com níquel: um estudo sobre a atividade fotocatalítica e mecanismos de reação

Belo Horizonte – MG

2017

UFMG / ICEx / DQ. 1199^a

D. 658^a

Iza Fonte Boa e Silva

Catalisadores mesoporosos a base de nióbio modificados com níquel: um estudo sobre a atividade fotocatalítica e mecanismos de reação

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química Inorgânica.

Orientadora: Prof. Dr^a. Flávia Cristina Camilo Moura
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Belo Horizonte – MG

2017

S586c Silva, Iza Fonte Boa e
2017 Catalisadores mesoporosos a base de nióbio
D modificados com níquel [manuscrito]: um estudo sobre a
atividade fotocatalítica e mecanismos de reação / Iza
Fonte Boa e Silva. 2017.
[xvi], 80 f. : il.

Orientadora: Flávia Cristina Camilo Moura.
Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Catalisadores -
Teses 3. Compostos de nióbio - Teses 4. Fotocatálise -
Teses 5. Mecanismos de reação (Química) - Teses 6.
Materiais porosos - Teses I. Moura, Flávia Cristina
Camilo, Orientadora II. Oliveira, Luiz Carlos Alves
de, Coorientador III. Título.

CDU 043

"Catalisadores Mesoporosos a Base de Nióbio Modificados com Níquel: Um Estudo sobre a Atividade Fotocatalítica e Mecanismos de Reação"

Iza Fonte Boa e Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Flávia Cristina Camilo Moura - Orientadora
UFMG



Prof. Marcelo Gonçalves Rosmaninho
UFOP



Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 21 de fevereiro de 2017.

DEDICATÓRIA

Ao meu avô, Nelson de Souza Gomes
(*in memoriam*), por ter me mostrado o
quão maravilhosas são as palavras
quando eu ainda não sabia ler.

AGRADECIMENTOS

Não sei se consigo colocar em palavras a gratidão que eu sinto, não tenho uma boa desenvoltura com elas. Nunca conseguirei expressar o quanto sou grata a cada pessoa que passa pela minha vida, seja vivendo coisas boas e até, por vezes, coisas ruins. Citando uma frase de Antoine de Saint-Exupéry: “aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós”.

Vou tentar fazê-lo em ordem cronológica.

Não sei como agradecer aos meus pais, **Kátia e Vicente**, por todo amor e confiança que sempre depositaram em mim. Mesmo nas horas de pouca razão e muita emoção, nas incertezas e nas crises. Meus primeiros incentivadores, que compartilham todos os meus sonhos e conquistas. Conto sempre com a certeza de ter alguém para se deitar comigo, quando as dores de vida não me deixam levantar, e sabendo que sempre estarão prontos para caminhar ao meu lado, quando eu já consigo andar.

Aos meus irmãos, **Lucas e Júlia** Jilozinho, primeiros amigos da vida, amigos eternos, amigos inseparáveis. Dispondo de todo o aparato necessário (cerveja barata) para me ajudar nos momentos ruins e comemorar nos bons. Oferecendo-me colo quando eu estou com vergonha demais para chorar no colo da *véia* mãe, me dizendo que tudo vai ficar bem e que tem um bar em Araxá vendendo litrão a cinco reais. Obrigada por pouparem meu orçamento!

À minha avó **Dalva** e minhas tias **Karla e Ângela**, essenciais no meu crescimento, com todo apoio e dedicação. Obrigada por sentirem tanto orgulho de mim! Primas **Luiza, Letícia, Aline, Dandan e Leléu**, obrigada pelo companheirismo ao longo dos anos e por saber que tenho com quem contar a vida toda.

Aos amigos que o CEFET me deu, em especial **Samuel, Vini, Ed, Rafa e Estefana**, por todos os momentos partilhados e companheirismo sem igual (principalmente nas ampolas verdes diuréticas, vulgo Heineken, do dia-a-dia). Às minhas queridas amigas **Carol, Tícia, Hellen e Gi**, irmãs que eu escolhi, que sabem cantar a canção do meu coração quando eu esqueço a melodia.

Aos meus amigos da CBMM, **Léo e Mônica**, por me entenderem melhor que eu mesma e por me oferecerem suporte nas horas mais improváveis. Vocês são demais!

Aos companheiros de #pernaperna #copocopo, **Mari, Campo, Lu e Pepê**, obrigada pelo carinho e companheirismo de sempre.

Aos meus amigos da USP, **Anne, Tuty, Samara, Larissa**, dona **Fer, Caio, Marcelo** e **profª Maria Elisabete Zaniquelli**, pela jornada da graduação, por todos os momentos

inesquecíveis, os apertos, os trabalhos, as provas e, principalmente, os lanches e churrascos! Vocês fizeram com que eu me sentisse em casa em uma nova cidade e me acolheram de maneira super especial. Muito obrigada!

Ao **Rodrigo**, uma pessoa de um coração incrível e um exemplo de que as pessoas podem se tornar melhores a cada dia. Mesmo quando viu meu pior lado, escolheu ficar e me ajudar a ser melhor. Obrigada por ver tantas coisas boas em mim, coisas que nem eu mesma ainda enxergo. Obrigada por insistir! E obrigada por aprender a cozinhar!

Ao meu amigo **Michels**, que me apresentou a “melhor cidade do mundo” e que me acompanha sempre nos maltes do dia-a-dia, muito obrigada pelo companheirismo. Aos amigos de BH, **Gaby, Frank, Max, Giselly** e **Mari** pela diversão.

À **Paula** e **Vanessa**, muito obrigada pelo companheirismo em casa, pelas comemorações quando compramos algo novo, pelos momentos de descontração e, principalmente, pela amizade. Que bom que nos encontramos!

Ao pessoal do laboratório, em especial **Deise, Ingrid, Tati, Fernandinha** e **Tay**, que sempre foram gentis e atenciosas comigo, e os professores **Rochel, Mari** e **Ana Paula**, que sempre foram extremamente cordiais (Rochel nem taaanto, mas é meu fiador, então...) e solícitos comigo. Muito obrigada!

Ao **Marcelo Rosmaninho**, patrimônio da união, que nunca mediu esforços para me ajudar. Pelo carinho que tem comigo e compreensão da minha cabeça maluca, muito obrigada! Também pelas cervejas que já tomamos, sempre muito divertido! Ao **Bituca** pela amizade e por colocar *Nothing Else Matters* no carro quase sempre que pego carona, mesmo que depois o som pare de funcionar. Muito obrigada pelo companheirismo!

Às meninas da Flávia, em especial **Natália, Regiane** e **Thaís** (que foi adotada), pela amizade, carinho, disponibilidade e companheirismo. Vocês tornaram meus anos na UFMG mais bonitos! Obrigada por estarem sempre por perto!

Amandinha, extremamente meiga e decidida, muito dedicada a tudo que faz. Obrigada por dividir seus conhecimentos comigo e por me ajudar a concluir este trabalho, você foi uma pessoa fundamental nessa jornada. Espero que a gente tenha oportunidade de continuar a trabalhar juntas e que eu possa te ajudar sempre que possível, como você fez comigo.

Ao meu co-orientador **Luiz Carlos** e seus alunos **Soneca, Poli** e **Nayara**, pela paciência e ajuda em momentos que eu não conseguia uma luz nesse trabalho. Ao prof. **Binatti** pelas análises e ajuda nos resultados.

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

À CAPES pelo suporte financeiro, ao centro de microscopia da UFMG pelas análises e aos demais que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse possível.

“Wyrð bið ful aræd - O destino é inexorável”

Bernard Cornwell

RESUMO

Este trabalho foi baseado na síntese de um óxido de nióbio (V) com estrutura mesoporosa e área superficial relativamente alta para este tipo de material. A síntese foi realizada segundo o método EISA (*Evaporation Induced Self-Assembly*), seguido de calcinação. Ao material foram introduzidas modificações químicas com óxido de níquel (II). Assim, quatro materiais com diferentes porcentagens em mol de níquel na estrutura foram preparados – sendo (i) 0, (ii) 1,0, (iii) 2,5 e (iv) 5,0 – e caracterizados por técnicas como difração de raios-X, medidas de área superficial e porosidade, microscopia eletrônica de varredura, microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, redução em temperatura programada, medidas de potencial zeta e espectroscopias Raman e por refletância difusa. A temperatura usada na calcinação final (400°C) foi escolhida por manter a máxima área superficial nos materiais, embora sua estrutura seja predominantemente amorfa. O aumento na quantidade de níquel reduziu a área superficial dos materiais por fechar alguns mesoporos, porém não causou mudança estrutural significativa. Também não foi verificada grande alteração no *bandgap* (E_g) com a modificação, mostrando que os materiais foram predominantemente impregnados. O ponto de carga zero de todos os materiais parece estar em pH em torno de 3 – 4. O aumento na quantidade de níquel, contudo, parece aumentar a redutibilidade das espécies Nb^{5+} . Os materiais foram testados em alguns processos de oxidação avançados (POAs) para os corantes azul de metileno e índigo-carmim, as reações foram acompanhadas por absorção na região do UV-Vis e analisadas por ESI-MS. Os resultados mostram que a fotocatalise levou à descoloração de cerca de 80% e 100% de soluções 40 ppm de azul de metileno e índigo-carmim, respectivamente, em pH 5. O material contendo 1% em níquel se mostrou o mais promissor, com constante de velocidade aparente (k_{ap}) de $0,022 \text{ min}^{-1}$ e tempo de meia-vida igual a 32 minutos, para a solução de índigo-carmim. Análises por ESI-MS comprovaram que os corantes estavam em processo de degradação. Apenas 50 minutos foram necessários para a descoloração de cerca de 65% de uma solução 300 ppm de azul de metileno e 20 minutos para 100% de uma solução 40 ppm de índigo-carmim por reações do tipo foto-Fenton. Os resultados de ESI-MS e estudo dos mecanismos das reações fotocatalíticas mostraram que o mecanismo clássico (indireto) parece ser o principal, sendo favorecido pela modificação com níquel. Os materiais se mostraram passíveis de ativação por fotossensibilização através de compostos capazes de se adsorver fortemente a eles, porém essas reações são mais lentas.

Palavras chave: óxido de nióbio mesoporoso, fotocatalise heterogênea, níquel, corantes, mecanismo de fotocatalise.

ABSTRACT

This work was based on the synthesis of a niobium (V) oxide with mesoporous structure and relatively high surface area for this type of material. The synthesis was performed according to the Evaporation Induced Self-Assembly method, followed by calcination. Afterwards, chemical modifications were introduced with nickel (II) oxide. Thus, four materials with different mole percentages of nickel in the structure were prepared – being (i) 0, (ii) 1.0, (iii) 2.5 and (iv) 5.0 – and characterized by techniques such as X-rays diffraction, surface area measurements and porosity, scanning electron microscopy, microanalysis by energy dispersive spectroscopy, temperature programmed reduction, zeta potential measurements and Raman and diffuse reflectance spectroscopies. The temperature used in the final calcination (400°C) was chosen to maintain the maximum surface area in the materials, although its structure is predominantly amorphous. The increase for nickel reduced the surface area of the materials by closing some mesoporous, but did not cause significant structural change. There was also no change in bandgap (E_g) with the modification, showing that the materials were predominantly impregnated. The zero charge point of all materials appears to be at pH about 3 – 4. The increase in nickel amount, however, appears to increase the reducibility of Nb^{5+} species. The materials were tested in some advanced oxidation processes (AOPs) for methylene blue and indigo-carmin dyes. The reactions were accompanied by absorption in the UV-Vis region and analysed by ESI-MS. The results showed that photocatalysis led to the discoloration of about 80% and 100% of 40 ppm solutions of methylene blue and indigo-carmin, respectively, at pH 5. The material containing 1% nickel showed the most promising, with an apparent velocity constant (k_{ap}) of 0.022 min^{-1} and a half-life time of 32 minutes for the indigo-carmin solution. Analyses by ESI-MS showed that the dyes were in the process of degradation. Only 50 minutes were required for the discoloration of about 65% of a 300 ppm solution of methylene blue and 20 minutes for 100% of a 40 ppm solution of indigo-carmin by photo-Fenton like reactions. The results of ESI-MS and study of the mechanisms of photocatalytic reactions showed that the classical (indirect) mechanism seems to be the main one, being favoured by the modification with nickel. The materials could be activated by photosensitization through compounds capable of strongly adsorbing to them, but these reactions are slower.

Key words: mesoporous niobium oxide, heterogeneous photocatalysis, nickel, dyes, photocatalysis mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1. Situação do nióbio e tântalo no século XIX	6
Figura 2-2. Estrutura do corante catiônico azul de metileno	10
Figura 2-3. Estrutura do corante aniônico índigo-carmim	11
Figura 2-4. Esquema da fotoexcitação do semicondutor	15
Figura 2-5. Esquema da ativação por fotossensibilização	16
Figura 2-6. Esquema do acoplamento p-n de semicondutores	21
Figura 3-1 Procedimentos utilizados nos testes	27
Figura 4-1. Difratoogramas de Raios-X dos materiais	29
Figura 4-2. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros dos materiais	31
Figura 4-3. Espectros de refletância difusa dos materiais	32
Figura 4-4. Espectros Raman dos materiais	33
Figura 4-5. Mapeamento por EDS do catalisador mNb ₂ O ₅	34
Figura 4-6. Mapeamento por EDS dos demais materiais	35
Figura 4-7. Perfis de TPR dos materiais	36
Figura 4-8. Gráfico de potencial zeta dos materiais em função do pH	37
Figura 4-9. Efeito da concentração inicial de azul de metileno na remoção do corante por adsorção	38
Figura 4-10. Isoterma de adsorção do azul de metileno	39
Figura 4-11. Tendência de descoloração do azul de metileno em pH 1	40
Figura 4-12 Tendência de descoloração do azul de metileno em pH 5	41
Figura 4-13. Tendência de descoloração do azul de metileno em pH 9	41
Figura 4-14. Proposta de mecanismo para a formação dos principais intermediários da degradação do azul de metileno	44
Figura 4-15. Espectro de massas dos produtos da degradação do azul de metileno pelos diferentes materiais, em pH 5	45
Figura 4-16. Espectro de massas dos produtos da degradação do azul de metileno pelos diferentes materiais em pH 9	48
Figura 4-17. Tendência de descoloração do índigo-carmim, em pH 5	50
Figura 4-18. Proposta de mecanismo para a formação dos principais intermediários da degradação do índigo-carmim	52

Figura 4-19. Espectro de massas dos produtos da degradação do índigo-carmim pelos diferentes materiais, em pH 5	52
Figura 4-20. Resultado da descoloração em reações do tipo Fenton.....	55
Figura 4-21. Resultado da descoloração em reações do tipo foto-Fenton.....	56
Figura 4-22. Resultados cinéticos da fotocatalise do índigo-carmim.....	58
Figura 4-23. Resultado da descoloração do azul de metileno sob irradiação de luz visível	59
Figura 4-24. Espectro de massas dos produtos da degradação do azul de metileno pelos diferentes materiais, sob irradiação de luz visível.....	60
Figura 4-25. Proposta de mecanismo para a reação entre o DMSO e os radicais hidroxila.....	63
Figura 4-26. Resultados cinéticos com e sem DMSO	63
Figura 4-27. Espectro de massas dos produtos da degradação do índigo-carmim pelos diferentes materiais, na presença de DMSO.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Reservas e produção mundial de nióbio.....	7
Tabela 2-2. Potencial eletroquímico padrão (E° red) de alguns oxidantes.....	12
Tabela 4-1. Resumo das propriedades físico químicas dos catalisadores.	30
Tabela 4-2. Resultados da descoloração do azul de metileno em diferentes pHs	42
Tabela 4-3. Concentração final das soluções após reações do tipo Fenton e foto-Fenton	57
Tabela 4-4. Resultados cinéticos da fotocatalise do índigo-carmim	57

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS	vi
EPÍGRAFE.....	ix
RESUMO	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
SUMÁRIO.....	xv
CAPÍTULO 1	1
1. MOTIVAÇÃO.....	2
CAPÍTULO 2	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Contextualização histórica do nióbio	5
2.2. Mercado mundial do nióbio e perspectivas	7
2.3. Tratamento de efluentes	8
2.3.1. Corantes	9
2.3.2. Processos de oxidação avançados (POA)	11
2.3.3. Fotocatálise heterogênea.....	14
2.4. Materiais semicondutores de nióbio.....	17
2.4.1. Materiais mesoporosos	19
2.4.2. Materiais quimicamente modificados.....	20
CAPÍTULO 3	22
3. OBJETIVOS E METODOLOGIA.....	23
3.1. Objetivos	23
3.1.1. Objetivos Gerais	23
3.1.2. Objetivos Específicos	23
3.2. Metodologia.....	23
3.2.1. Síntese dos materiais.....	23
3.2.2. Caracterização dos materiais	24
3.2.2.1. Difração de Raios X (DRX)	24
3.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	24
3.2.2.3. Espectroscopia Raman	24
3.2.2.4. Redução em Temperatura Programada (TPR)	25
3.2.2.5. Adsorção/Dessorção de nitrogênio (análise de área superficial específica e volume dos poros)	25
3.2.2.6. Espectroscopia na região do UV-Vis por refletância difusa (UV de sólidos).....	25
3.2.2.7. Medidas de potencial zeta	25

3.2.3. Teste de adsorção.....	25
3.2.4. Testes de oxidação avançados (POA).....	26
3.2.4.1. Testes fotocatalíticos.....	26
3.2.4.2. Testes do tipo Fenton e foto-Fenton.....	27
CAPÍTULO 4	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Cristalinidade.....	29
4.2. Análise textural.....	30
4.3. Absorção no UV-Vis	32
4.4. Composição dos catalisadores	33
4.5. Ponto isoelétrico dos materiais.....	36
4.6. Testes de adsorção de corantes.....	37
4.7. Processos de oxidação avançados (POAs)	39
4.7.1. Testes fotocatalíticos	39
4.7.1.1. Influência do pH.....	39
4.7.1.2. Influência da adsorção.....	42
4.7.2. Testes do tipo Fenton e Foto-Fenton	54
4.8. Estudos cinéticos da fotocatalise	57
4.8.1. Velocidade da reação	57
4.8.2. Ativação do catalisador por fotossensibilização.....	59
4.8.3. Estudo do mecanismo de fotocatalise (clássico x não clássico)	62
CAPÍTULO 5	68
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	69
CAPÍTULO 6	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

CAPÍTULO 1

Motivação

1. MOTIVAÇÃO

O nióbio é considerado mundialmente como um metal estratégico por suas propriedades e aplicações tecnológicas diversas, como em superligas metálicas, microcapacitores e em fotocatalise.¹⁻⁴ Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (2015), o Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo^{5,6} e o potencial dos compostos de nióbio tem sido explorado, cada vez mais, por diversas indústrias em inúmeras aplicações. Contudo, em algumas áreas, esses materiais ainda não têm ganhado a devida atenção, como na fotocatalise, onde o potencial semicondutor dos compostos de nióbio poderia ser melhor explorado.

Embora os óxidos de nióbio não sejam semicondutores muito bons,⁷ a modificação desses materiais, tanto em estrutura quanto em composição química, pode trazer inúmeras vantagens nessa questão.^{7,8}

Além disso, o mercado fotocatalítico tem crescido muito nas últimas décadas,^{9,10} principalmente por se tratar de reações que ocorrem em condições brandas, que são viáveis dos pontos de vistas energético e econômico. Isso porque é possível utilizar a energia solar, uma fonte abundante, barata e não-fóssil de energia, para ativação de alguns fotocatalisadores. Assim, num futuro não tão distante, a fotocatalise pode nos aproximar da solução de problemas como poluição das águas e produção de combustíveis a partir de fontes inesgotáveis de carbono como, por exemplo, o CO₂.

A proposta desse projeto de mestrado foi a síntese e caracterização de catalisadores baseados nióbio, um material muito abundante no Brasil e cujas interessantes propriedades em fotocatalise não têm sido muito exploradas por pesquisadores tanto em âmbito nacional, quanto internacional. Foram preparados óxidos de nióbio (V) com estrutura mesoporosa e, posteriormente, estes foram impregnados com óxido de níquel (NiO). A mesoporosidade ajuda a conseguir uma maior cristalinidade, sem grande comprometimento da área superficial, e os mesoporos podem aumentar a adsorção de moléculas contaminantes de tamanhos relativamente grandes. A impregnação com óxido de níquel visa a melhoria das características semicondutoras dos materiais, auxiliando no transporte de cargas e reduzindo a taxa de recombinação dos portadores de carga.

A escolha do material mesoporoso baseado em nióbio ocorreu, primeiramente, em função da grande abundância do minério denominado pirocloro no país, aonde reside grande interesse econômico, como principal fonte de nióbio. Em segundo lugar, esta escolha se deu diante baixo volume de trabalhos publicados, uma vez que os materiais mesoporosos mais estudados são os que contêm titânio, sílica pura ou aluminossilicatos.¹¹

Os materiais preparados foram utilizados na fotodegradação de poluentes bastante problemáticos em efluentes de indústrias têxteis, os corantes, em específico o azul de metileno e o índigo-carmin. A escolha desses poluentes teve como causa as diferentes interações que cada um poderia apresentar com os catalisadores de nióbio em determinados pHs, já que um dos corantes é catiônico e o outro, aniônico. Diferentes fontes de excitação (UV e luz visível) também foram testadas a fim de se estudar a atividade fotocatalítica dos diferentes materiais. Ainda, foram feitos testes com adição de DMSO, um sequestrador de radicais hidroxila. Esses estudos oferecem uma noção do principal mecanismo envolvido na fotocatalise realizada pelo Nb_2O_5 , uma área que possui um volume muito baixo de pesquisas acadêmicas.

A quantidade de trabalhos nacionais que utilizam catalisadores baseados em nióbio para fotocatalise é bastante baixa e até em âmbito internacional nota-se esta escassez. As pesquisas nessa área podem, em um futuro próximo, trazer parcerias com indústrias produtoras de compostos a base de nióbio, ajudando na relação universidade-indústria, o que contribuiria tanto para o desenvolvimento econômico da empresa, quanto para o aumento de conhecimento acadêmico.

Mesmo com todas essas vantagens, a indústria do nióbio não está totalmente livre de ameaças. De todas as aplicações do nióbio, apenas os supercondutores, cujo consumo não atinge 2% da demanda mundial deste metal, possuem um mercado altamente sólido.¹² Para todos os outros tipos de materiais, o nióbio pode ser substituído por elementos como o vanádio, titânio, molibdênio, tungstênio e tântalo que, isoladamente ou combinados, podem apresentar características semelhantes àsquelas do nióbio. Isso mostra ainda mais a necessidade de manter um constante trabalho de desenvolvimento da tecnologia e a utilização do nióbio, pelo bem da economia do país.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contextualização histórica do nióbio

O nióbio (Nb) é um elemento químico de número atômico 41 e massa atômica 92,9 u. Da série dos metais de transição, pertence ao grupo 5 da tabela periódica. Foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett, através da análise de uma amostra de um mineral preto extraído das margens do rio Columbia, enviado para o Museu Britânico pelos Estados Unidos. O novo elemento foi chamado de “columbium”, de símbolo “Cb”, em homenagem ao seu país de origem – uma vez que os Estados Unidos eram chamados de Columbia. Um ano mais tarde o sueco Andres Ekeberg descobriu o elemento tântalo (Ta), considerado o “gêmeo químico” do nióbio, cujo nome foi dado em homenagem ao rei Tântalo, da mitologia grega. Em 1844, o químico alemão Heinrich Rose acreditou ter descoberto um novo elemento analisando amostras do mineral tantalita e a ele deu o nome de “niobium”, inspirado por Níobe, a filha do rei Tântalo. Em 1950, o comitê de nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) determinou o nome oficial do elemento 41 como sendo Nióbio.¹³

Inicialmente, nem o nióbio nem o tântalo tinham aplicações industriais conhecidas (Figura 2-1). Em 1866, o químico suíço J.C. Galissard de Marignac conseguiu separar os “gêmeos químicos” por um processo industrial que ficou conhecido como processo de Marignac, que se baseia na solubilidade de determinados compostos contendo esses metais. Em 1905, o cientista alemão Von Bolton conseguiu produzir nióbio metálico de alta pureza e dois anos depois suas primeiras aplicações industriais foram descobertas. Primeiramente, ele foi testado em lâmpadas como filamento incandescente, por seu alto ponto de fusão. Na década de 20 foram feitos os primeiros testes como elemento em ligas.¹³ Como até meados de 1950 o nióbio era considerado um subproduto da produção de tântalo pela mineração da columbita e tantalita, seu custo era elevado e o desenvolvimento de materiais a base desse elemento era escasso. Nessa década, porém, foram descobertas reservas de pirocloro – principal minério de extração de nióbio – em Oka (Canadá) e Araxá (Brasil). A produção de nióbio como produto primário levou a uma diminuição nos custos deste produto e um crescimento nas pesquisas de materiais baseados nesse elemento.

O nióbio pertence à classe dos metais com alto ponto de ebulição e cerca de 90% da sua produção mundial é na forma de Fe-Nb na indústria de aço,^{3,5,14} por ser o mais leve dos metais refratários, sendo usado como elemento de liga (*High Strength, Low Alloy steels* – HSLA), aonde melhora a resistência à corrosão e ao choque; aumenta a ductilidade e a

resistência à tração.¹ As propriedades únicas das HSLA são usadas na indústria aeroespacial (manufatura de turbinas e seus componentes),^{1,4} na indústria automotiva, marinha (dutos e plataformas) e civil (pontes e prédios).⁴ O nióbio exibe, ainda, atividade semicondutora, o que permite que seja usado em componentes eletrônicos, como capacitores.^{1,3,4,15} Sua completa inércia a fluidos corporais torna ideal seu uso em áreas da medicina, como em implantes, por exemplo.¹

Figura 2-1. Situação do nióbio e tântalo no século XIX.



Adaptado de *Extractive Metallurgy of Niobium*, CRC Press, Inc, 1993.

Os óxidos de nióbio podem, ainda, ser utilizados na catálise, como suportes de metais e óxidos metálicos^{1,16} e como catalisadores heterogêneos em catálise ácida e de reações redox.^{1,16,17} Quando em pequenas quantidades, podem aumentar a capacidade catalítica de catalisadores como o TiO_2 , aumentando sua seletividade em relação aos substratos e sua vida útil.^{1,16}

Apesar de todas essas características interessantes, a química do nióbio, principalmente na área de catálise heterogênea, não é profundamente conhecida como a de outros metais mais comumente usados na indústria.^{1,18} Catalisadores baseados em nióbio se mostram efetivos em um grande número de reações de hidrogenação e desidrogenação, hidratação e desidratação, oxidação seletiva, fotoquímica e eletroquímica.¹⁸

2.2. Mercado mundial do nióbio e perspectivas

Segundo o *Mineral Commodities Summaries* de 2016, os Estados Unidos não apresentam produção significativa de nióbio reportada desde 1959, ou seja, todos os produtos a base de nióbio produzidos no país são de minérios importados. Em 2015, cerca de 82% dessa importação veio do Brasil.⁶ O nióbio está no topo da “*Risk Pyramid*” de recursos americanos por sua oferta e importância econômica, sendo considerado um metal estratégico por sua relevância na economia e segurança nacional.

O Brasil detém as maiores reservas mundiais de nióbio e também é seu maior produtor, sendo responsável por mais de 90% da produção mundial deste elemento. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 2014, o Brasil exportou aproximadamente 71 mil toneladas de liga Fe-Nb, com quase 47 mil toneladas de nióbio contido, e 880 toneladas de óxido de nióbio. Os principais países importadores da liga Fe-Nb foram os Países Baixos (29%), China (22%), Cingapura (16%), Estados Unidos (14%) e Japão (11%). O óxido de nióbio foi exportado para o NAFTA (81%) e China (19%). A receita gerada pelas exportações da liga Fe-Nb foram de aproximadamente US\$ 1,7 bilhão.⁵ Já em 2015, a exportação da liga Fe-Nb cresceu para cerca de 84 mil toneladas.⁶ Ainda com dados do DNPM, em 2014 o Brasil foi responsável por 94% do Nb₂O₅ mundial (Tabela 2-1) e a previsão é de que essa produção praticamente dobre até 2017.⁵

Tabela 2-1. Reserva e produção mundial de nióbio.

Discriminação	Reservas ⁽¹⁾ (t)	Produção ⁽²⁾ (t)			
		2012 ^(r)	2013 ^(r)	2014 ^(p)	2014 ^(p) (%)
Países	2014 ^(p)	2012 ^(r)	2013 ^(r)	2014 ^(p)	2014 ^(p) (%)
Brasil	10.827.843	82.214	76.899	88.771	93,67
Canadá	200.000	4.710	5.260	5.000	5,28
Outros países	nd	375	1.000	1.000	1,05
TOTAL	> 11.027.843	87.299	83.159	94.771	100

Adaptado de DNPM/DIPLAM (RAL), USGS *Mineral Commodity Summaries* – 2015

(1) Reserva lavrável em pirocloro contido no minério

(2) Dados referentes à Nb₂O₅ contido no concentrado

(p) preliminar, (r) revisado, (nd) não disponível.

A crise energética brasileira que causou a suspensão de 13 plantas de produção de ligas de ferro não afetou a produção de ferro-nióbio, inclusive essas plantas serão ampliadas até 2017.⁶ Além disso, o Brasil é autossuficiente para atender a demanda interna por produtos à base de nióbio e todo o consumo interno é atendido por Minas Gerais.⁵ Com base nisso, a

investigação de materiais baseados em nióbio, cujas propriedades sejam úteis para aplicações específicas em diversos setores, é de grande interesse para o país.

2.3. Tratamento de efluentes

O problema da poluição ambiental já vem sendo muito discutido nas últimas décadas.^{10,18-29} A contaminação do ar, solo e água é uma preocupação mundial, e o crescimento da população e propagação da industrialização têm acarretado em maiores quantidades de poluentes e resíduos, causando danos à saúde e à segurança ambiental. Ainda, a crescente demanda por uma variedade cada vez maior de bens de consumo tem diversificado ainda mais esses contaminantes.

Apenas um número muito pequeno de substâncias, quando comparado ao número total de compostos químicos que existem, é caracterizado quanto aos aspectos de toxicidade. Assim, apenas poucos compostos químicos são registrados de fato como poluentes e possuem legislações apropriadas para seu descarte.

O esgotamento das fontes de água potável por mudanças climáticas, desperdício e poluição está entre os principais problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Além disso, compostos perigosos presentes nas águas, como metais pesados, compostos orgânicos e micro-organismos, podem chegar à biota e se acumularem na cadeia alimentar. Atualmente, um dos grandes desafios mundiais é fornecer água limpa e acessível para a população, cuja demanda por esse recurso só cresce.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) classifica os poluentes da água em seis categorias: (1) nutrientes provenientes de plantas, (2) resíduos biodegradáveis, (3) calor, (4) sedimentos, (5) produtos químicos perigosos e tóxicos e (6) radioativos.²² Alguns desses poluentes podem mudar as propriedades físico-químicas dos corpos d'água e alterar todo o ecossistema em que entrar em contato. A maioria destes compostos são orgânicos, patogênicos ou cátions de metais pesados que são difíceis de serem naturalmente neutralizados. Esses poluentes são descarregados como efluentes de processos industriais, tais como acabamento metálico, refino do petróleo, curtimento do couro e acabamento, pintura e formulação de tintas e fabricação de peças de automóveis.²⁶

Portanto são necessários processos adequados de tratamentos para cada tipo de resíduo, visando eliminar os riscos que estes causam ao meio ambiente em geral. Os processos mais eficientes utilizados na indústria são a incineração e o tratamento microbiológico, porém nem todos os poluentes são biodegradáveis ou se convertem em compostos menos tóxicos com a incineração.²⁴

No Brasil, a resolução CONAMA nº 357/2005 trata da classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelecendo as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta resolução segue o procedimento reportado em Métodos Padrão para Exame de Águas e Rejeitos (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*) e estabelece limites máximos para os diferentes poluentes nos corpos d'água.³⁰

2.3.1. Corantes

Até meados dos anos 1960 a manufatura de corantes pertenceu a um número restrito de empresas de grande porte que fabricavam tecidos, couro e papel, localizadas, em sua maioria, na Alemanha.³¹ Contudo, atualmente, a produção desses compostos está espalhada por uma grande quantidade de países, sendo que nos últimos anos, os corantes tiveram suas estruturas e produção extensivamente estudados. Isso está refletido na importância antropológica, estética e econômica que esses compostos coloridos possuem na sociedade.

Em química, são considerados corantes as substâncias capazes de colorir irreversivelmente determinados suportes.²⁴ Esses compostos apresentam absorção seletiva de luz na região visível do espectro eletromagnético (400 – 700 nm) e suas cores são intensas. São retidos no material por adsorção, solução, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes. São, ainda, poluentes de efluentes e, na maioria das vezes, altamente resistentes à decomposição por micro-organismos ou processos tradicionais devido à alta estabilidade de suas estruturas.^{20,24,32-34}

Atualmente, embora não se saiba com exatidão este número, cerca de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são utilizados em atividades industriais, correspondendo a, aproximadamente, 1 milhão de toneladas anuais. Isso gera uma quantidade de cerca de 850 m³ de efluente por dia.³⁴⁻³⁶

Um estudo realizado pela *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry* (ETAD), na Grã-Bretanha, constatou que mais de 90% de cerca de 4000 corantes testados tinham valores de DL₅₀ superiores a 2000 ppm. As maiores taxas de toxicidade foram encontradas entre corantes básicos e diazo-diretos.³⁴ As legislações em países desenvolvidos tendem a ser extremamente rígidas com relação ao lançamento desses contaminantes em corpos d'água e desde 1997 a política ambiental no Reino Unido declarou que nenhuma quantidade de produtos químicos sintéticos deve ser liberada para o ambiente marinho.³⁴

Os corantes podem ser neutros, catiônicos e aniônicos. Os corantes aniônicos são caracterizados por serem ácidos, diretos e reativos. Estes corantes de cores vivas, solúveis em

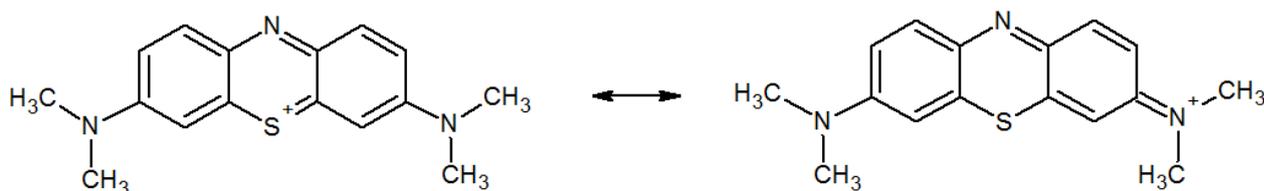
água, são os mais problemáticos, uma vez que tendem a passar através dos sistemas de tratamento convencionais implantados e não são eficientemente degradados pelos tratamentos microbiológicos geralmente utilizados.³⁴

Os azo-corantes são de longe a classe mais importante de corantes, constituindo cerca de 50% do total de compostos comercializados.³⁷ São caracterizados por possuírem pelo menos um grupo azo ($-N=N-$) em sua estrutura ligado a, pelo menos, um grupamento aromático.

A preocupação principal é que esses compostos são sintetizados a partir de carcinógenos conhecidos, tais como benzidina e outros compostos aromáticos.³⁸ Já foi reportado que compostos azo e nitro são reduzidos em sedimentos^{34,39} e Chung et al. (1978) ilustraram sua redução no ambiente intestinal, resultando na formação de aminas tóxicas.³⁴ Os corantes à base de antraquinona possuem uma estrutura com anéis aromáticos fundidos e isso confere a eles maior resistência à degradação. Além disso, alguns corantes dispersos são capazes de se bioacumular.³⁸

Os corantes do grupo tiazina são caracterizados por possuir um anel com quatro carbonos, um nitrogênio e um enxofre.^{40,41} O que mais exemplifica essa classe de corantes é o azul de metileno (Figura 2-2).

Figura 2-2. Estrutura do corante catiônico azul de metileno.

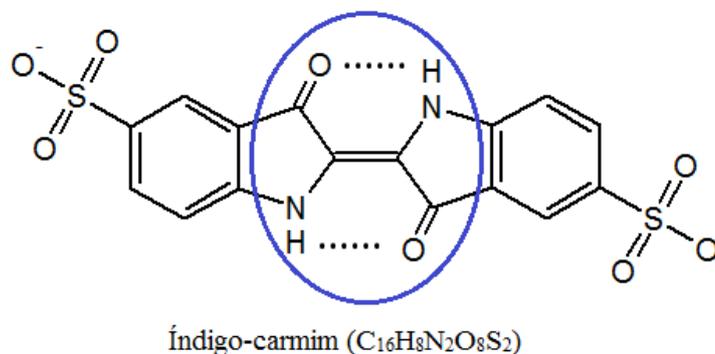


Azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3S$)

Os corantes do tipo índigo fazem parte de uma das classes de compostos conhecidas há mais tempo. São utilizados quase exclusivamente para tingir *jeans* e sua cor azul é característica do sistema conjugado mostrado na molécula de índigo-carmim (Figura 2-3).³⁷

Os efluentes contendo apenas pequenas quantidades de corantes possuem alta visibilidade. Eles apresentam, em geral, alto valor na demanda química de oxigênio (DQO) e intensas colorações, o que causa poluição visual e alteração na biota. Alguns desses compostos são, inclusive, cancerígenos. A fotocatalise permite que essas moléculas sejam degradadas a compostos carbonatados menos tóxicos.^{21,23,24,28,29,32,42}

Figura 2-3. Estrutura do corante aniônico índigo-carmim, indicando a parte planar responsável por conferir cor a sua estrutura.



2.3.2. Processos de oxidação avançados (POA)

Os processos de oxidação avançados (POAs) são aqueles onde radicais hidroxila (OH•) são gerados e, graças a seu alto potencial eletroquímico (E°_{red}) (Tabela 2-2)⁴³ e altas constantes de velocidade de reação ($10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$),²⁰ são capazes de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos complexos de maneira mais eficiente que oxidantes convencionais, como o KMnO_4 .^{19,24} Além disso, as reações são realizadas a temperatura e pressão ambiente, o que reduz os custos de processo e ajuda a não agredir tanto o meio ambiente, não gerando uma quantidade expressiva de resíduos e com a opção de remediação *in situ*.

Através dos POAs é possível mineralizar poluentes orgânicos, ou seja, degradá-los a ácidos minerais, CO_2 e água. Porém, sabe-se que, em efluentes reais, esses processos não são capazes de sozinhos, mineralizar completamente as matrizes complexas, de modo que outros processos devem ser adotados. Apesar disso, podem ser usados para oxidar parcialmente substâncias formando, muitas vezes, compostos menos tóxicos e mais simples, podendo ser usados em etapas de pré ou pós-tratamento convencional do efluente.

Estes processos são usados, em geral, quando a demanda química de oxigênio (DQO), definida como a quantidade de O_2 necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico, é mais baixa que 5000 ppm,²⁰ uma vez que exigem reagentes mais caros e uma alta DQO exigiria grande quantidade destes compostos. Assim, para DQOs muito elevadas ainda é mais comum industrialmente a oxidação úmida ou a incineração, mesmo que os produtos formados não sejam totalmente inofensivos.

Os POAs podem ser homogêneos ou heterogêneos (Esquema 2-1) e existem diversas maneiras de gerar o radical hidroxila. A semelhança entre eles é que as reações de oxidação

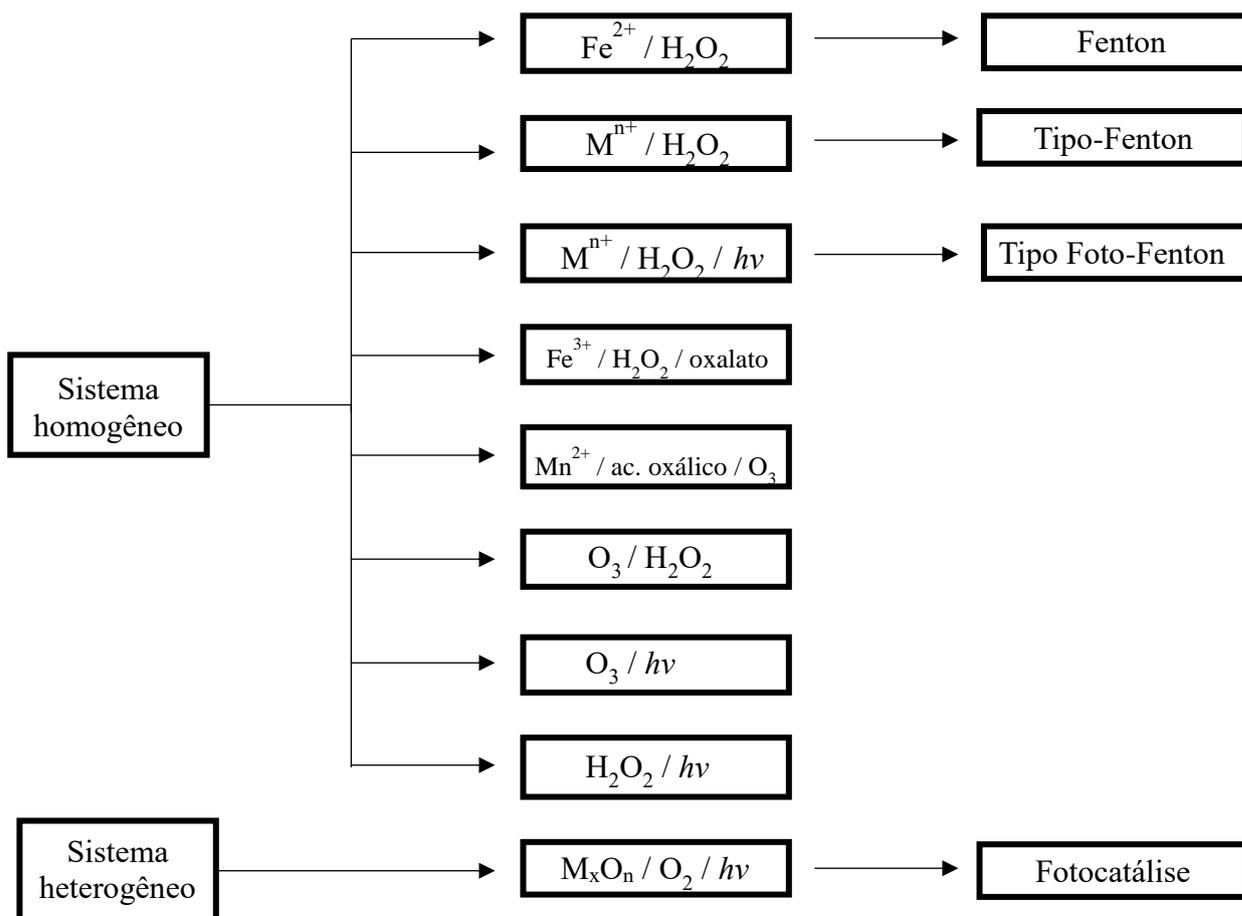
pelos radicais gerados não são seletivas, o que é particularmente interessante no tratamento de efluentes orgânicos.

Tabela 2-2. Potencial eletroquímico padrão (E°_{red}) de alguns oxidantes.

Oxidante	E°_{red} (V)	$E^{\circ}_{red} / E^{\circ}_{red}$ cloro (relação)
F ₂	3,06	2,25
OH•	2,80	2,05
O ₃	2,08	1,52
H ₂ O ₂	1,78	1,30
ClO ⁻	1,49	1,10
Cl ₂	1,36	1,00
ClO ₂	1,27	0,93
O ₂	1,23	0,90

Adaptado de *Pharmaceutical water: system design, operation, and validation*. (CRC Press, 2016).

Esquema 2-1. Alguns tipos de processos de oxidação avançados e os reagentes usados para geração dos radicais hidroxila.



Os processos e tipo Fenton utilizam um íon metálico (Fe^{2+} no caso do Fenton e outros cátions metálicos em processos do tipo Fenton) para reduzir o peróxido de hidrogênio e gerar radicais hidroxila¹⁸⁻²⁰ (Equação 1).



O processo Fenton é atrativo pois trabalha com íons de Fe^{2+} que são relativamente abundantes na maioria dos efluentes industriais.

Os processos do tipo foto-Fenton são caracterizados pela utilização da energia luminosa para provocar a fotólise de íons férricos presentes como aquocomplexos e hidroxicomplexos, cuja proporção é dependente do pH, para a geração de íons ferrosos e o radical hidroxila^{20,44} (Equação 2). O Fe^{2+} na presença de peróxido é responsável por continuar a gerar radicais pelo mesmo processo descrito no Fenton.



Muitos catalisadores podem ser utilizados em reações do tipo foto-Fenton desde que a energia necessária para reduzir os cátions seja atingida pela fonte luminosa. Em geral essas reações ocorrem na faixa UV do espectro.

A aplicação industrial desses dois tipos de processos não é muito comum, uma vez que exigem controle rigoroso de pH e podem gerar lamas, provenientes da remoção do ferro em pH alcalino, que são difíceis de serem descartadas.²⁰ Industrialmente os POAs mais utilizados são os que envolvem o uso de ozônio e a fotólise de peróxido de hidrogênio.

O ozônio é um poderoso agente oxidante (Tabela 2-2), porém sua reatividade é mais dependente do mecanismo de reação entre o O_3 e o substrato redutor, do que simplesmente a sua capacidade de ganhar elétrons.¹⁹ Assim, as constantes de velocidade de reação são bastante altas para reações com compostos insaturados e íons simples facilmente oxidáveis, como o S^{2-} . Por outro lado, este agente reage muito lentamente com compostos saturados, uma vez que não há um mecanismo simples para essa oxidação.

Como o coeficiente de extinção molar do ozônio é muito alto,⁴⁵ ele é facilmente ativado pela energia da região UV do espectro eletromagnético para formar os radicais hidroxila (Equações 3 e 4).



Essas reações são exemplos de um mecanismo simplificado de formação dos radicais. Contudo, o processo de oxidação por O_3/UV é mais complexo que os outros, uma vez que envolve vários mecanismos para a formação das espécies reativas.^{20,45} Uma das vantagens é a alta quantidade de radicais gerados com uma baixa intensidade de energia UV, porém, como a solubilidade do O_3 em água não é alta, observa-se uma baixa eficiência no processo em relação a reagentes mais solúveis. Além disso, alguns contaminantes podem

servir como interferentes, diminuindo a solubilidade do ozônio ou diminuindo a incidência da luz UV por turbidez ou absorção.⁴⁵

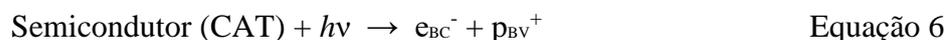
A fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 5) envolve a quebra da molécula para geração de radicais. Soluções contendo 50% de H₂O₂ são ideais, uma vez que soluções com 35% possuem baixas velocidades de reação, ao mesmo tempo em que são mais seguras, e com 70% podem produzir misturas com compostos orgânicos com poder detonante.¹⁹



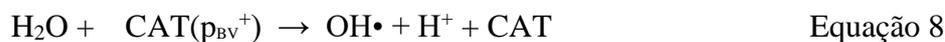
A fotocatalise é uma alternativa eficiente, economicamente viável e ambientalmente mais correta de tratar efluentes contendo alta carga de matéria orgânica e cátions de metais pesados. Porém, parâmetros como turbidez, concentração de íons inorgânicos (como cloretos) e cátions de metais pesados influenciam diretamente na capacidade fotocatalítica do material.²⁸

2.3.3. Fotocatálise heterogênea

O princípio da fotocatalise heterogênea (Figura 2-4) é ativar o catalisador com alguma fonte de luz cuja energia seja suficiente para superar o *bandgap* do semicondutor (E_g) e promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando lacunas (p⁺) na banda de valência (BV) e elétrons (e⁻) na banda de condução (BC) (Equação 6).



Essas lacunas são altamente oxidantes e apresentam potenciais de redução altos, o suficiente para oxidar os compostos orgânicos diretamente adsorvidos (Equação 7), ou para gerar radicais, como OH•, a partir de moléculas de água e OH⁻ adsorvidas na superfície do catalisador, capazes de promover a oxidação de uma variedade de compostos (Equações 8 e 9).^{15,20,24,46}



Da mesma forma, os elétrons na banda de condução são altamente redutores e estão envolvidos na formação tanto de radicais, quanto de moléculas de peróxido (Equações 10-12).^{20,42,47}

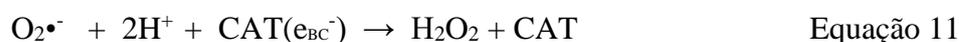
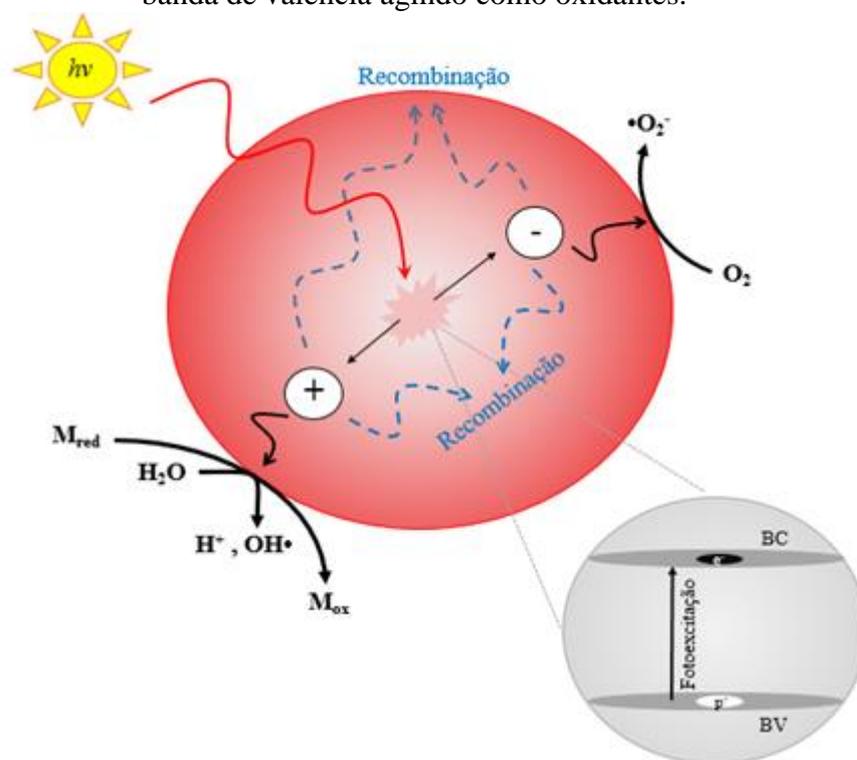


Figura 2-4. Desenho esquemático da fotoexcitação do semicondutor por energia solar. Elétrons fotoexcitados da banda de condução agindo como redutores e lacunas formadas na banda de valência agindo como oxidantes.



Quando se fala em mecanismo de oxidação por fotocatalise apresentam-se duas opções, o mecanismo clássico e o mecanismo não-clássico.

O mecanismo clássico é o mecanismo indireto de foto-oxidação. Ele consiste na produção de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) pelas moléculas de H_2O e OH^- adsorvidas na superfície do fotocatalisador que, ao ser ativado por energia luminosa, retira um elétron dessas moléculas, reduzindo as lacunas formadas na superfície do material. Esses radicais produzidos são liberados para a solução e são responsáveis por oxidar os compostos orgânicos, degradando-os.

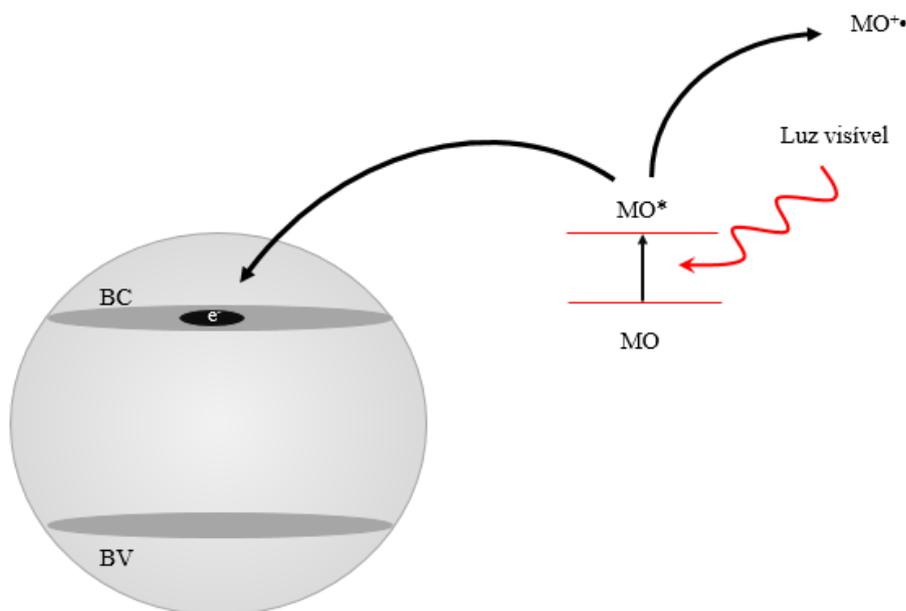
No mecanismo não-clássico, também chamado de direto, os compostos a serem oxidados devem entrar em contato com a superfície do catalisador por tempo suficiente para que as lacunas formadas na superfície, com alto poder oxidante, sejam capazes de oxidar diretamente os compostos orgânicos, sem nenhum intermediário.

Já é relativamente bem conhecido o mecanismo fotocatalítico de óxidos de metais abundantes, como óxidos de titânio, ferro, tungstênio e vanádio, bem como a dependência da eficiência da fotocatalise com a taxa de recombinação dos portadores de carga.^{42,47-50} As cargas geradas pela fotoexcitação devem ter uma baixa taxa de recombinação, ou seja, o elétron excitado à banda de condução não deve voltar rapidamente à banda de valência, caso

contrário as cargas não atingirão a superfície do sólido e não promoverão as reações de oxirredução desejadas. Como os processos redox ocorrem na superfície dos catalisadores, é fácil associar a eficiência desses processos à área superficial do catalisador. Ainda que outros fatores influenciem na atividade fotocatalítica de um material, cristalinidade e área superficial são considerados chaves para o aumento da eficiência em novos catalisadores.²⁵

Ainda, quando se trabalha com moléculas coloridas, é possível um mecanismo de fotodegradação cuja ativação do fotocatalisador é feita pela própria molécula orgânica. O composto colorido absorveria luz visível, o que provocaria a excitação deste a estados apropriados de singleto ou tripleto e, quando adsorvido ao catalisador, essa molécula excitada promoveria seu elétron para a banda de condução do material.^{28,29,32,42,47,51,52} Esse tipo de mecanismo é chamado de mecanismo de oxidação fotossensibilizado e está ilustrado na Figura 2-5.

Figura 2-5. Esquema do mecanismo de ativação do catalisador pelo mecanismo fotossensibilizado.



No que diz respeito à cinética da fotodegradação, para muitos compostos orgânicos ela pode ser descrita pelo mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, aonde a velocidade de reação de foto-oxidação de compostos orgânicos aumenta linearmente com a concentração do composto em baixas concentrações e é indiferente a este fator em concentrações elevadas.⁵³ Esse modelo é descrito pela coexistência de dois parâmetros: um equilíbrio de pré-adsorção e uma reação de superfície.^{21,53} A relação matemática pode ser descrita como:

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \text{Equação 13}$$

onde k = constante de velocidade; K = constante de equilíbrio de adsorção e C = concentração do reagente.

Para soluções cuja concentração seja abaixo de 50 ppm, ou seja, soluções diluídas, o valor do produto $KC \ll 1$, o que nos leva a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

$$v = -\frac{dC}{dt} = kKC = k_{ap}C \quad \text{Equação 14}$$

onde k_{ap} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Integrando a Equação 14 podemos obter uma relação linear entre o logaritmo neperiano da relação das concentrações final e inicial e o tempo de reação:

$$\ln C = \ln C_o - k_{ap}t \quad \text{Equação 15}$$

Assim, se construirmos um gráfico de $\ln C$ vs tempo podemos obter o valor da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem através da inclinação do gráfico.

Reajustando a Equação 15 também podemos obter o valor do $t_{1/2}$, ou seja, o tempo necessário para que a concentração do composto orgânico seja reduzida à metade.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{ap} \quad \text{Equação 16}$$

Quando temos soluções concentradas, então $KC \gg 1$ e a Equação 14 torna-se:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k = k_{ap} \quad \text{Equação 17}$$

A equação 21 representa a lei de velocidade de uma reação de aparente ordem zero. Assim, o cálculo para a constante de velocidade aparente e o tempo de meia-vida é feito através das Equações 18 e 19.

$$C = C_o - k_{ap}t \quad \text{Equação 18}$$

$$t_{1/2} = 0,5C_o / k_{ap} \quad \text{Equação 19}$$

A utilização de catalisadores heterogêneos é altamente desejável, pois oferece rotas de baixa energia aos produtos, eliminando a necessidade de espécies auxiliares e facilitando a recuperação do catalisador para minimizar a geração de resíduos durante o isolamento do produto.⁵⁴

Falando sobre o mercado global para produtos fotocatalisados, estima-se que haverá um aumento de US\$ 1,5 bilhões em 2014 para cerca de US\$ 2,9 bilhões em 2020.⁹ Assim, a pesquisa contínua para aumentar as tecnologias onde utiliza-se fotocatalise pode nos aproximar da solução de problemas como poluição das águas, aquecimento global e produção de combustíveis de maneira sustentável.

2.4. Materiais semicondutores de nióbio

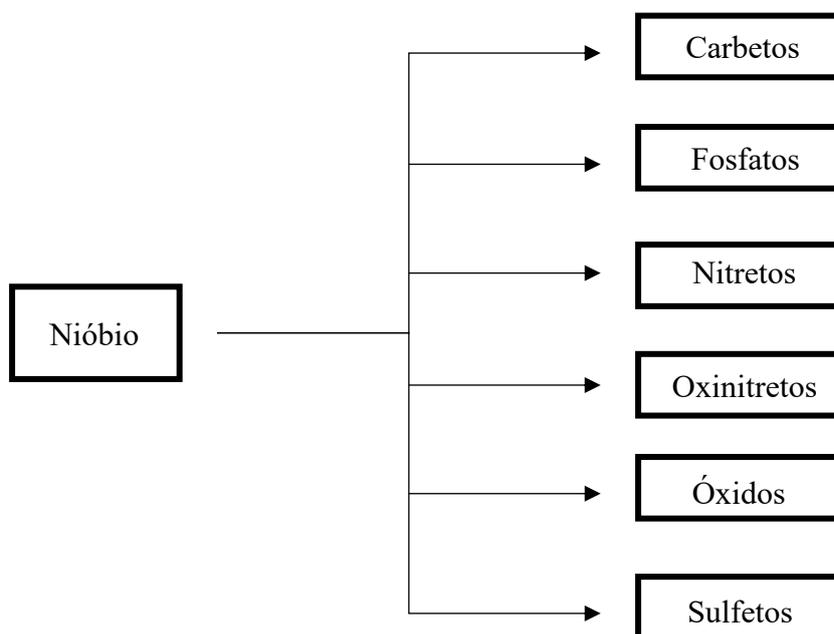
Nas últimas décadas, com o avanço das técnicas físico-químicas de análise, os compostos de nióbio ganharam bastante atenção, já que se tornou possível seu estudo em fase sólida. Esses compostos exibem propriedades muito interessantes para a catálise, o que não ocorre com seus vizinhos na tabela periódica.

Embora os compostos de nióbio possuam baixa condutividade eletrônica⁷ e uma baixa redutibilidade,⁸ sua alta temperatura de Tamman – temperatura na qual a agitação térmica é maior do que as forças de ligação na rede sólida, permitindo um rearranjo cristalino –, de aproximadamente 620°C, permite que ele seja empregado em reações em fase líquida ou em reações em altas temperaturas, sem que espécies de Nb sejam liberadas da superfície do catalisador, ao contrário do que pode ocorrer com outros catalisadores mais comumente empregados.⁸ Portanto, quando se quer aplicar compostos de nióbio em reações em fase líquida, a maior estabilidade das espécies protege os catalisadores de lixiviação e determina a força dos centros ativos.

Os compostos de nióbio podem ser classificados de acordo com sua natureza química (Esquema 2-2), sendo o grupo dos óxidos o maior em espécies e o que recebe maior atenção na catálise heterogênea.

Os óxidos de nióbio podem ser utilizados na catálise como suportes de metais e óxidos metálicos,^{1,16,8} e como catalisadores heterogêneos em catálise ácida e de reações redox.^{1,16,17,8} Quando em pequenas quantidades, podem aumentar a capacidade catalítica de catalisadores como o TiO₂, elevando sua seletividade em relação aos substratos e sua vida útil.^{1,16,55}

Esquema 2-2. Espécies químicas de nióbio usadas na catálise heterogênea



Dentre as reações catalisadas pelos óxidos de nióbio, podem destacar-se aquelas que ocorrem por fotoexcitação, cujos catalisadores, dispersos em soluções ou em misturas de gases, promovem reações simultâneas de oxidação e redução das espécies no meio. Tais reações podem levar à oxidação/redução seletiva em processos, como a fotorredução de CO₂ levando à formação de CO, CH₃OH e/ou CH₄, ou à parcial ou completa degradação de substratos orgânicos (poluentes) presentes em resíduos.^{15,16,56} Óxidos de nióbio que sejam semicondutores, como o Nb₂O₅ e os polioxoniobatos, possuem *bandgap* entre 3,1 e 4,0 eV,¹⁵ o que os tornam potenciais candidatos à fotocatalise heterogênea na faixa UV do espectro.

Baseando-se no panorama da produção de nióbio no Brasil, fica evidente a necessidade de estudos direcionados à geração de novas aplicações tecnológicas para agregar valor a seus compostos. Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas.¹ Tais variações podem conferir a esses materiais atividades catalíticas surpreendentes, inclusive em fotocatalise,^{51,52,57-59} considerando sua capacidade semicondutora. No entanto, é ainda baixo o volume de trabalhos dedicados ao estudo das propriedades fotocatalíticas de óxidos de nióbio no Brasil e no mundo.¹⁵ A princípio, a aplicação desses óxidos em reações redox parece ser dominante no futuro, especialmente em reações em fase líquida.

2.4.1. *Materiais mesoporosos*

A síntese dos materiais mesoporosos foi inicialmente descoberta em 1968, quando foram identificados como sendo uma “sílica de baixa densidade”.¹¹

Duas décadas depois, com o avanço das técnicas físico-químicas de análise, o estudo das propriedades desses materiais passou a ter mais atenção em diversas áreas, principalmente na física, química, biologia e medicina. Isso porque uma das limitações das reações envolvendo moléculas volumosas é, geralmente, o tamanho dos poros dos catalisadores,⁶⁰ que não permite a difusão e a adsorção de tais moléculas no interior dos poros e impede que a catálise seja eficiente e seletiva.

No intuito de produzir catalisadores mais eficientes para reações específicas descobriu-se que a mudança na estrutura dos materiais leva, geralmente, a uma mudança em suas propriedades físico-químicas. No que diz respeito à modelagem dos mesoporos, dois tipos são comumente utilizados: a modelagem suave, onde são usados agregados supramoleculares de surfactantes com arranjo micelar para formar os mesoporos, e a modelagem rígida, com o uso de sólidos mesoporosos, como silicatos.⁶¹

As aplicações dos novos materiais são diversas, porém foi na fotocatalise heterogênea que as interessantes propriedades desses materiais são mais visadas. Nesse contexto, a baixa taxa de recombinação dos portadores de carga é um dos aspectos mais relevantes. Já foi reportado que o aumento da cristalinidade leva a uma menor taxa de recombinação, pelo fato de que imperfeições no sólido podem agir como “prisões” de cargas e centros de recombinação.⁶² Portanto, o uso de materiais mesoporosos entra em destaque por se tratarem de materiais cuja cristalinidade pode ser aumentada sem comprometer tanto a área superficial, em relação aos materiais não porosos.^{27,60} Ainda, os mesoporos ajudam a aumentar a eficiência da transferência de massa nos materiais,^{54,60,63} o que aumenta a atividade catalítica.

As limitações desses materiais estão relacionadas ao alto custo dos reagentes de partida;¹¹ baixa possibilidade de controle das características dos sítios ativos;⁵⁴ baixa estabilidade térmica e hidrotérmica e fácil modificação da estrutura local dos sítios ativos.⁶⁰ Além disso, a maioria dos materiais mesoporosos possuem predominantemente domínios amorfos em sua estrutura.

2.4.2. Materiais quimicamente modificados

A finalidade da modificação química dos compostos é alterar algumas de suas propriedades físico-químicas de modo a aumentar sua eficiência em algum processo específico.

No caso de semicondutores, sabe-se que a dopagem desses materiais pode levar a uma diminuição em seu *bandgap*. Isso facilita a promoção de elétrons da banda de valência à banda de condução e constitui uma vantagem em reações que utilizam fótons como fonte de excitação, já que torna-se possível a utilização de uma fonte de mais baixa energia, com a faixa do espectro eletromagnético correspondente à luz visível.

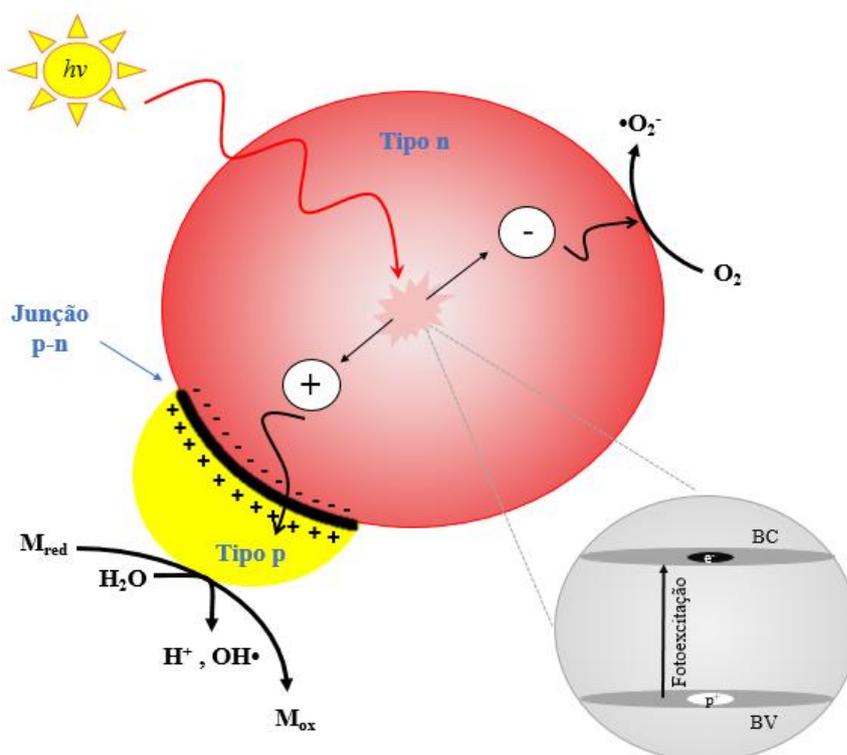
Devido ao esgotamento das fontes de energia não-renováveis,^{64,65} as fontes de energia renováveis, em especial a energia solar, terão um papel importante no futuro. Portanto, os fotocatalisadores mais desejáveis são aqueles que são ativados por luz visível, uma vez que a energia solar é abundante e composta 45% por essa radiação.⁶⁶ Além disso, as fontes de excitação na região UV do espectro eletromagnético fazem com que os custos com o processo sejam significativamente aumentados.²⁸

Mesmo em casos onde o *bandgap* dos compostos não é alterada, o que é o caso de materiais impregnados, a modificação por adição de outros elementos pode aumentar a

redutibilidade de algumas espécies, já que a capacidade de redução muda com o ambiente químico a que é submetido,⁸ o que pode acarretar em aumento da capacidade fotocatalítica.

A baixa condutividade eletrônica do Nb_2O_5 pode ser um fator limitante para a performance fotocatalítica desse material.⁷ Sabe-se que o acoplamento de semicondutores formando junções p-n (Figura 2-6) tem levado a um aumento na atividade fotocatalítica desses materiais simultaneamente a uma separação eficiente de cargas.^{27-29,67,68} Isso ocorre, principalmente, devido ao campo elétrico interno que é criado na junção p-n,²⁷ auxiliando na menor taxa de recombinação dos portadores de cargas por separação dos elétrons-lacunas pela transferência de carga através da junção.

Figura 2-6. Desenho esquemático do acoplamento p-n de semicondutores e transferência de carga entre as fases dos diferentes componentes.



CAPÍTULO 3

Objetivos e Metodologia

3. OBJETIVOS E METODOLOGIA

3.1. Objetivos

3.1.1. *Objetivos Gerais*

O projeto realizado teve como objetivo geral a síntese de catalisadores mesoporosos baseados em nióbio e modificados com óxido de níquel para realização da fotodegradação de poluentes comumente encontrados em determinados efluentes industriais, como os corantes azul de metileno e índigo-carmim, e o estudo dos mecanismos dessa fotodegradação.

3.1.2. *Objetivos Específicos*

- Sintetizar óxidos de nióbio mesoporosos e óxidos de nióbio impregnados com óxido de níquel em diferentes relações molares e caracterizar esses novos materiais;
- Produzir fotocatalisadores capazes de serem efetivamente ativos na fotodegradação de poluentes orgânicos, tais como o azul de metileno e índigo-carmim;
- Mostrar a importância e viabilidade da aplicação de compostos de nióbio em outras áreas que não sejam na metalurgia;
- Desenvolver novos materiais para uso em tratamento de efluentes industriais e diminuição de poluentes nocivos ao meio ambiente em geral.
- Estudar os mecanismos de fotodegradação dos contaminantes com os catalisadores mais eficientes, para que seja possível o melhor planejamento de estações de tratamento de águas residuais para a remoção de corantes.

3.2. Metodologia

3.2.1. *Síntese dos materiais*

Nanocompostos mesoporosos de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NiO}$ foram preparados pelo método EISA (*Evaporation Induced Self-Assembly*),⁶⁹ seguido de calcinação.

1,0 g do surfactante $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH})$ Pluronic P 123 foi dissolvido em 15 mL de etanol previamente seco sob agitação por 120 min, a 30°C. 0,01 mol de cloreto de nióbio (NbCl_5) foram adicionados à solução de surfactante. A solução foi agitada por mais 120 min, seguida de evaporação em estufa a 45°C (40 – 55°C), por 6 dias. O produto obtido foi calcinado uma primeira vez a 350°C por 6 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min, e uma segunda vez a 400°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 2°C/min. O material foi chamado de mNb_2O_5 .

Suspensões de aproximadamente 1,3 g de óxido de nióbio mesoporoso previamente preparado ($m\text{Nb}_2\text{O}_5$) em 10 mL de etanol foram misturadas em soluções contendo massas variadas de cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 10 mL de etanol. A proporção molar em cada material foi de 1%, 2,5% e 5% de níquel em relação ao número total de mol de metais. Deixou-se secar todo o solvente da suspensão final a temperatura ambiente. O produto obtido foi calcinado a 400°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os materiais foram chamados de 1,0NiO- $m\text{Nb}_2\text{O}_5$; 2,5NiO- $m\text{Nb}_2\text{O}_5$ e 5,0NiO- $m\text{Nb}_2\text{O}_5$.

3.2.2. *Caracterização dos materiais*

3.2.2.1. *Difração de Raios X (DRX)*

Foram feitas análises de difração de Raios-X dos materiais para análise da cristalinidade dos mesmos e espessura da parede dos poros. Os padrões de difração de raios X dos sólidos após a calcinação foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do CDTN, em um equipamento com gerador de raios-X PW-1830, um goniômetro modelo PW-3020, ambos da Philips, utilizando o método do pó, radiação $\text{Cu K}\alpha$ (0,154 nm) com varredura de 5-80° e velocidade de 2° min^{-1} . As fases presentes nos materiais analisados foram identificadas utilizando-se o software *Crystallographica* e os Arquivos de Padrões de Difração (Pattern Diffraction Files, PDF).

3.2.2.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

As imagens de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para os materiais mesoporosos foram obtidas nos equipamentos Quanta FEG 3D FEI – FEG com sistema de nanofabricação FIB. As análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas no equipamento do MEV. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

3.2.2.3. *Espectroscopia Raman*

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para os materiais mesoporosos calcinados utilizando um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. O espectrômetro possui um microscópio óptico (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retroespalhada. Para excitar o composto utilizou-se o laser no comprimento de onda de 532 nm, potência de 0,2 mW e foram realizadas 10 varreduras de 10 segundos em cada análise.

3.2.2.4. *Redução em Temperatura Programada (TPR)*

As análises por redução em temperatura programada foram feitas em um aparelho Chambet-3000 (Quantachrome) com detector de condutividade térmica (TCD), que trabalha com uma corrente de 150mA, sob fluxo de, aproximadamente, 22 mL min⁻¹ de uma mistura de 10% H₂/N₂ (v/v), com atenuação de 32. O detector compara a diferença de condutividades térmicas entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo do gás de redução. Os dados foram coletados em um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real da análise e seu posterior processamento. As medidas foram realizadas com quantidades de catalisador entre 50 e 70 mg. A taxa de aquecimento foi de 10°C min⁻¹ numa faixa de temperatura entre 50 e 900°C.

3.2.2.5. *Adsorção/Dessorção de nitrogênio (análise de área superficial específica e volume dos poros)*

As medidas de área superficial e distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196°C, em um equipamento Autosorb-1, Quantachrome. As amostras foram inicialmente tratadas *in situ* sob aquecimento a vácuo na temperatura de 200°C, por 12 horas, para retirada de compostos adsorvidos na superfície dos poros dos sólidos. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH.⁷⁰

3.2.2.6. *Espectroscopia na região do ultravioleta e visível por refletância difusa*

As análises de refletância difusa para os cálculos das *bandgaps* dos catalisadores foram feitas utilizando um espectrômetro UV-2550 (Shimadzu). Os dados foram tratados utilizando a metodologia de Kubelka-Munk para o cálculo de *bandgap*.^{71,72}

3.2.2.7. *Medidas de potencial zeta*

As medidas de potencial zeta (ζ) foram realizadas em equipamento NANO SIZE ZS da Malvern no laboratório LaMPaC da UFMG. Os materiais foram suspensos em soluções aquosas com diferentes pH e homogeneizadas em ultrassom por 30 minutos. O pH das amostras foi ajustado para valores de 3, 5, 7, 9 e 11 com NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e HCl 0,5 mol.L⁻¹.

3.2.3. Teste de adsorção

A cinética de adsorção foi acompanhada utilizando 30 mL de uma solução de azul de metileno de concentração 40 ppm e 30 mg de catalisador. As leituras foram realizadas utilizando um espectrômetro UV-2550 (Shimadzu), com foco específico no comprimento de

onda igual a 664 nm. O intervalo entre as leituras foi de 5 min nos primeiros 30 min e, após decorrido esse tempo, o intervalo entre cada leitura passou a ser de 30 min até que a absorvância se tornasse constante.

3.2.4. Testes de oxidação avançados (POA)

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através de processos de oxidação avançados com soluções de azul de metileno e índigo-carmim.

3.2.4.1. Testes fotocatalíticos

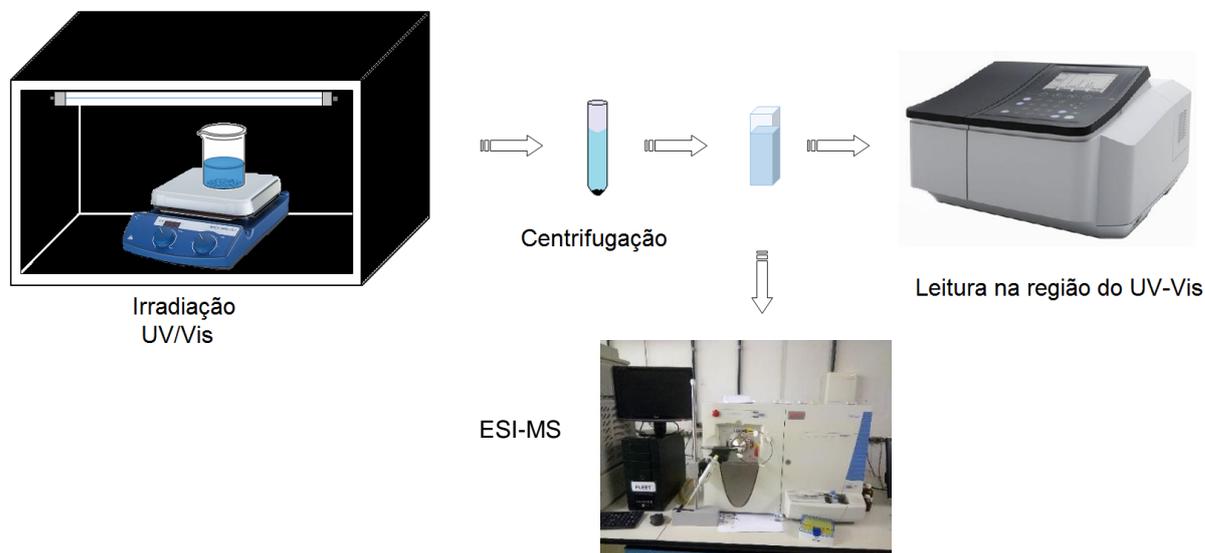
Os testes fotocatalíticos foram realizados para uma solução de 40 ppm de azul de metileno em diferentes pHs (1, 5 e 9) e para uma solução de 40 ppm de índigo-carmim em pH 5. Foram utilizadas 30 mg de cada catalisador para 30 mL da solução com concentração e pH apropriados. Para eliminar efeitos de adsorção todos os testes foram realizados após 2 horas de agitação da solução em contato com o catalisador, na ausência de luz. Esse processo de adsorção foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis utilizando o espectrômetro UV-2550 (Shimadzu) e monitorando, em específico, a região de 664 e 615 nm, característica dos corantes azul de metileno e índigo-carmim, respectivamente. Os testes de fotocatalise foram realizados sob irradiação de luz UVC (254 nm) com 20 W de potência adaptada a uma câmara escura, durante 3 horas. O avanço da reação também foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis, como descrito para os testes de adsorção. Os produtos das reações foram identificados por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS) em um espectrômetro de massas LCQ Fleet (ThermoScientific, San Jose, CA), operando no modo positivo (azul de metileno) e negativo (índigo-carmim). Alíquotas das soluções finais foram injetadas diretamente no aparelho com auxílio de uma microsseringa e fluxo de 20 $\mu\text{L min}^{-1}$. O espectro foi obtido com uma média de 50 *scans*. As condições de análise foram: temperatura do capilar 300°C, tensão do *spray* 4 kV e tensão do capilar 25 V. Todas as análises foram feitas departamento de química da UFMG.

Os testes de fotocatalise para a solução de índigo-carmim sob irradiação de luz UV foram repetidos com o acréscimo de 215 μL de dimetilssulfóxido (DMSO), para testar a influência do mecanismo indireto da reação.

Para analisar a fotoativação dos materiais por fotossensibilização foram feitos testes com ambos os corantes sob irradiação de luz visível LED (luz fria) com 8W de potência luminosa e as análises dos produtos seguiram o mesmo procedimento dos testes em luz UV.

Um esquema dos procedimentos utilizados nas reações fotoativadas está esboçado na Figura 3-1

Figura 3-1. Esquema dos procedimentos utilizados para acompanhar os testes.



3.2.4.2. Testes do tipo Fenton e foto-Fenton

Os testes do tipo Fenton e foto-Fenton foram realizados em soluções de 40 e 300 ppm de índigo-carmin e azul de metileno, respectivamente, em pH 5. Em todos os testes foram utilizadas 30 mg de cada catalisador para 30 mL da solução com concentração apropriada. Para eliminar os efeitos de adsorção todos os testes foram realizados após 2 horas de agitação da solução em contato com o catalisador, na ausência de luz. Para os testes, 180 μ L de peróxido de hidrogênio foram adicionados às soluções e elas foram mantidas no escuro e sob irradiação de luz UVC (254 nm) com 20 W de potência para os testes de Fenton e foto-Fenton, respectivamente. O avanço das reações foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis, como descrito na seção 4.4.1.

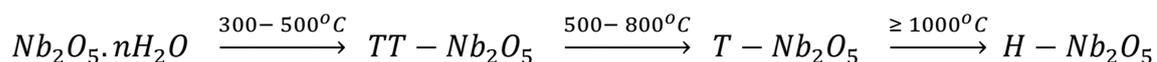
CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

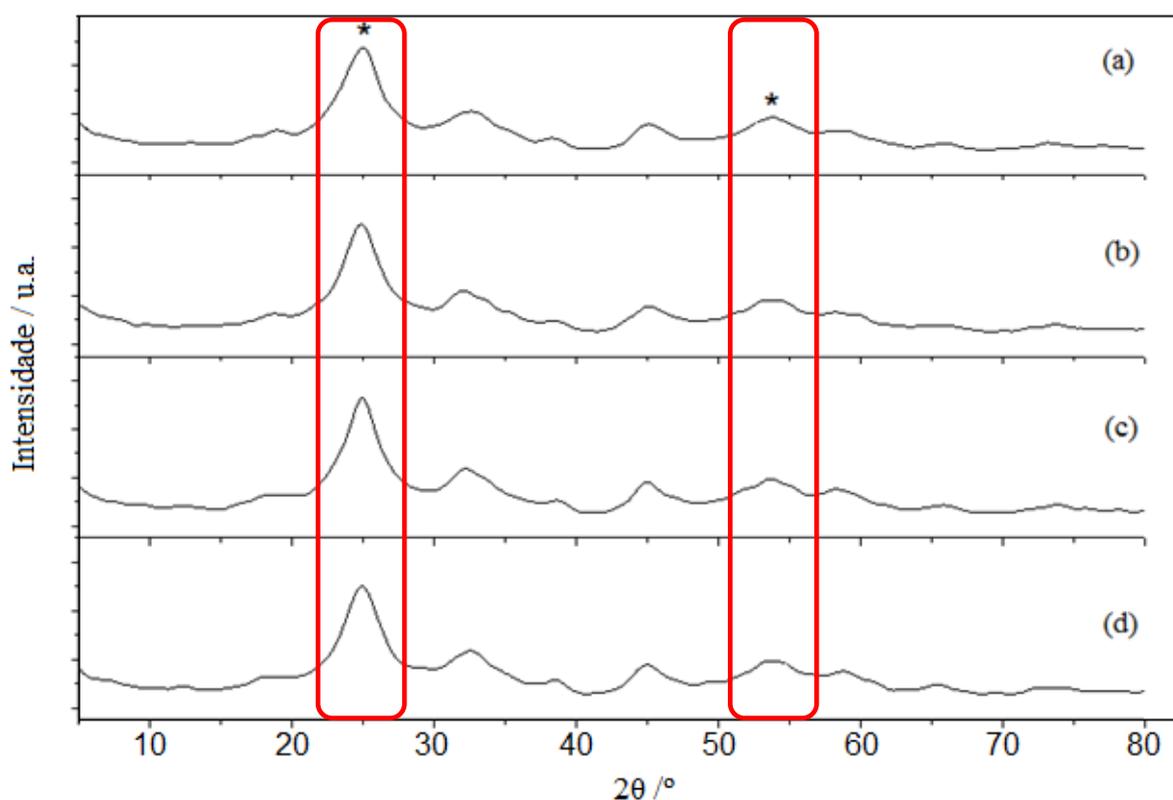
4.1. Cristalinidade

Foi reportado que o óxido de nióbio (V) pode existir nas formas amorfa ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5), ortorrômbica (T- Nb_2O_5) e monoclinica (H- Nb_2O_5),^{73,74} dependendo da temperatura a que foi submetido.



Pela DRX obtida para o óxido de nióbio mesoporoso (mNb₂O₅) podemos ver que há uma nanoestrutura organizada, porém o alargamento dos picos encontrado nos difratogramas dos materiais mesoporoso preparados, em $2\theta = 25^\circ$ e 54° (Figura 4-1) atribuídos ao óxido de nióbio amorfo,^{75,76} indica sua baixa cristalinidade.

Figura 4-1. Difratogramas de Raios-X dos materiais (a) mNb₂O₅ (b) 1,0NiO-mNb₂O₅ (c) 2,5NiO-mNb₂O₅ (d) 5,0NiO-mNb₂O₅.



* Nióbio amorfo

Este material mantém-se predominantemente amorfo até temperaturas de $400^\circ C$,¹ podendo apresentar alguns domínios com estrutura TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal).² O pico largo em 25° indica que o material continua com domínios predominantemente amorfos, uma vez que na estrutura TT esse pico é dividido em dois, ou que os cristalitos de Nb_2O_5 nos materiais eram demasiadamente pequenos para serem detectados pelo instrumento. De fato, os

tamanhos dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer⁷⁷ variaram de 3,08 a 3,27 nm para os materiais com menos e mais níquel, respectivamente.

Os difratogramas dos materiais contendo níquel não mostram nenhuma diferença significativa em relação ao do material puro, o que pode indicar uma boa dispersão das espécies de níquel sobre a superfície de nióbio,⁷⁸ formando uma solução sólida, devido à baixa concentração.

4.2. Análise textural

A área superficial, estrutura e distribuição dos poros dos materiais foram estudadas por adsorção e dessorção de N₂ pelo método BET. A Figura 4-2 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição de tamanho de poros obtida pelo método Barret–Joyner–Halenda (BJH). A Tabela 4-1 compreende os dados texturais.

Tabela 4-1. Resumo das propriedades físico químicas dos catalisadores.

Catalisador	Área superficial (m ² /g)	Volume total de poros ⁽¹⁾ (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)	E _g (eV)	Ponto de carga zero
mNb ₂ O ₅	142	0,432	12,2	3,60	3,0
1,0NiO-mNb ₂ O ₅	140	0,432	12,3	3,51	3,0
2,5NiO-mNb ₂ O ₅	104	0,353	13,6	3,50	3,7
5,0NiO-mNb ₂ O ₅	100	0,314	12,5	3,48	3,5

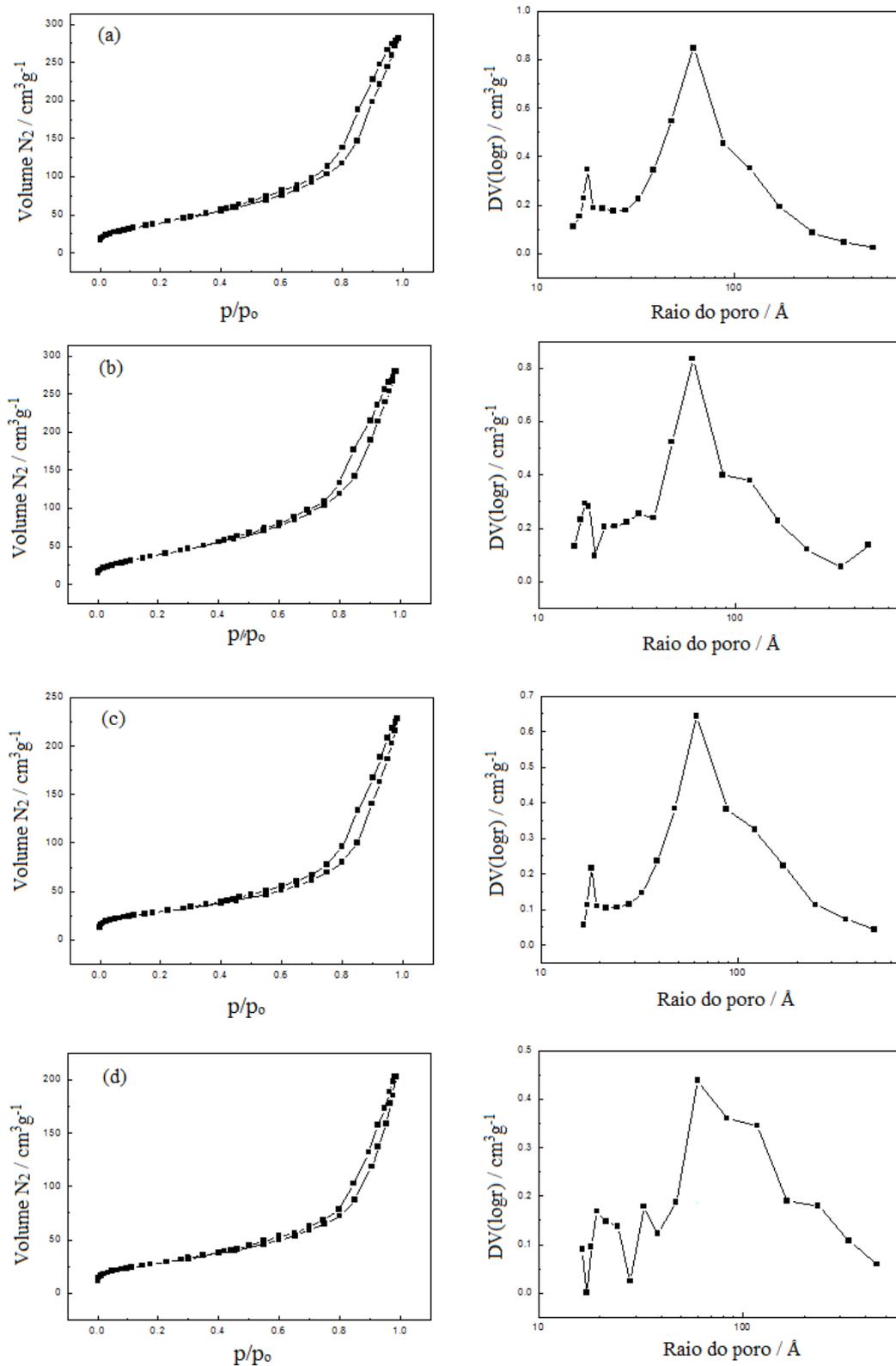
(1) Medido em P₀/P igual a 0,98

Observa-se para todas as amostras isotermas que se assemelham a do tipo IV (IUPAC), típica de materiais mesoporosos.⁷⁹ De fato, a distribuição de tamanho dos poros para os diferentes materiais mostra a predominância de poros com diâmetro entre 2 e 50 nm. Pela classificação empírica de histereses dada pela IUPAC, os materiais deram origem a histerese do tipo H3, relativa aos materiais cujos poros tem forma de fenda, o que é observado em agregados não rígidos de partículas tipo placa.⁷⁹

Pelo diâmetro encontrado para a maioria dos poros também podemos confirmar a natureza mesoporosa dos materiais sintetizados, cujos valores variam, em média, de 6,0 a 34,0 nm. Observa-se, ainda, que a adição de Ni não alterou significativamente o diâmetro médio dos poros, embora tenha fechado alguns poros, reduzido sua quantidade.

Essa redução reflete diretamente na área superficial das amostras. Observa-se que a adição de Ni reduz a área dos materiais de 142 m² g⁻¹ para o mNb₂O₅ para 100 m² g⁻¹ para o material contendo 5% de níquel.

Figura 4-2. Isotermas de adsorção-desorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros para os catalisadores (a) mNb₂O₅ (b) 1,0NiO-mNb₂O₅ (c) 2,5NiO-mNb₂O₅ (d) 5,0NiO-mNb₂O₅.



Utilizando os resultados obtidos do próprio equipamento de BET pelo método t-plot, foi possível concluir que o material não apresenta microporos.

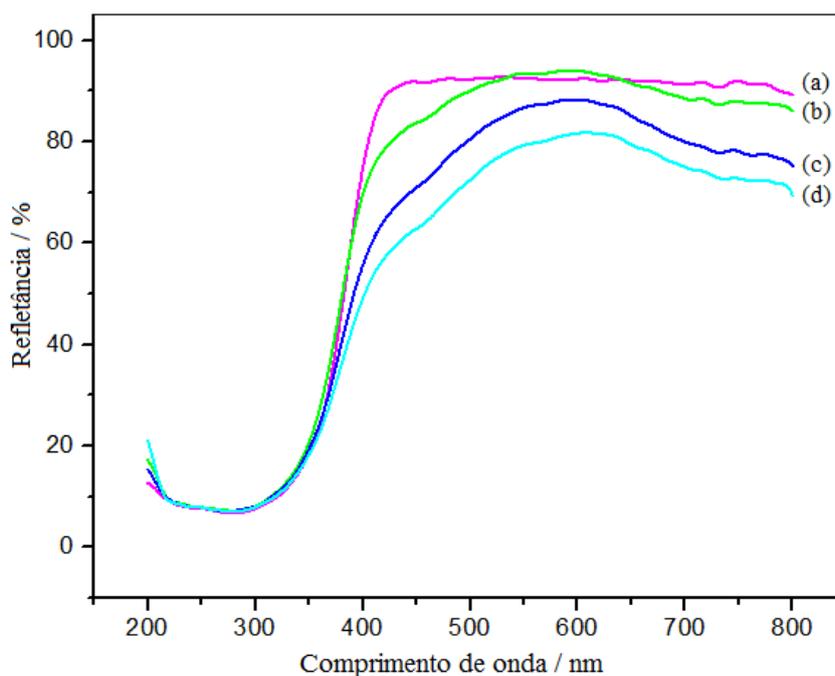
A área superficial dos óxidos de nióbio encontradas na literatura varia de 50 a 120 m^2g^{-1} ,^{2,78,80,81} em geral, podendo chegar a 36 m^2g^{-1} quando impregnados.²⁷ Nesse ponto, as áreas obtidas de até 142 m^2g^{-1} , com 100 m^2g^{-1} quando impregnado com 5% de Ni, são relativamente altas para os materiais sintetizados, sendo um fator importante na atividade fotocatalítica.

4.3. Absorção no UV-Vis

Os gráficos de refletância obtidos podem ser vistos na Figura 4-3. É possível notar que os materiais absorvem na faixa UV do espectro eletromagnético. Os valores de *bandgap*, foram calculados segundo a metodologia de Kubelka-Munk⁷¹ e estão listados na Tabela 4-1 (p. 30).

Constata-se que a energia de *bandgap* (E_g) dos óxidos de nióbio mesoporosos sintetizados está de acordo com os valores encontrados na literatura.¹⁵ Além disso, pode ser observado que a impregnação com níquel reduziu levemente o valor do *bandgap*, porém o material continua absorvendo na região ultravioleta próxima (360 nm). Como não é possível afirmar com certeza se todo o óxido de níquel está apenas impregnado nos materiais, essa redução pode ser devido à uma possível dopagem do semicondutor, introduzindo defeitos no sistema como vacâncias neutras ($\text{Nb}_2\text{O}_{5-n}$) ou espécies Nb^{4+} .²

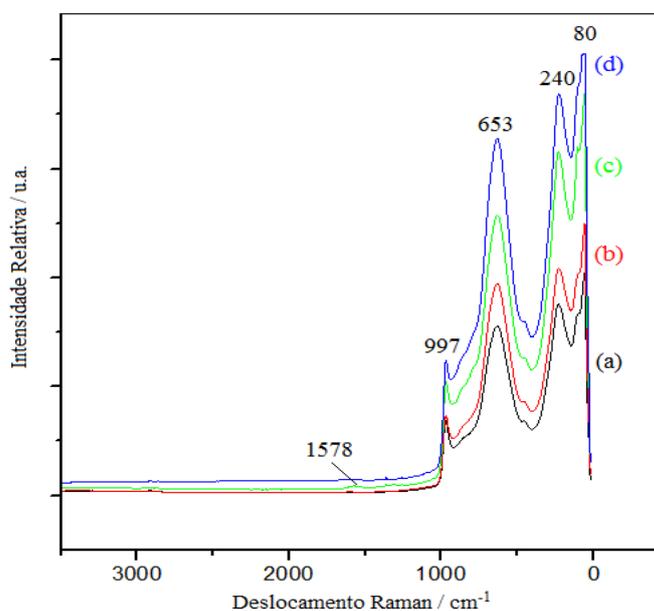
Figura 4-3. Espectros de refletância difusa dos catalisadores (a) mNb_2O_5 (b) $1,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (c) $2,5\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (d) $5,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$.



4.4. Composição dos catalisadores

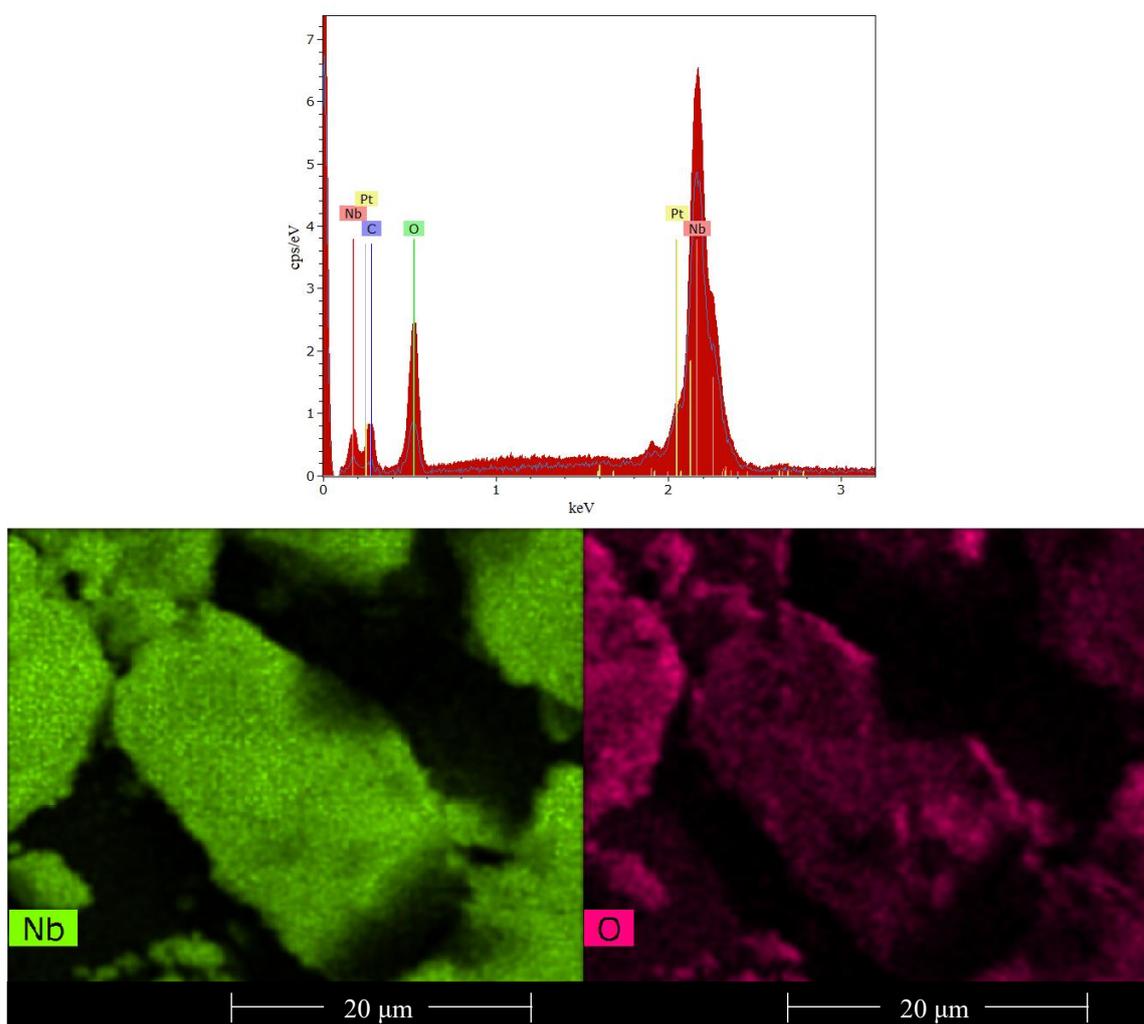
Os catalisadores foram caracterizados por meio de redução em temperatura programada (TPR), espectroscopia Raman e microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os óxidos de nióbio (V) amorfos possuem estruturas octaédricas distorcidas em diferentes extensões, de acordo com Jehng e Wachs,^{8,73} podendo, ainda, apresentar células unitárias do tipo NbO_7 e NbO_8 . Já a fase $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ apresenta estrutura pseudo-hexagonal com uma deficiência de oxigênio, constituindo bipirâmides tetragonal e pentagonal.⁷³ No espectro Raman podemos ver bandas entre $850 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, presentes em todos os espectros, referentes à superfície altamente distorcida dos domínios octaédricos NbO_6 e que correspondem aos sítios ácidos de Lewis.⁸ Além disso, os domínios NbO_6 de superfície apenas ligeiramente distorcidos, bem como os domínios NbO_7 e NbO_8 , estão associados com centros de ácido de Bronsted e geram bandas entre $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$.^{8,73} O íon Nb^{5+} é muito grande e tem dificuldade de se encaixar em uma coordenação tetraédrica.¹ A banda maior em 653 cm^{-1} é associada ao estiramento simétrico das ligações Nb-O , enquanto a banda em 997 cm^{-1} é associado ao estiramento simétrico das ligações Nb=O presentes na superfície. Bandas entre $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$ são características da flexão das ligações Nb-O-Nb .⁷³ A banda referente ao espalhamento de um fônon e dois fônons pelo NiO encontram-se em aproximadamente 600 e 950 cm^{-1} , respectivamente. (Figura 4-4). Com o aumento da quantidade de níquel pode-se perceber o surgimento de bandas pouco intensas em 1500 cm^{-1} , referentes espalhamento de dois magnons.⁸²

Figura 4-4. Espectros Raman dos catalisadores (a) mNb_2O_5 (b) $1,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (c) $2,5\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (d) $5,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$.



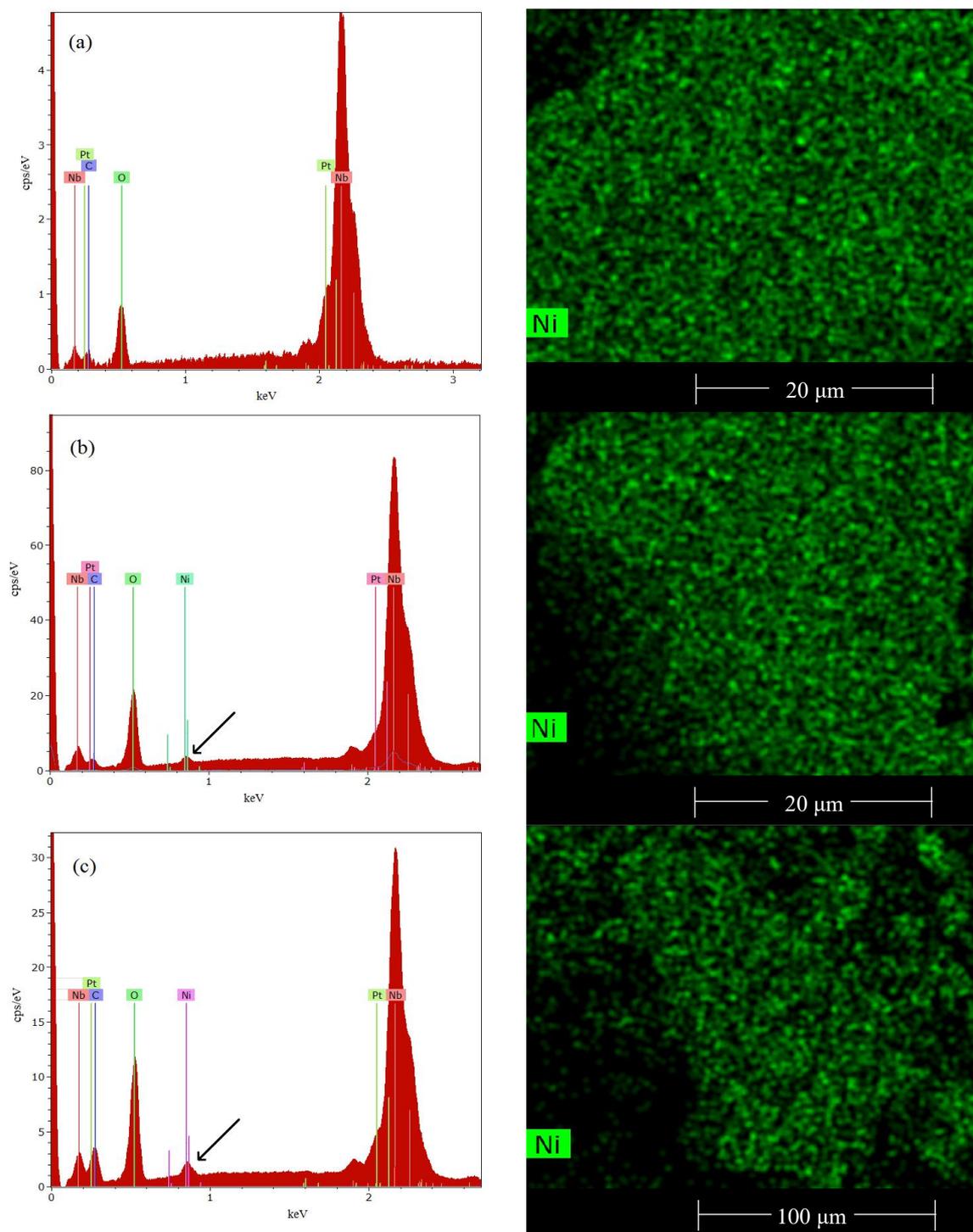
A análise por EDS mostrou de maneira mais significativa a presença de níquel no catalisador 5,0NiO-mNb₂O₅, mas não foi feita uma análise quantitativa. Os catalisadores 1,0NiO-mNb₂O₅ e 2,5NiO-mNb₂O₅ apresentam uma quantidade muito pequena deste metal, o que tornou difícil detectá-lo por essa análise. A Figura 4-5 mostra os resultados obtidos pelo mapeamento por EDS para o catalisador sem níquel. O sinal referente ao C é devido à fita de carbono utilizada na preparação da amostra para o MEV e o de Pt devido ao banho usado no recobrimento das amostras.

Figura 4-5. Mapeamento por EDS do catalisador mNb₂O₅.



As imagens de MEV e resultados de EDS não indicaram diferenças marcantes nas estruturas dos diferentes materiais, o que pode significar que a impregnação com níquel não altera significativamente a estrutura do Nb₂O₅ e que o NiO é um componente de uma solução sólida, não havendo separação de fases, ou se apresentando bastante disperso (Figura 4-6), o que reforçando o resultado de DRX.

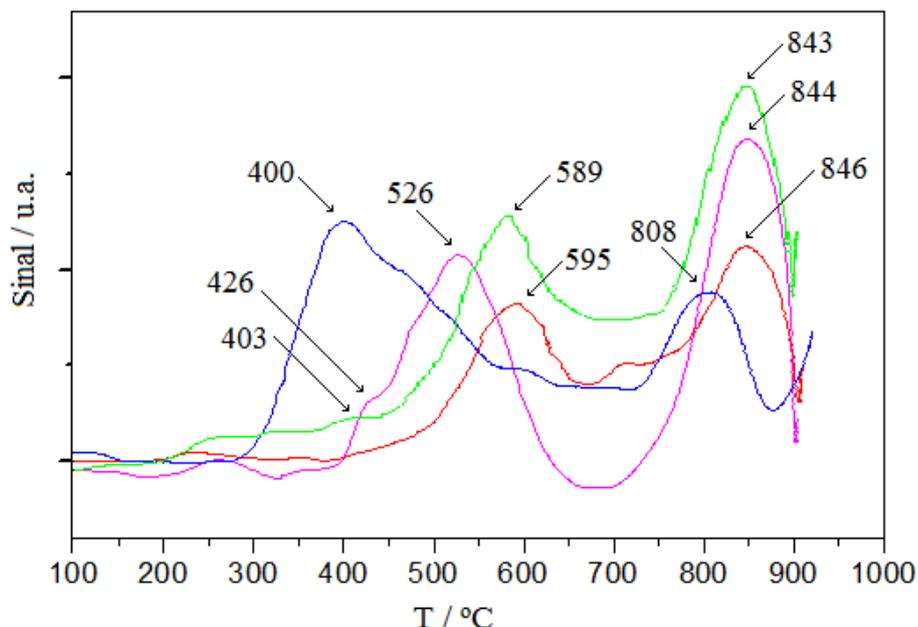
Figura 4-6. Mapeamento por EDS dos catalisadores contendo (a) 1% em Ni, (b) 2,5% em Ni e (c) 5,0% em Ni.



Pelas análises de TPR (Figura 4-7) podemos ver que a impregnação com NiO pode ser confirmada por um sinal em, aproximadamente, 400°C correspondente à redução do Ni^{2+} para Ni^+ . Os sinais vão progressivamente aumentando conforme eleva-se a quantidade de níquel impregnada (Figuras 4-7 de (b) a (d)). Este sinal está ausente no perfil correspondente ao mNb_2O_5 puro (Figura 4-7(a)). Os sinais relativos à redução do Nb^{5+} a Nb^{4+} e Nb^{2+}

aparecem em, aproximadamente, 500 – 700°C e 900 °C, respectivamente. Quando o teor de níquel vai aumentando, os sinais de redução do Ni^{2+} e da primeira redução do Nb^{5+} misturam-se e a redução do Nb^{5+} para Nb^{4+} , principalmente, começa a ocorrer em temperaturas menores. Isso porque, provavelmente, a mudança no ambiente químico do nióbio com a adição de níquel parece facilitar sua redução.⁸

Figura 4-7. Perfis de TPR dos catalisadores (vermelho) mNb_2O_5 (verde) $1,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (lilás) $2,5\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (azul) $5,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$.



4.5. Ponto isoelétrico dos materiais

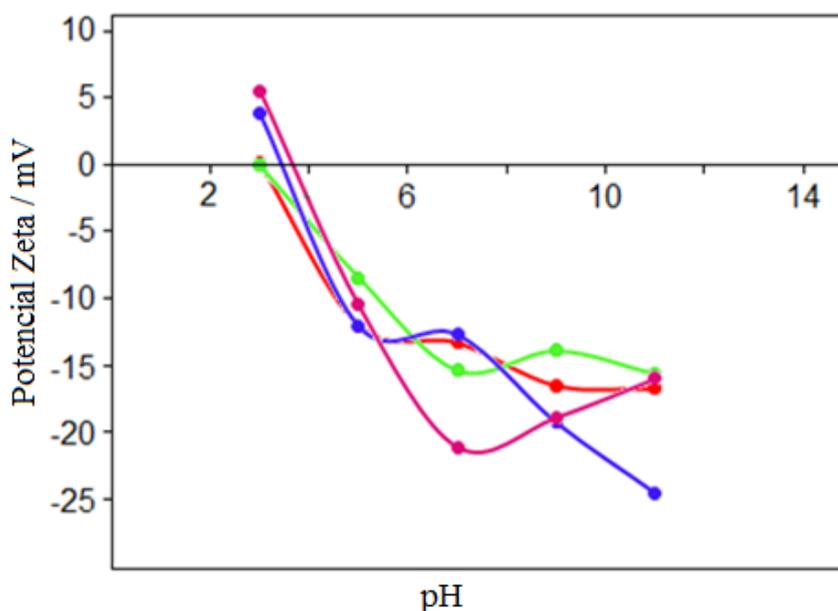
Quando pós de óxidos são dispersos em água ocorre uma reação superficial que conduz à formação de grupos hidróxidos do tipo M-OH , que se comportam como ácidos ou bases fracas, dependendo do pH (Equações 20 e 21), levando à adição de carga na superfície do material.



Quanto maior o potencial com a mesma polaridade, mais importante é a repulsão eletrostática entre partículas e mais dispersas elas estarão. Portanto, quanto mais próximo do ponto isoelétrico ($\zeta = 0$), mais as partículas tendem a flocular e formar aglomerados.⁸³ Assim, pode-se observar que os materiais são mais estáveis em pH 11, com exceção do $2,5\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$, cujo pH de maior estabilidade é igual a 7. Porém em pH 5 (natural da água destilada utilizada) também notamos uma boa estabilidade dos materiais, sendo este o pH escolhido para a maioria dos testes.

As medidas de potencial zeta indicam que o ponto isoelétrico dos materiais é alcançado entre pH 3 e 3,7 (Figura 4-8), sendo que em valores de pH abaixo de 3 os materiais encontram-se com carga positiva e em valores de pH acima do pcz (ponto de carga zero), com carga negativa. Os dados na literatura sobre o valor de pcz do Nb_2O_5 são bastante raros, porém medidas feitas através de adsorção de sódio mostram que esse fenômeno ocorre em pHs acima de 4. Uma vez que a adsorção de cátions de metais alcalinos sobre óxidos é significativa apenas em pH maior que pcz,^{84,85} este resultado sugere um pzc em torno de pH 4. Outros experimentos na literatura sugerem que o pcz do Nb_2O_5 é similar ao do Ta_2O_5 , cujo valor é 2,8.^{85,86} Assim, os valores de pcz encontrados para cada um dos materiais (Tabela 4-1, p. 30) estão próximos aos valores descritos na literatura.

Figura 4-8. Gráfico de potencial zeta para os materiais (vermelho) mNb_2O_5 (verde) $1,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (lilás) $2,5\text{NiO-meNb}_2\text{O}_5$ (azul) $5,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$.



4.6. Testes de adsorção de corantes

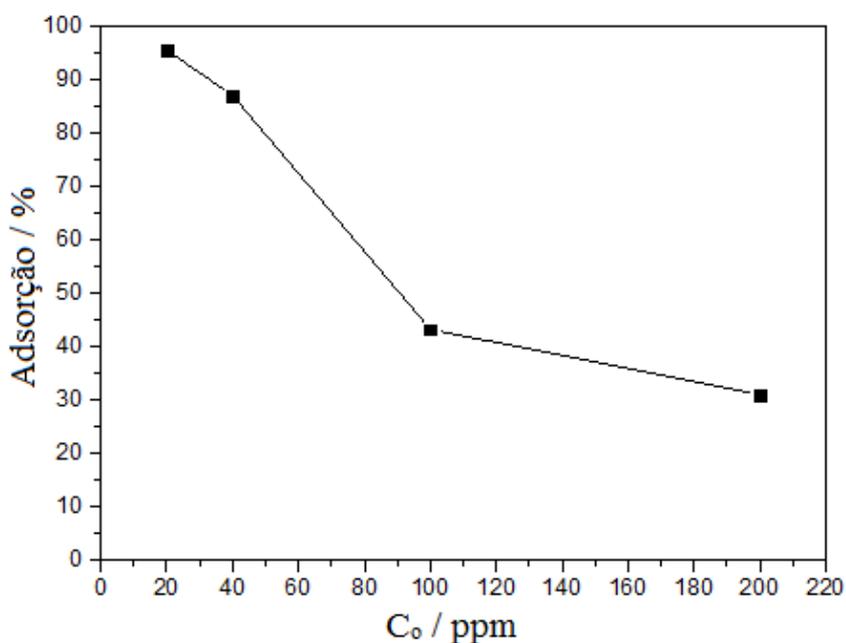
Inicialmente a cinética de adsorção foi acompanhada para o azul de metileno utilizando os diferentes materiais sintetizados, em pH 5. Para eliminar os efeitos de adsorção e analisar a capacidade catalítica dos materiais foi construída uma curva de adsorção para uma quantidade fixa de corante e analisado o tempo necessário para que fosse atingido o equilíbrio.

Foi possível notar pelos experimentos que 1 hora foi o suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção entre os materiais e o corante, cuja concentração inicial é igual a 40 ppm. Essa concentração foi escolhida pois não ultrapassa o máximo de absorvância permitido para a linearidade da lei de Lambert-Beer para este corante e, assim, não são necessárias

diluições. Pelos resultados obtidos vemos que os materiais são capazes de adsorver até cerca de 80% da massa inicial do corante nessa concentração.

É óbvio que uma dada massa fixa de catalisador só pode adsorver uma quantidade máxima de determinada substância, portanto, inicialmente, foram feitos testes de adsorção utilizando o catalisador $m\text{Nb}_2\text{O}_5$ variando a concentração inicial de azul de metileno para se determinar a melhor quantidade a ser utilizada nos testes. Os resultados podem ser vistos na Figura 4-9.

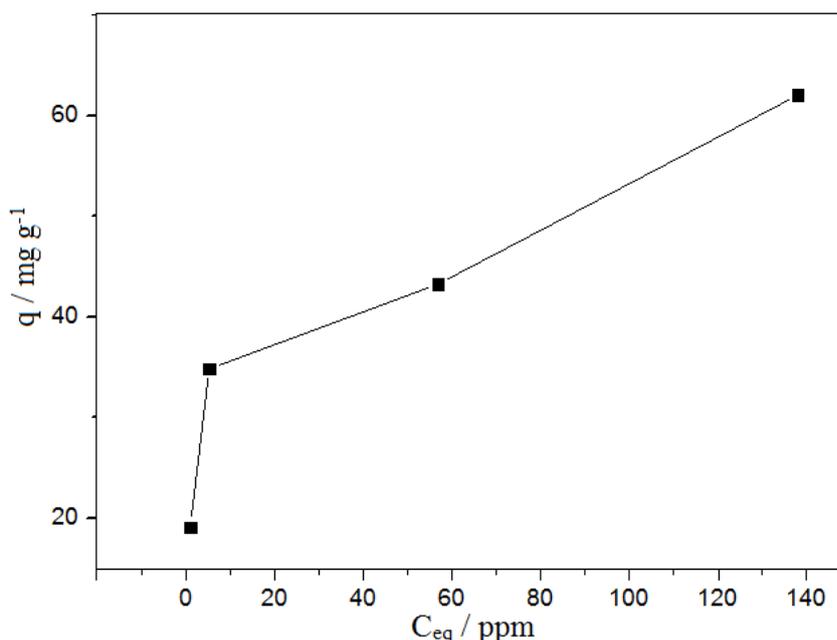
Figura 4-9. Efeito da concentração inicial de azul de metileno na remoção do corante por adsorção, em pH 5.



Pelo gráfico podemos ver que o aumento na concentração do corante resulta em uma menor porcentagem de adsorção, porém se compararmos a quantidade adsorvida, quanto maior a concentração inicial do corante, maior a adsorção (Figura 4-10). Concentrações muito altas de corante não foram testadas, pois dados da literatura sugerem que soluções muito escuras podem servir como uma espécie de filtro para a fonte de excitação, o que prejudica a fotocatalise,³³ e não seriam utilizadas nas reações.

O corante índigo-carmim, por ser aniônico, não apresenta adsorção aos materiais devido à repulsão eletrostática entre eles, em pH 5.

Figura 4-10. Isoterma de adsorção para o corante azul de metileno, em pH 5.



4.7. Processos de oxidação avançados (POAs)

4.7.1. *Testes fotocatalíticos*

4.7.1.1. *Influência do pH*

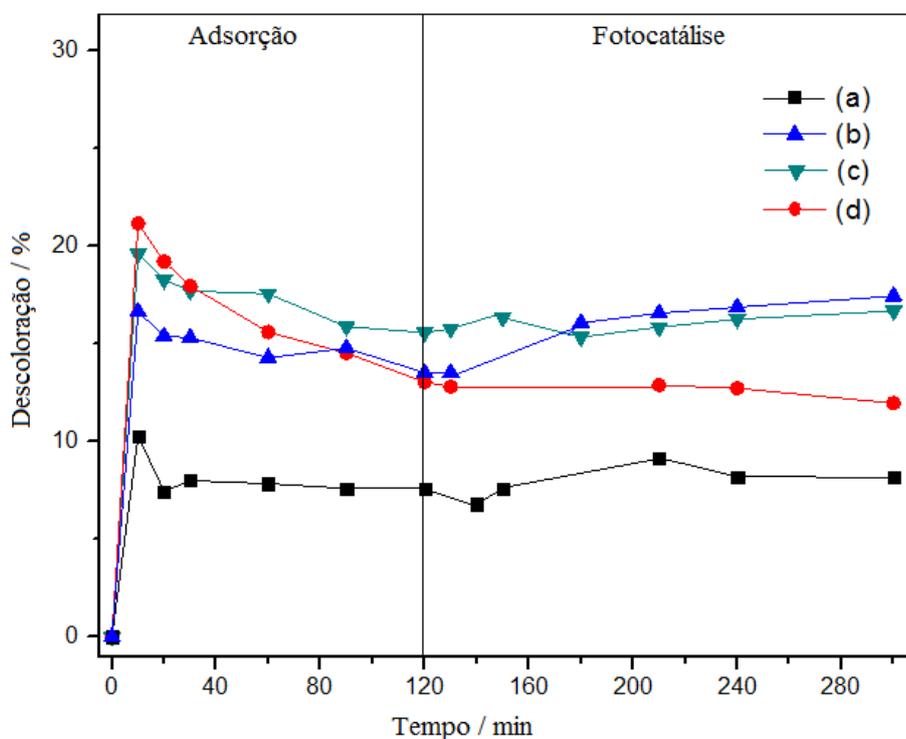
A mudança no pH promove a mudança na carga superficial dos materiais sintetizados, como foi mostrado na Figura 4-8 (p. 37). A fim de estudar a influência da carga superficial do catalisador na adsorção e na reação de fotocatalise foram realizados testes em três diferentes pHs, com valores de 1, 5 e 9.

O corante azul de metileno é um composto cuja carga positiva existe em quase toda a faixa de pH, portanto a mudança na carga superficial do catalisador pode afetar o contato entre essas substâncias.

A influência do pH vai além da mudança na carga superficial dos materiais. Quando o pH se encontra próximo ao pcz os materiais tendem a se aglomerar e formar flocos, o que reduz a área sob a qual os processos de catálise podem ocorrer. Ainda, o aumento do pH aumenta a quantidade de espécies OH^- , que, por mecanismo indireto de fotocatalise, podem aumentar a quantidade de radicais $\text{OH}\cdot$ formados.

Vemos, pela Figura 4-11, que a carga superficial positiva adquirida pelos catalisadores em pH 1 prejudica a adsorção do corante. Isso pode ser explicado pela repulsão eletrostática causada pelas cargas positivas. A atividade fotocatalítica também parece ser prejudicada nesse pH.

Figura 4-11. Tendência de descoloração de uma solução 40 ppm do corante azul de metileno em função do tempo, em pH 1, para os diferentes materiais: (a) $m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (b) $1,0\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (c) $2,5\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (d) $5,0\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$.



É possível notar que conforme o pH aumenta, a concentração de cargas superficiais negativa nos materiais também aumenta, o que aumenta a adsorção do corante aos catalisadores (Figuras 4-12 e 4-13). Isso pelo fato da atração eletrostática estar superando a repulsão.

Em pH 5 (Figura 4-12), os materiais apresentaram cerca de 80% de descoloração (adsorção + fotocatalise), porém como a adsorção foi muito alto não foi possível observar a atividade fotocatalítica por absorção no UV-Vis. Provavelmente a adsorção pronunciada do corante na superfície do catalisador diminui o processo de ativação do catalisador por dificultar sua interação com a luz. Isso faz sentido quando vemos que estudos indicam que o aumento na concentração do contaminante orgânico diminui a eficiência fotocatalítica,^{21,87,88} pois os compostos adsorvidos bloqueiam os centros ativos, dificultando suas interações com a luz, resultando em menor eficiência.⁸⁸

Figura 4-12. Tendência de descoloração de uma solução 40 ppm do corante azul de metileno em função do tempo, em pH 5, para os diferentes materiais: (a) $m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (b) $1,0\text{NiO-}m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (c) $2,5\text{NiO-}m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (d) $5,0\text{NiO-}m\text{Nb}_2\text{O}_5$.

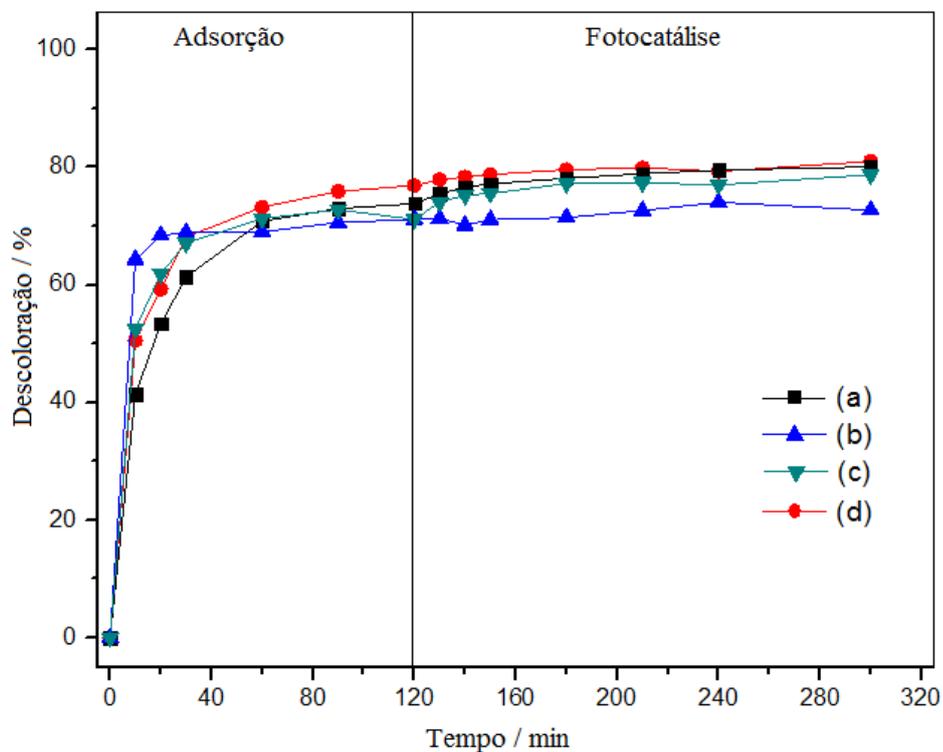
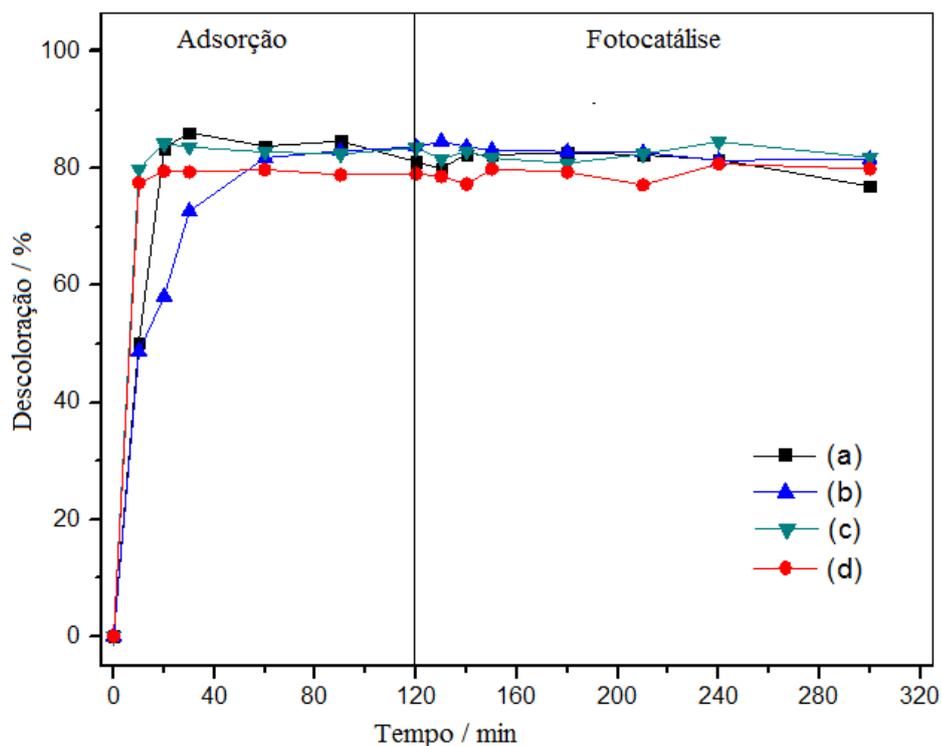


Figura 4-13. Tendência de descoloração de uma solução 40 ppm do corante azul de metileno em função do tempo, em pH 9, para os diferentes materiais: (a) $m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (b) $1,0\text{NiO-}m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (c) $2,5\text{NiO-}m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (d) $5,0\text{NiO-}m\text{Nb}_2\text{O}_5$.



Em pH 9, onde a carga superficial do catalisador é a mais negativa dentre os pHs testados, a adsorção atinge seu máximo. A Figura 4-8 (p. 37) mostra que, com exceção do catalisador 5,0NiO-mNb₂O₅, todos os catalisadores possuem carga mais negativa em pH 9 que em pH 5. O catalisador contendo 5% em Ni possui praticamente a mesma carga em ambos os pHs. Isso explica porque a adsorção aumentou significativamente com a mudança de pH para todos os catalisadores, com exceção deste.

Na Tabela 4-2 estão resumidos os resultados encontrados sobre a influência do pH na adsorção e fotocatalise.

Tabela 4-2. Resultados dos testes após 2 h de adsorção seguida de 3 h de fotocatalise para uma solução 40 ppm do corante catiônico azul de metileno em diferentes pHs.

Catalisador	pH 1		pH 5		pH 9	
	Descoloração (%)	C _{eq} (ppm)*	Descoloração (%)	C _{eq} (ppm)*	Descoloração (%)	C _{eq} (ppm)*
mNb ₂ O ₅	19,2	31,9	80,1	6,1	81,5	5,5
1,0NiO-mNb ₂ O ₅	17,4	32,6	72,7	9,2	83,7	4,6
2,5NiO-mNb ₂ O ₅	16,7	32,9	78,8	6,7	83,6	4,6
5,0NiO-mNb ₂ O ₅	13,0	34,5	81,0	5,7	79,9	6,2

*Os cálculos foram feitos com base em uma curva padrão de absorvância *versus* concentração de azul de metileno.

É importante destacar que os produtos formados na fotocatalise podem, também, absorver em comprimentos de onda semelhantes aos do azul de metileno (664 nm). Assim, não é possível afirmar com certeza que os resultados em pH 9 foram melhores que em pH 5. Para isso, foram feitas análises dos produtos formados por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS).

Apenas com a análise por espectroscopia na região do UV-Vis é possível notar que há uma mudança radical na adsorção dos compostos aos materiais sintetizados apenas alterando o pH que, conseqüentemente, muda a carga superficial dos mesmos.

4.7.1.2. Influência da adsorção

A fim de testar qual a influência na eficiência da fotocatalise exercida pela adsorção do composto orgânico ao catalisador, foram realizados testes com azul de metileno, um corante catiônico, e índigo-carmim, um corante aniônico, em pH 5, no qual os catalisadores encontram-se com carga superficial negativa conforme visto na Figura 4-8 (p. 37). Este pH foi escolhido por ser o pH natural da água destilada do Departamento de Química da UFMG.

Na oxidação do azul de metileno por fotocatalise não foi possível notar mudança significativa na descoloração do corante por medidas de absorção na região do UV-Vis após o

período de adsorção, uma vez que esta foi muito alta. Porém análises por ESI-MS em modo positivo dos produtos formados mostram que o azul de metileno foi, ao menos parcialmente, degradado. Uma proposta de mecanismo para os principais intermediários formados na oxidação do azul de metileno⁸⁹ é apresentada na Figura 4-14.

Nas Figuras 4-15 e 4-16 vemos os fragmentos gerados na espectrometria de massas correspondentes a algumas das estruturas mostradas no mecanismo proposto, concluindo, assim, que o azul de metileno não só estava apenas adsorvido aos catalisadores, mas também estava sendo foto-oxidado.

A espectroscopia na região do UV-Vis nos fornece um ótimo resultado da eficiência dos catalisadores mostrando a descoloração do corante, porém não permite a análise exata da eficiência dos materiais na oxidação do corante apenas por observação os resultados obtidos por essa técnica. Isso porque os produtos formados podem absorver em comprimentos de onda próximos ao do composto inicial, ou mesmo podem ser formados compostos intermediários incolores que não são detectados, o que mascararia os resultados finais, como já foi mencionado anteriormente.

Em termos quantitativos, é possível utilizar os resultados obtidos por ESI-MS para associar a intensidade dos picos com a quantidade relativa dos compostos presentes na amostra, uma vez que este tipo de ionização geralmente não provoca fragmentação substancial. Como o azul de metileno é um corante que, em solução aquosa, encontra-se quase totalmente em sua forma ionizada, a intensidade do pico do íon molecular (m/z 284) pode nos dar uma noção da quantidade de corante na amostra, embora não tenham sido feitos testes com padrão interno.

O fragmento com m/z 274 sugere o início da degradação do corante via oxidação seguida de desmetilação. Os fragmentos com m/z 318, 330, 358 e 374 são, aparentemente, produtos de sucessivas hidroxilações causadas pelos radicais $\text{OH}\cdot$ gerados pelos fotocatalisadores.^{90,91} Ainda, os fragmentos com razões massa/carga menores podem ser evidências de que o corante estava sendo degradado e poderia até chegar a uma possível mineralização.

Figura 4-14. Proposta de mecanismo para a formação dos principais intermediários envolvidos na degradação do azul de metileno.

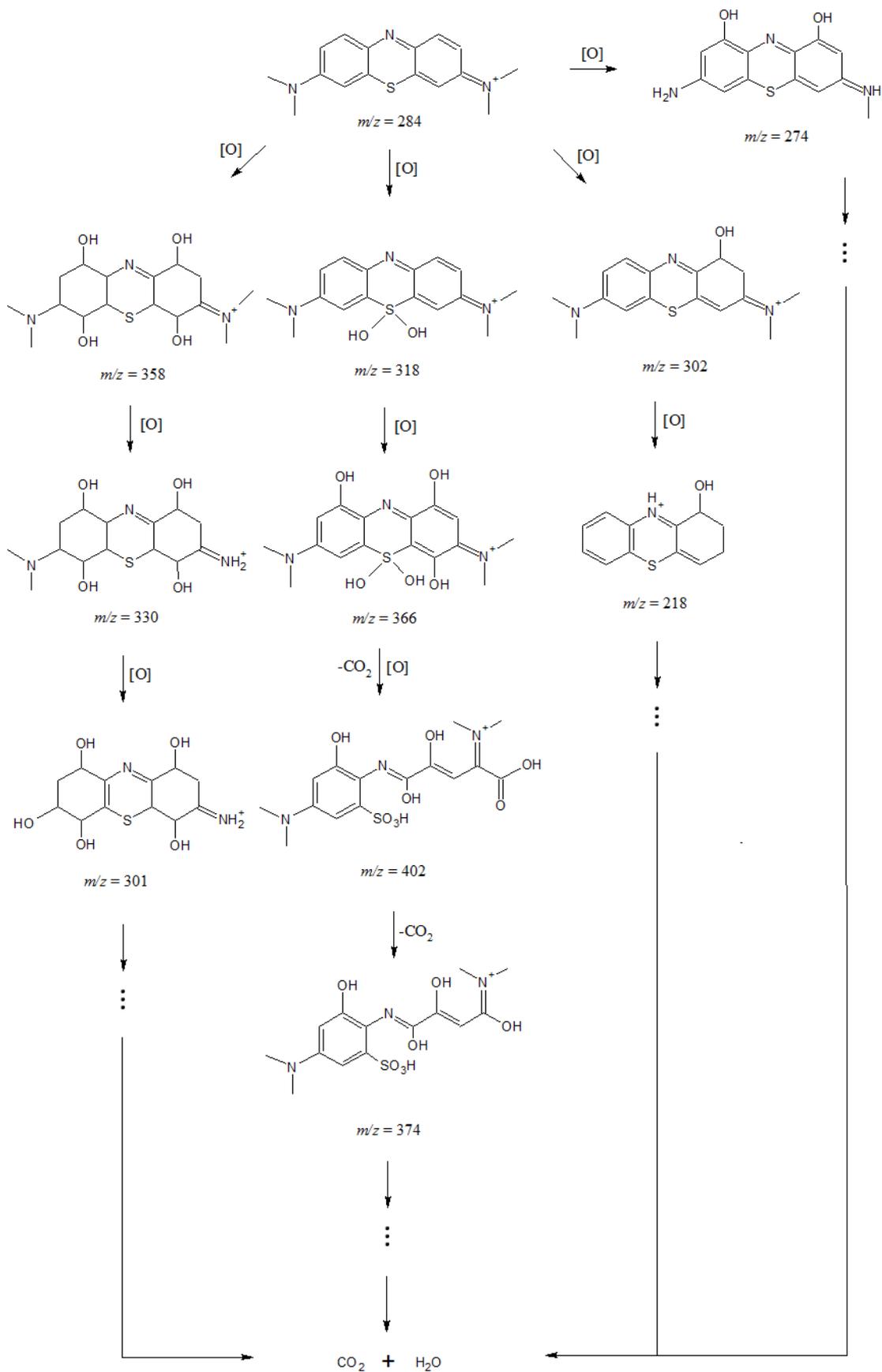
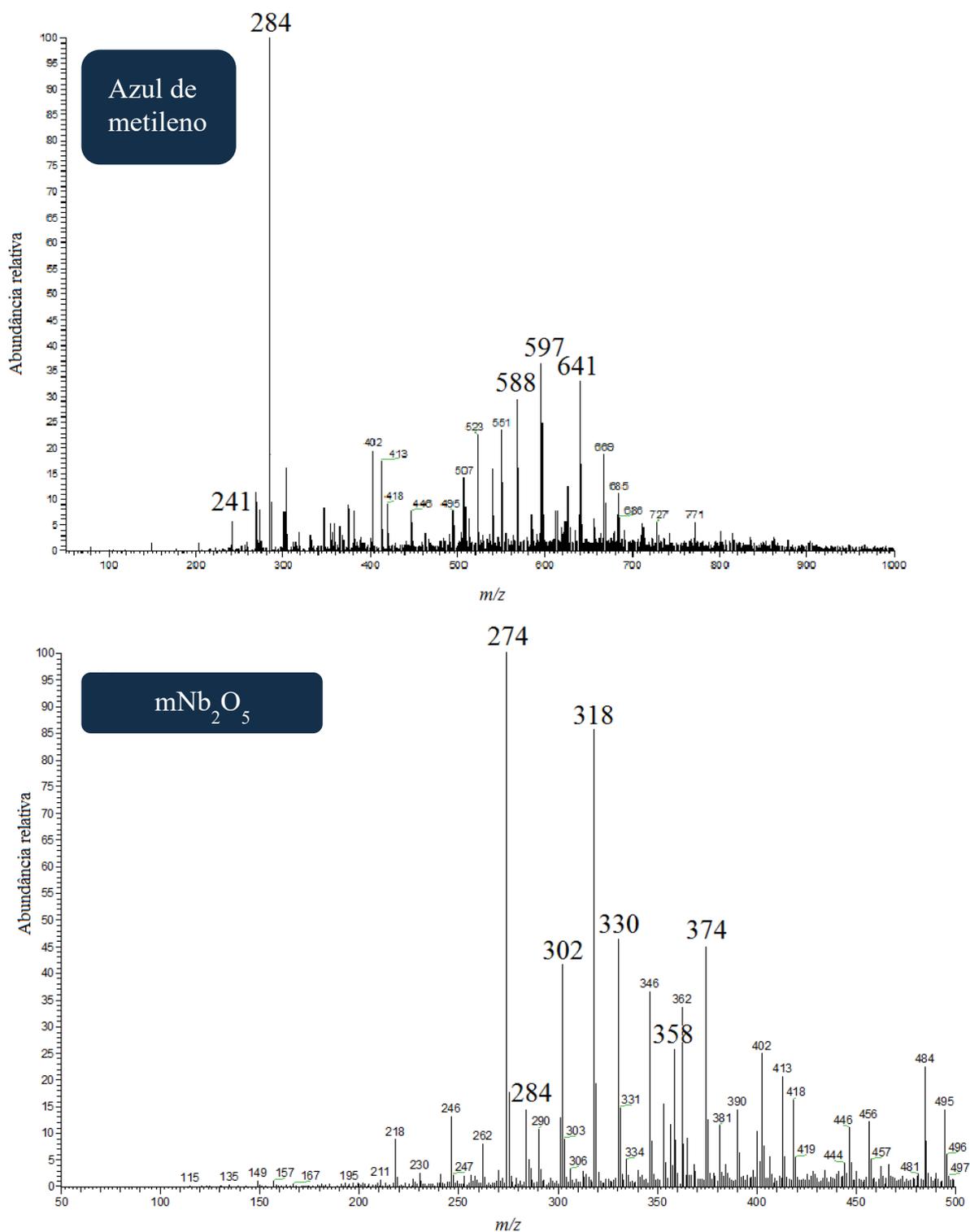
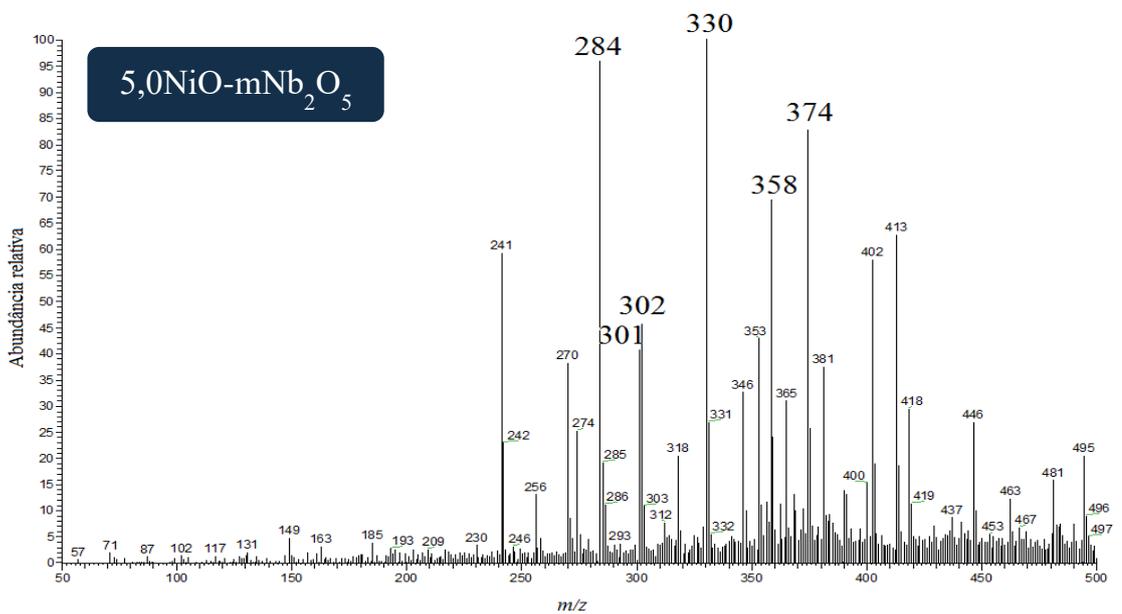
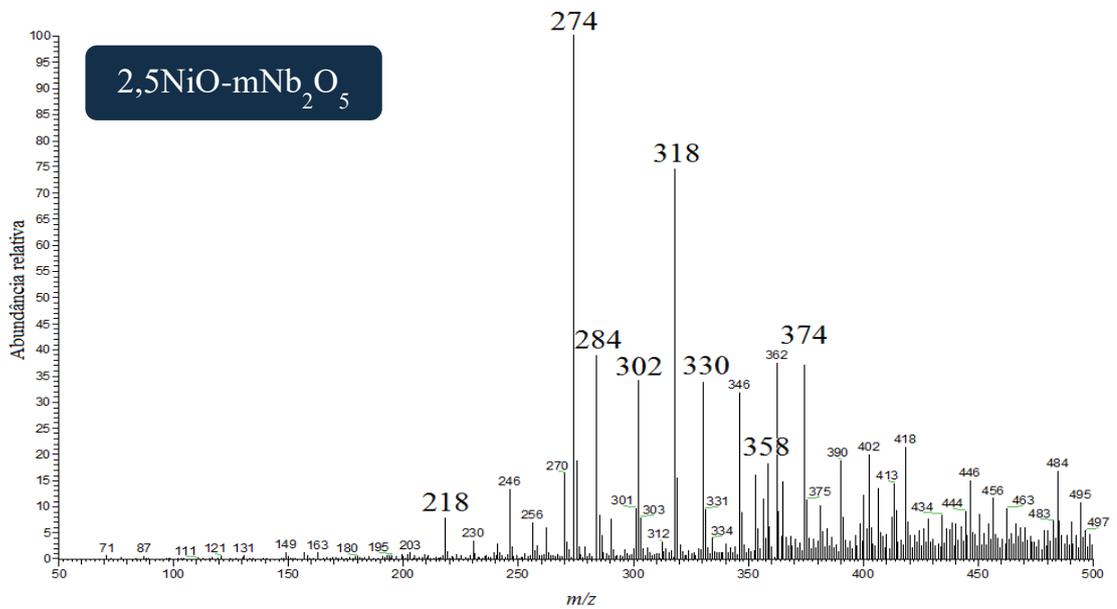
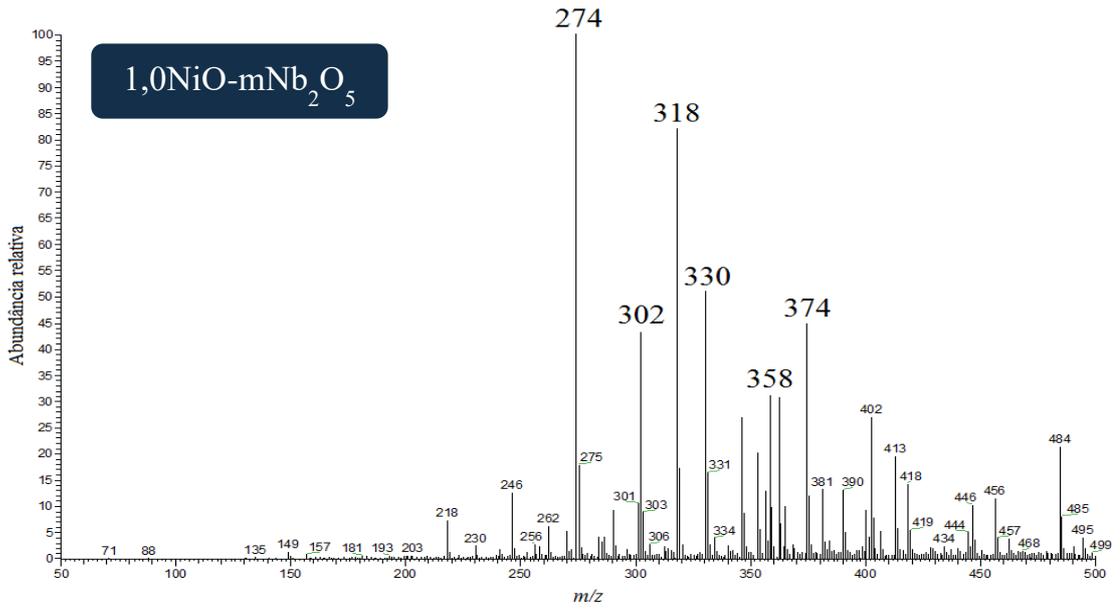


Figura 4-15. Espectro de massas da solução 40 ppm do corante azul de metileno puro e dos produtos obtidos após adsorção (2 h) seguida de fotocatalise (3 h), em pH 5.





Pelos espectros de massas da Figura 4-15, podemos notar que o corante azul de metileno puro já se encontra com uma pequena quantidade de produtos oxidados, representados pelos sinais em m/z 402, 413, 418, 446 e 495, provavelmente pelo oxigênio do ar. Porém a mudança na intensidade relativa desses sinais em relação ao sinal m/z 284, característico do íon molecular do azul de metileno, e o aparecimento de novos sinais, indicam o aumento na oxidação deste corante.

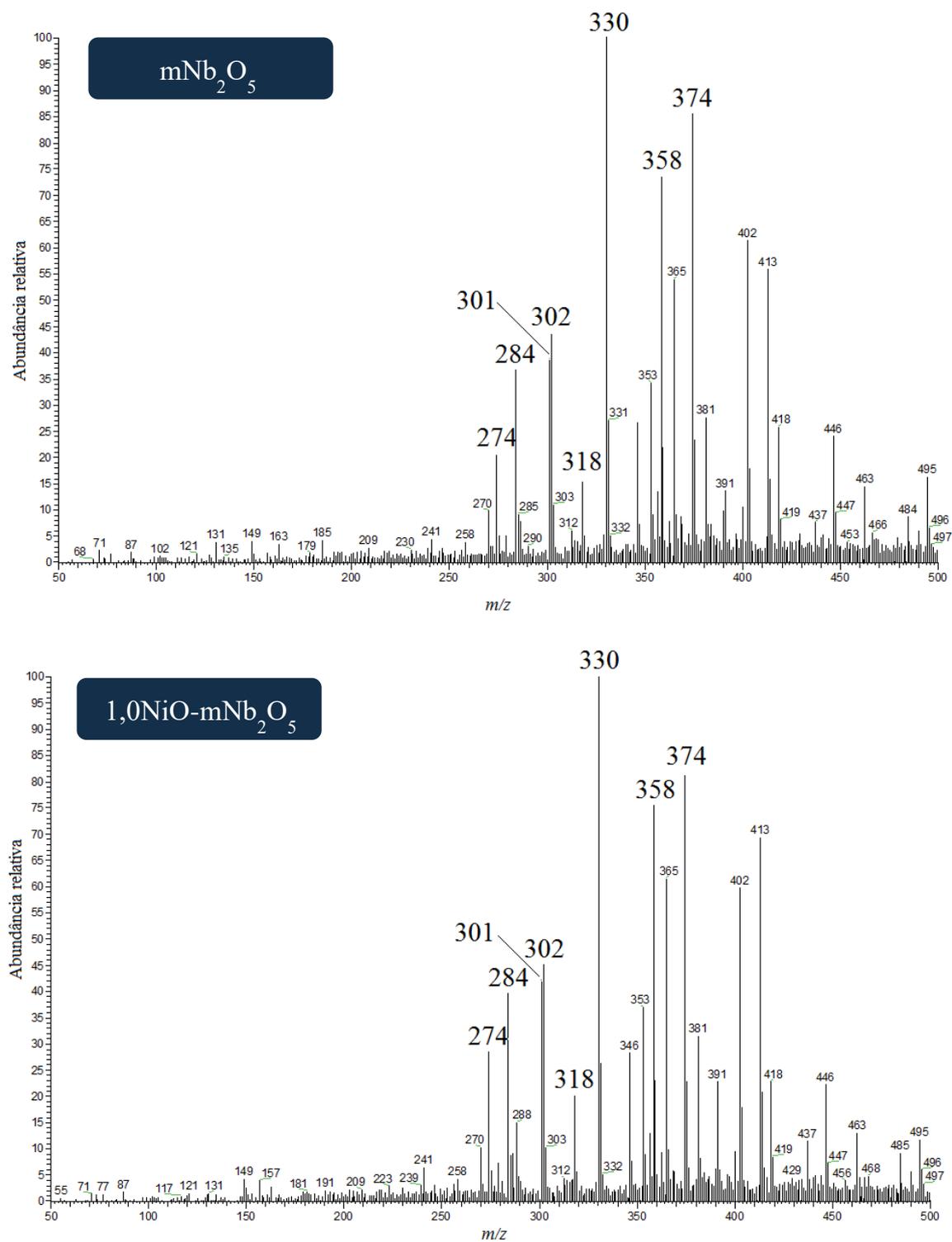
Em pH 5, o sinal em m/z 284 foi muito pequeno quando a fotocatalise foi realizada pelos materiais $m\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $1,0\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$. Ainda, os sinais em m/z 274 e 318 são muito intensos, o que indica que a hidroxilação em pequena extensão e a desmetilação são os principais mecanismos adotados por esses catalisadores. Isso pode indicar que esses materiais degradaram a maior parte do corante nesse pH. A maior absorbância apresentada na Figura 4-12 (p. 41) pode ser devido à absorção em um comprimento de onda muito próximo a 664 nm de algum dos produtos de degradação.

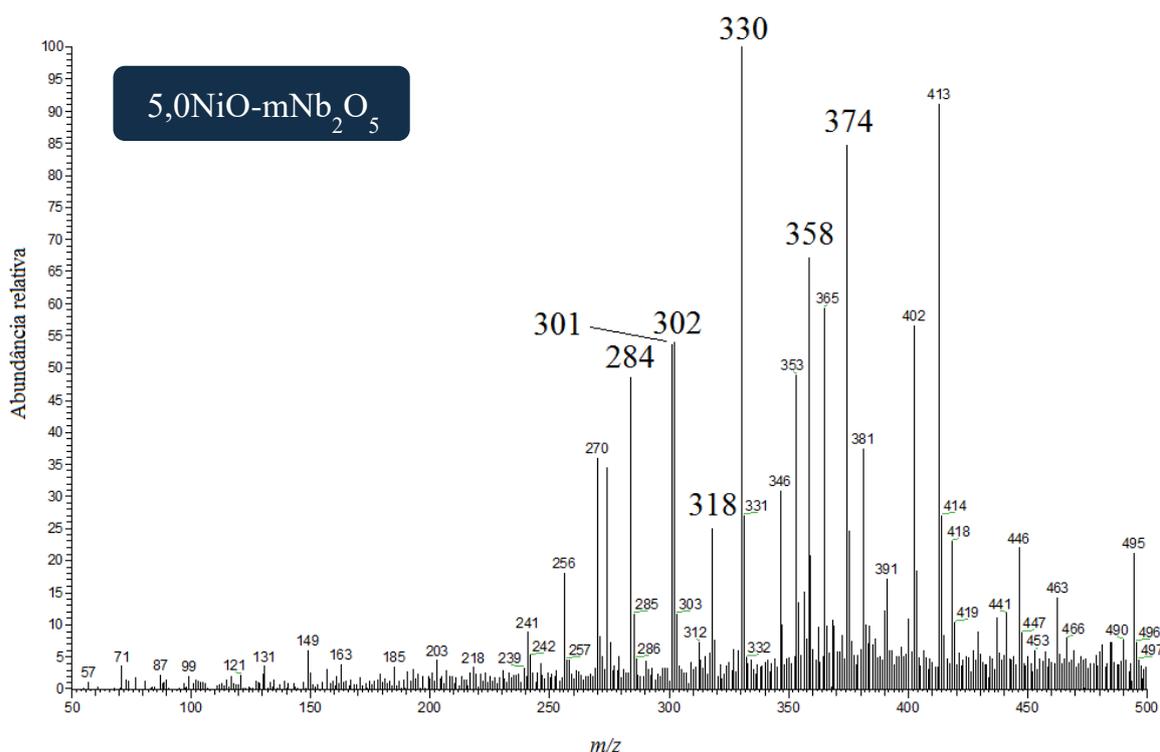
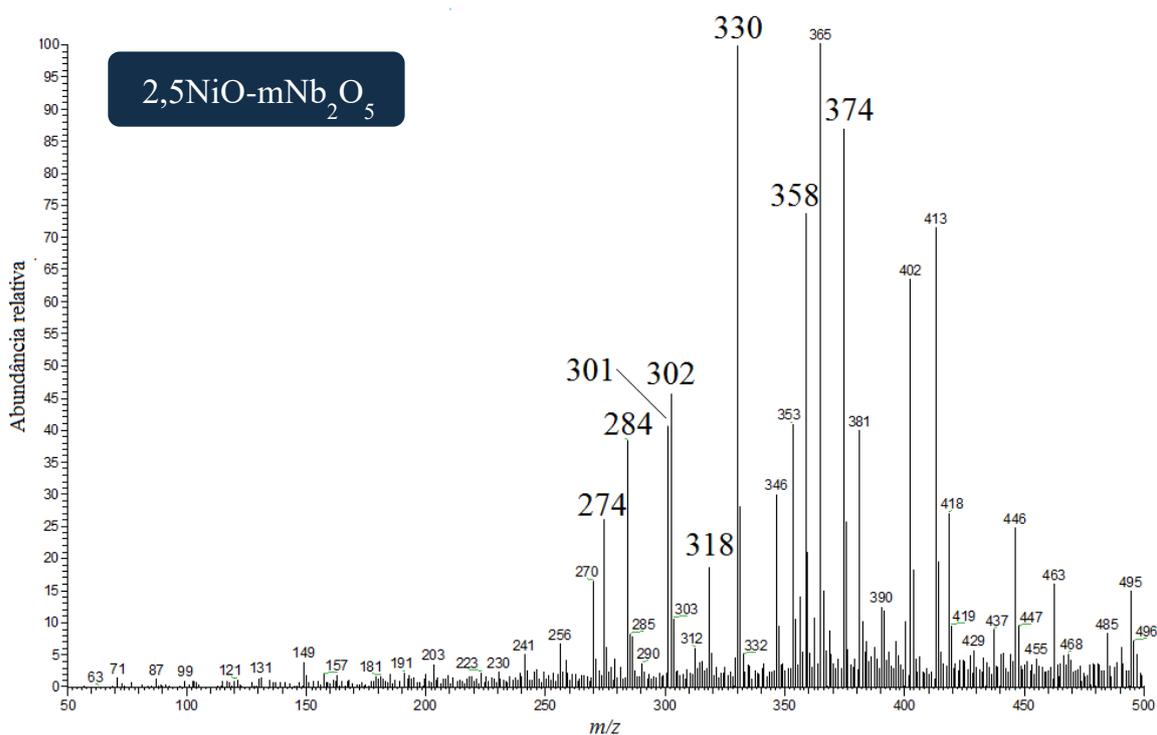
Neste mesmo pH, o material $2,5\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentou sinal de média intensidade em m/z 284, indicando menor degradação do corante quando comparado aos materiais acima citados. Porém sinais muito intensos em m/z 274 e 318 indicam que a hidroxilação em pequena extensão e a desmetilação são os principais mecanismos adotados também por esse material.

Já o catalisador $5,0\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentou um sinal muito grande em m/z 284, indicando a menor degradação do corante, quando comparado aos outros materiais. Porém os sinais intensos em m/z 301, 330, 358 e 374 indicam que esse material possui a hidroxilação como principal mecanismo de oxidação. Isso pode ser um indício de que a maior quantidade de níquel aumenta a velocidade da reação regida pelo mecanismo indireto de fotocatalise (geração de radicais $\text{OH}\cdot$).

Quando passamos ao pH 9 (Figura 4-16), todos os materiais apresentaram sinais m/z 284 quase na mesma intensidade e os resultados foram bastante similares. Uma coisa interessante de se notar é que nesse pH os sinais correspondentes aos intermediários mais hidroxilados (m/z 301, 330, 358, 374 e massas acima) são bastante intensos. Esse fato deve-se, muito provavelmente, ao aumento na concentração de íons hidroxila em meio básico, contribuindo para o aumento na quantidade de radicais desta espécie.

Figura 4-16. Espectro de massas da solução 40 ppm do corante azul de metileno puro e dos produtos obtidos após adsorção (2 h) seguida de fotocatalise (3 h), em pH 9.





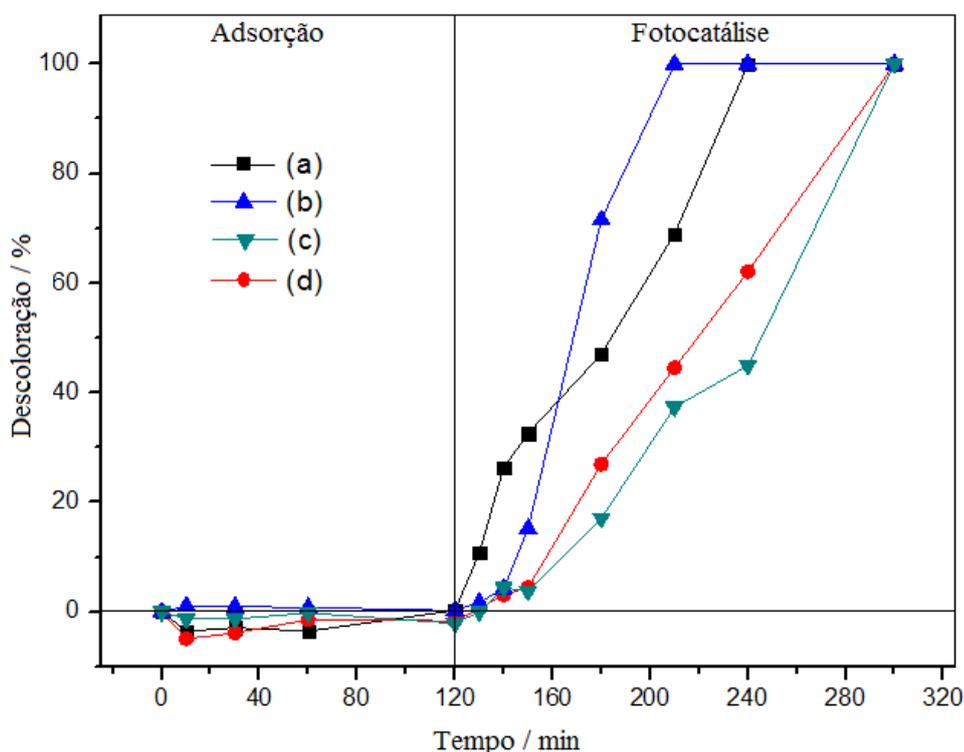
Ainda que a adsorção do corante aos catalisadores seja maior em pH 9, os materiais mNb_2O_5 e $1,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ apresentaram resultados aparentemente melhores em pH 5, com maior fotodegradação do corante, enquanto que os materiais $2,5\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ e $5,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ foram, aparentemente, melhores em pH 9, o que nos fornece mais um indício de que

o aumento na quantidade de níquel pode aumentar a velocidade da reação regida pelo mecanismo indireto de fotocatalise, favorecido em pH básico.

A baixa intensidade relativa de sinais em menores relações m/z – que aparecem após a fotocatalise, mas não no azul de metileno puro – indica que a mineralização do azul de metileno estava em andamento, porém é um processo mais longo que a descoloração, como pode ser visto pelos resultados de ESI-MS após 3 horas de fotocatalise, mostrando que mesmo após esse tempo a mineralização não ocorreu completamente.

Os processos de adsorção e fotocatalise com os diferentes materiais também foram testados para o corante índigo-carmim, um corante negativo, amplamente utilizado. Como indicado nas primeiras duas horas dos testes, representados no gráfico da Figura 4-17, o corante não apresenta adsorção significativa ao material devido à repulsão eletrostática, como já dito anteriormente.

Figura 4-17. Tendência de descoloração de uma solução 40 ppm do corante índigo-carmim em função do tempo, em pH 1, para os diferentes materiais: (a) $m\text{Nb}_2\text{O}_5$ (b) $1,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$ (c) $2,5\text{NiO-meNb}_2\text{O}_5$ (d) $5,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$.



Após a incidência de luz UV para realização da fotocatalise é possível notar que todos os materiais foram capazes de promover 100% de descoloração do corante em um tempo relativamente curto (máximo de 3 horas), o que indica um bom desempenho dos catalisadores sintetizados.

Análises de ESI-MS em modo negativo mostram que a degradação do corante ocorreu como o descrito na literatura para degradação de corantes sulfonados. O primeiro passo, em geral, é a quebra da ligação C–S formando o ânion radical $\text{SO}_3^{\cdot-}$, com posterior reação com ânions hidroxila para formação de íons sulfato (SO_4^{2-}),^{92,93} como mostrado nas Equações 22 e 23.



Isso pode ser confirmado pelo sinal em m/z 97, que corresponde, provavelmente, aos íons HSO_4^- . A diminuição da banda em 615 nm indica que os grupos cromóforos do composto foram destruídos. No caso do índigo-carmim, isso corresponde às ligações de hidrogênio presentes na estrutura, que são capazes de manter a planaridade do sistema conjugado (Figura 2-3, p. 11).

Dados da literatura sugerem que a dessulfuração e a descoloração ocorrem simultaneamente na primeira etapa de degradação do corante, praticamente na mesma velocidade, e que a completa mineralização ocorre em uma velocidade bem inferior.⁹²

Uma proposta de mecanismo para os principais intermediários formados na oxidação do índigo-carmim⁹⁴ está esboçada na Figura 4-18.

A Figura 4-19 mostra os resultados obtidos para análises por ESI dos produtos formados na fotocatalise do índigo-carmim.

O sinal em m/z 230 é referente à oxidação do corante por radicais hidroxila, com segmentação da ligação C = C exocíclica. O sinal em m/z 226 é o produto da oxidação do composto anterior. Como nenhum dos produtos possui sistema conjugado como a molécula inicial e são produtos muito abundantes em todas as fotocatalises, a descoloração da solução é justificada. Os sinais em m/z 244 e 216 mostram os produtos de oxidação formados pela adição de água ao composto de m/z 226 e posterior descarbonilação, respectivamente. Essas reações são comuns na oxidação de moléculas do tipo do ânion m/z 226. O sinal em m/z 89 é típico do monoânion do ácido oxálico, que se forma pela fragmentação do íon m/z 244 por radicais hidroxila.

Figura 4-18. Proposta de mecanismo para a formação dos principais intermediários envolvidos na degradação do índigo-carmim.

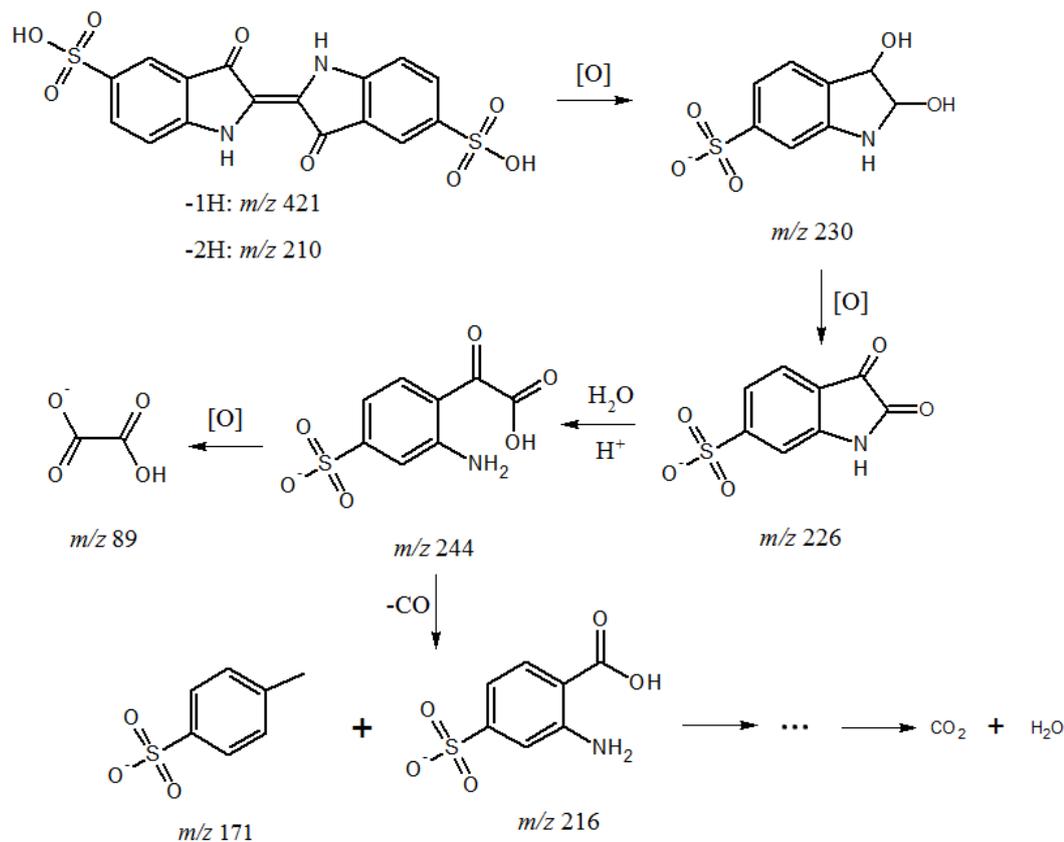
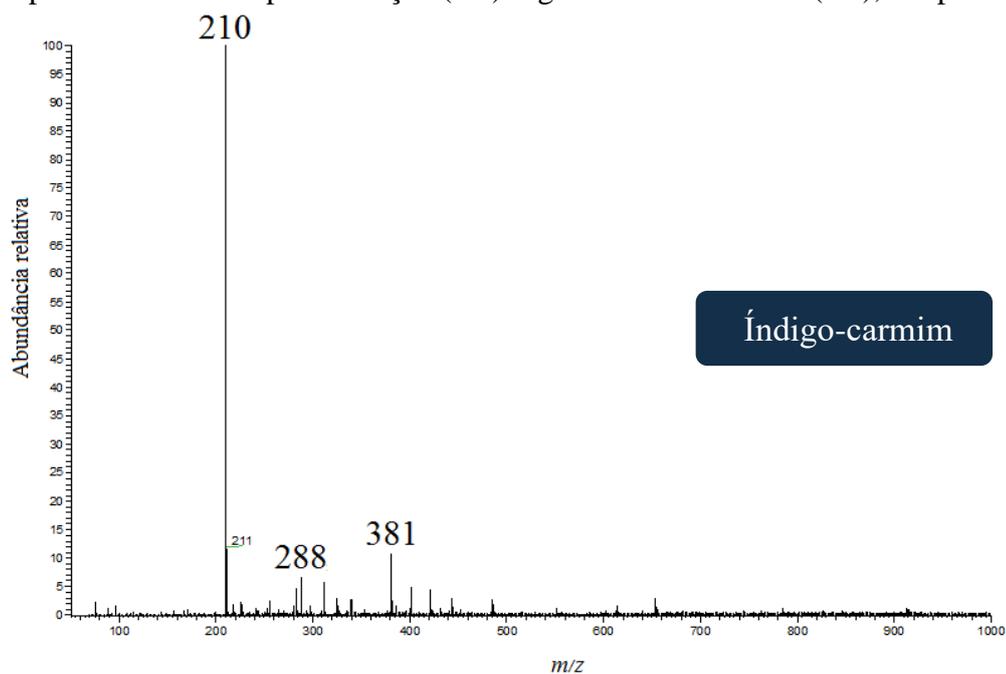
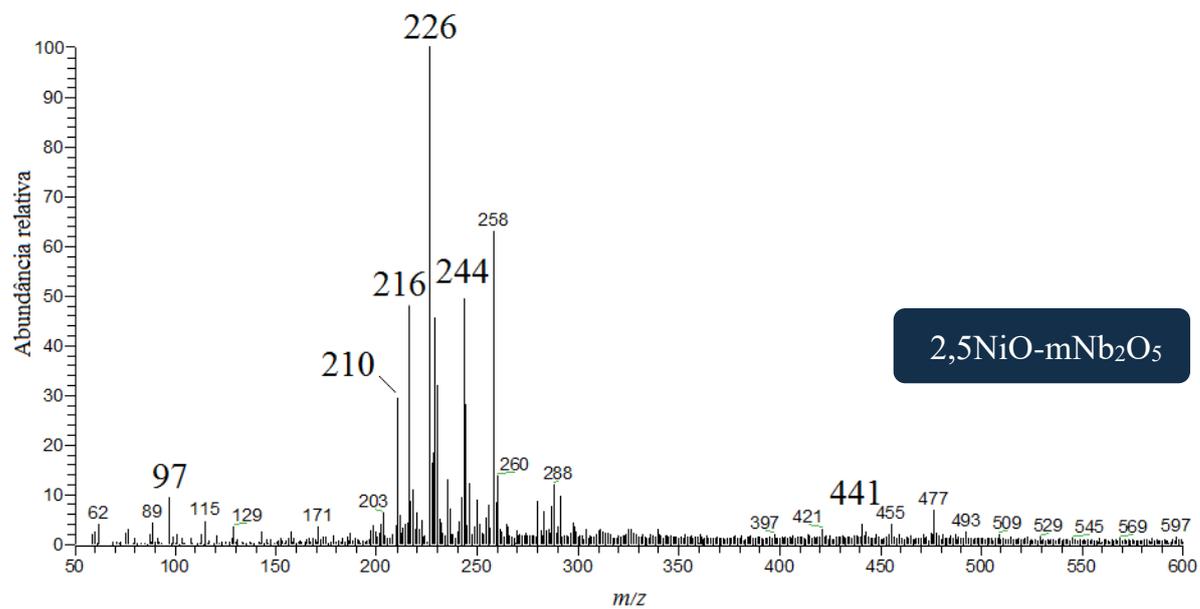
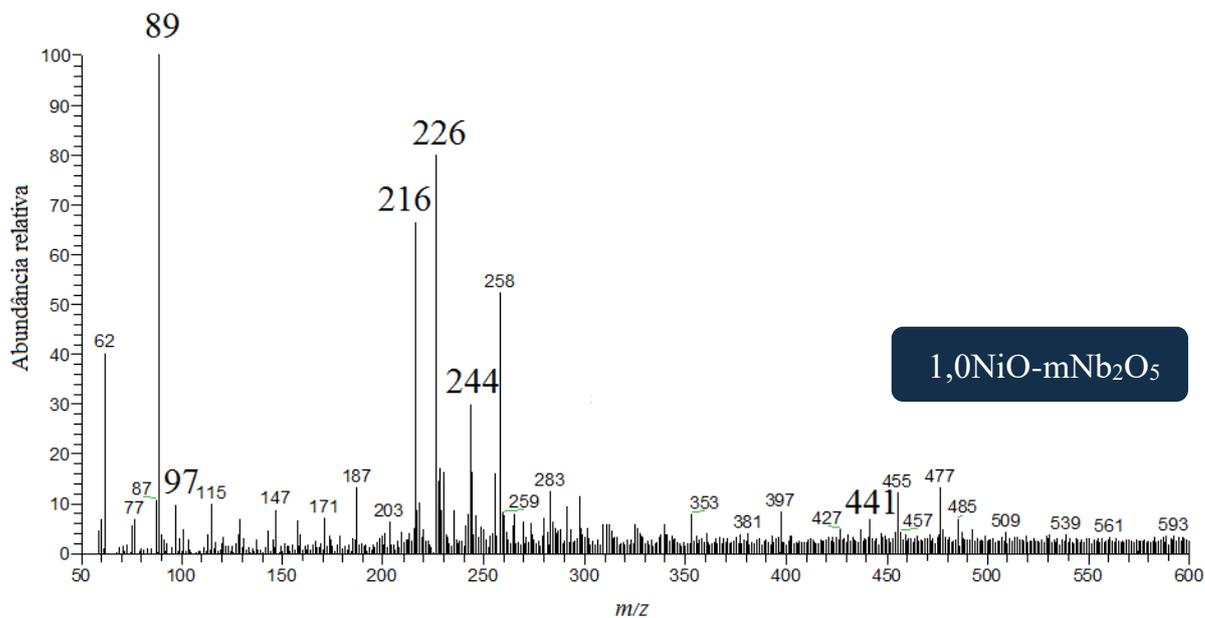
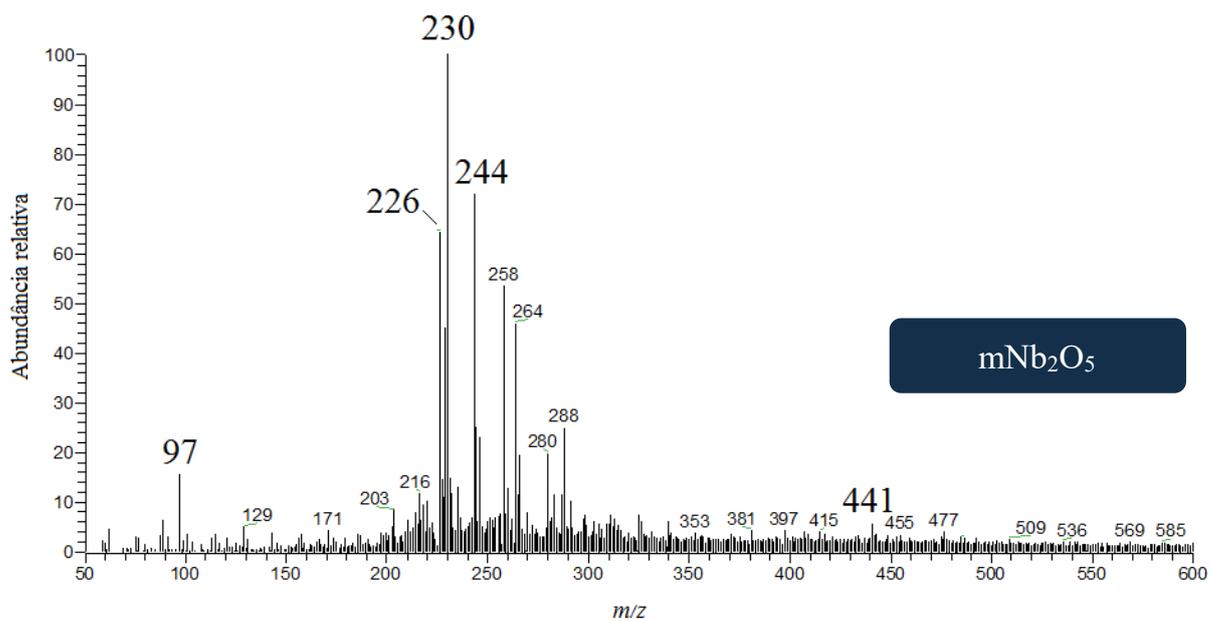
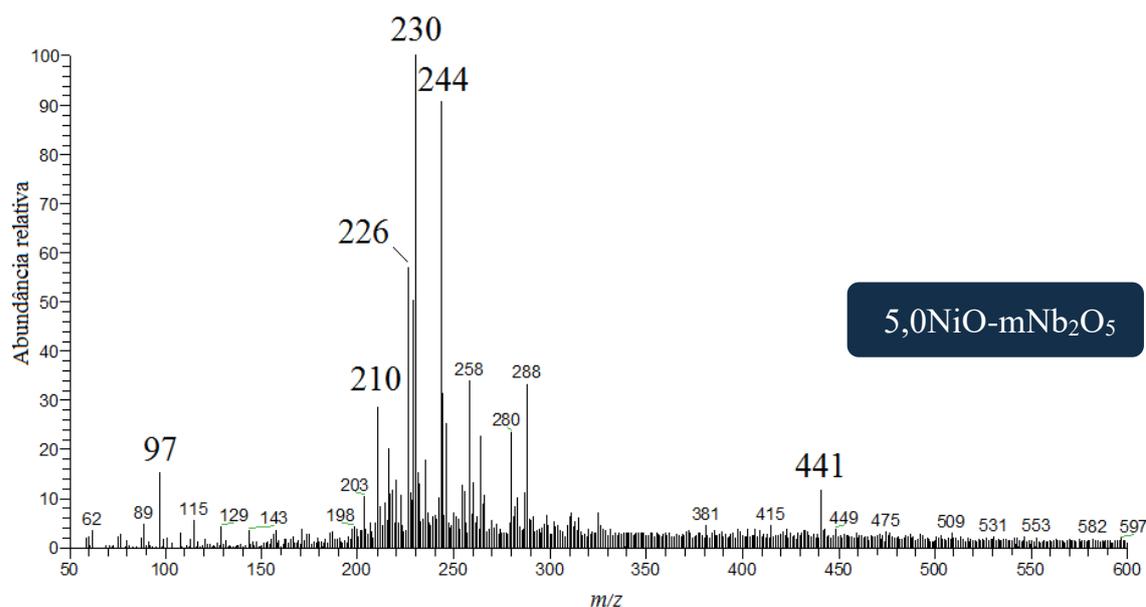


Figura 4-19. Espectro de massas da solução 40 ppm do corante índigo-carmim puro e dos produtos obtidos após adsorção (2 h) seguida de fotocatalise (3 h), em pH 5.







Pelos resultados de ESI-MS podemos ver que os materiais mNb₂O₅ e 1,0NiO-mNb₂O₅ degradaram praticamente todo o corante índigo-carmim, o que é indicado pelo sinal quase ausente nos valores correspondentes aos íons moleculares (m/z 441 e 210). A alta abundância relativa dos produtos de degradação propostos na Figura 4-18 ajudam a confirmar a eficiência desses catalisadores.

Além disso, as velocidades das reações fotocatalisadas por esses materiais são as mais altas, como pode ser visto pelo valor da constante de velocidade aparente (k_{ap}) de cada reação, que serão mostrados na Tabela 4-4.

Os outros materiais, 2,5NiO-mNb₂O₅ e 5,0NiO-mNb₂O₅, também foram capazes de degradar o corante, porém a presença do sinal em m/z 210 mostra que ainda restou uma pequena quantidade do composto em solução após três horas de fotocatalise, embora a solução tenha descolorido completamente. Esse sinal pode não ser relativo ao íon molecular, mas um produto de degradação com mesma relação m/z , porém não temos evidências concretas.

Os sinais em m/z iguais a 288 e 381 já estão presentes no índigo-carmim puro, provavelmente por pequenas oxidações causadas pelo oxigênio do ar ou alguma contaminação. O aparelho utilizado para as análises de ESI-MS apresentava o que é chamado de “efeito de memória”, portanto alguns sinais podem ser atribuídos a isso.

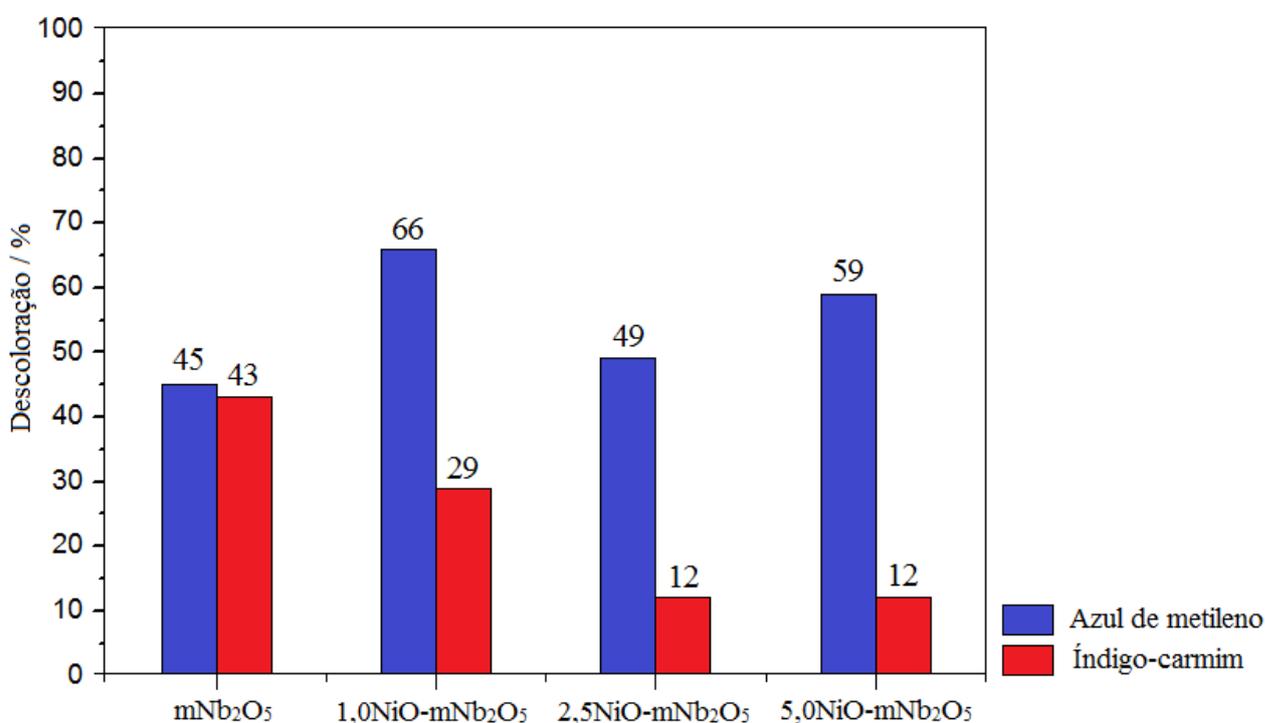
4.7.2. Testes do tipo Fenton e Foto-Fenton

Os materiais também foram testados em outros tipos de processos de oxidação avançados como as reações do tipo Fenton e foto-Fenton, para ambos os corantes.

Como a eficiência de reações desse tipo não depende, necessariamente, da adsorção do composto orgânico ao catalisador, os testes para o azul de metileno foram realizados com uma solução bastante concentrada para que os efeitos de adsorção fossem desprezados em análises de absorção no UV-Vis.

Os resultados são apresentados normalizados nas Figuras 4-20 e 4-21 para que possam ser feitas comparações. A Tabela 4-3 mostra a concentração final de cada corante na solução decorridas 3 horas de reação.

Figura 4-20. Resultado normalizado da descoloração das soluções de corantes azul de metileno (300 ppm) e índigo-carmim (40 ppm) após 3 h de reações do tipo Fenton, em pH 5.

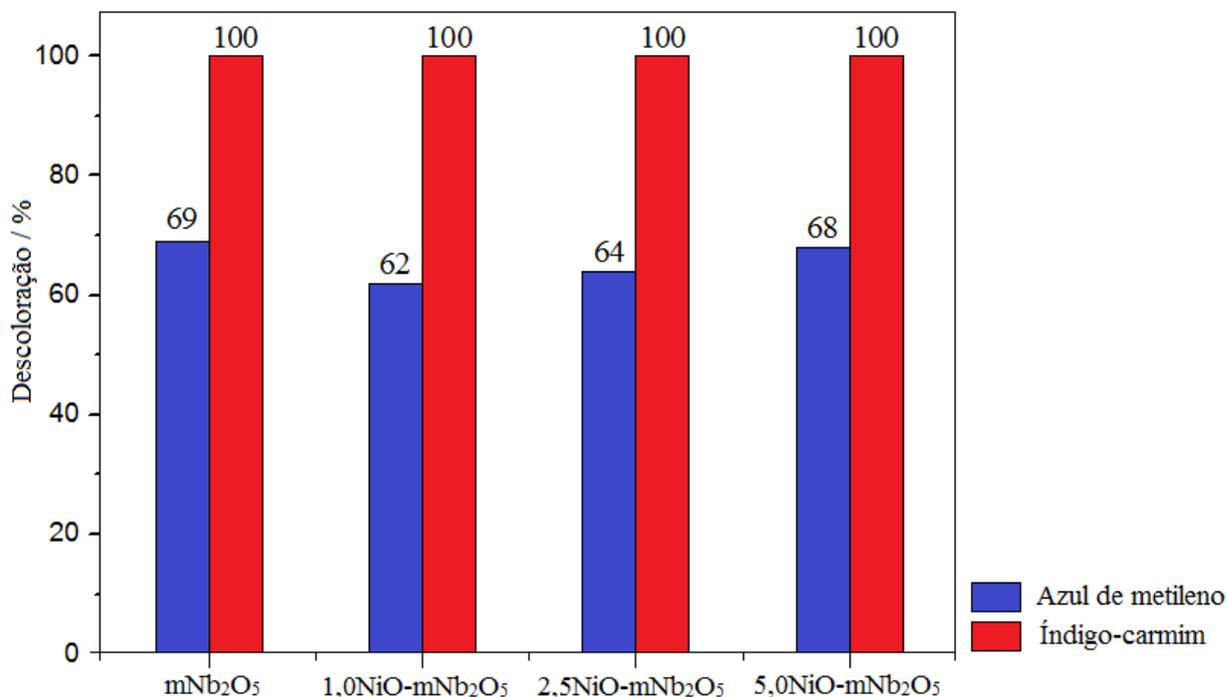


As reações do tipo Fenton mostraram descoloração do azul de metileno entre 45 e 66%. A adição de H₂O₂ pode ter alterado a constante dielétrica da solução, alterando assim a partição e liberando algumas espécies já adsorvidas para solução.⁹⁵

Já as reações com o índigo-carmim foram menos eficientes, com uma maior atividade para o mNb₂O₅. A adição de níquel mostrou uma diminuição gradativa na atividade dos catalisadores.

No que se refere aos testes do tipo foto-Fenton o resultado foi praticamente o mesmo para todos os materiais, nos diferentes corantes (Figura 4-21). Foi feito um branco sem catalisador, ou seja, apenas a reação de oxidação pela fotólise do H₂O₂ (Equação 5, p. 14), e o resultado não foi o mesmo, sendo que a reação ocorreu mais lentamente. Assim, é possível concluir que os resultados obtidos são, de fato, devido aos catalisadores.

Figura 4-21. Resultado normalizado da descoloração das soluções dos corantes azul de metileno (300 ppm) e índigo-carmim (40 ppm) após 3 h de reações do tipo foto-Fenton, em pH 5.



Todos os materiais se mostraram muito eficientes na realização da reação do tipo foto-Fenton, porém a adição de níquel à estrutura não parece interferir nesse tipo de mecanismo. Apesar do Ni²⁺ ser um íon mais fácil de ser reduzido que o Nb⁵⁺, a quantidade desse íon na estrutura dos materiais é muito pequena para que os mecanismos da reação do tipo foto-Fenton entre os catalisadores fossem muito diferentes entre si. Além disso, as reações são muito rápidas, o que dificulta a observação dos diferentes desempenhos, caso eles existam.

As diferenças nas porcentagens de descoloração são devido às diferentes concentrações iniciais entre os corantes e, mesmo na solução concentrada de azul de metileno, o desempenho dos catalisadores foi alto. A descoloração da solução 40 ppm de índigo-carmim foi completa (100%) para todos os catalisadores estudados.

Além disso, as reações de foto-Fenton ocorreram muito rapidamente, levando cerca de 50 minutos para chegar ao equilíbrio para a solução de azul de metileno 300 ppm e 20 minutos para descolorir completamente a solução 40 ppm do corante índigo-carmim.

Tabela 4-3. Concentração final das soluções de AM – azul de metileno (300 ppm) e IC – índigo-carmim (40 ppm), descontada a adsorção, em 3 h de reações do tipo Fenton e foto-Fenton, em pH 5.

Catalisador	Concentração final (ppm)*			
	Fenton		Foto-Fenton	
	AM	IC	AM	IC
mNb ₂ O ₅	140	23	66	0
1,0NiO-mNb ₂ O ₅	63	28	73	0
2,5NiO-mNb ₂ O ₅	113	35	61	0
5,0NiO-mNb ₂ O ₅	74	35	47	0

*Os cálculos foram feitos com base em uma curva padrão de absorvância *versus* concentração de corante.

4.8. Estudos cinéticos da fotocatalise

4.8.1. *Velocidade da reação*

As velocidades e tempos de meia vida das reações fotocatalíticas para a solução 40 ppm do corante índigo-carmim foram calculadas segundo as Equações 15 e 16 (p.17) e os valores obtidos estão resumidos na Tabela 4-4.

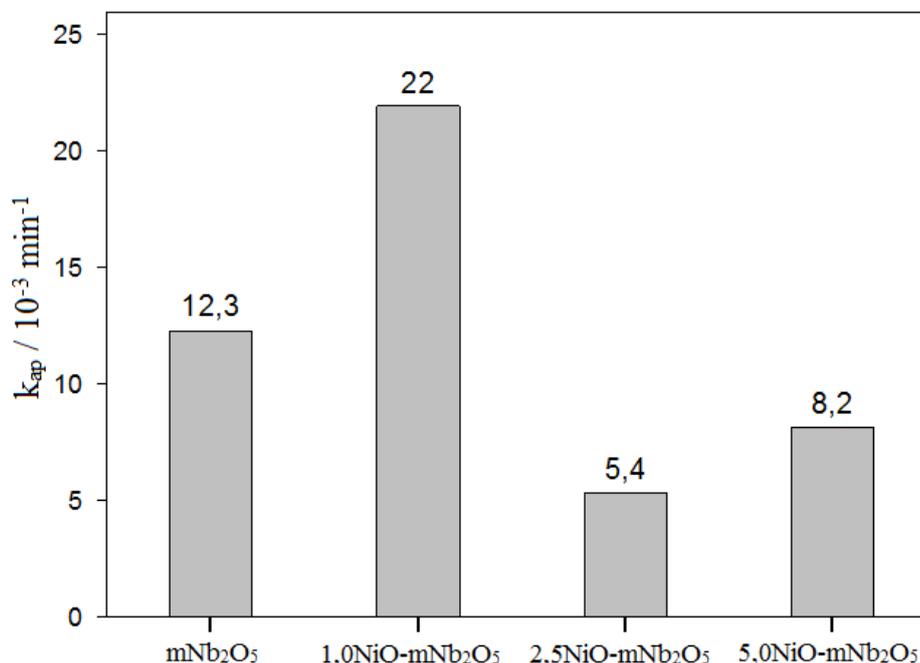
Tabela 4-4. Resultados cinéticos de pseudo-primeira ordem para as reações de fotocatalise das soluções de 40 ppm de índigo-carmim.

Catalisador	Descoloração (%)	k_{ap} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
mNb ₂ O ₅	100	0,0123 ± 0,0009	56,4
1,0NiO-mNb ₂ O ₅	100	0,022 ± 0,005	31,2
2,5NiO-mNb ₂ O ₅	100	0,0054 ± 0,0006	128,4
5,0NiO-mNb ₂ O ₅	100	0,0082 ± 0,0008	84,5

No caso do corante índigo-carmim não há efeito de adsorção a se considerar. A cinética de descoloração foi estudada durante três horas de reação fotocatalítica. Como pode ser visto na Tabela 4-4 e Figura 4-22, o material contendo 1,0% em mol de níquel (1,0NiO-mNb₂O₅) foi o mais eficiente em termos de velocidade de descoloração.

Isso pode ser explicado pelo fato do NiO ser um semicondutor do tipo p e sua junção com o Nb₂O₅, um semicondutor do tipo n, levar à formação de uma junção p-n, criando um campo elétrico interno, o que tem como consequência uma menor taxa de recombinação dos portadores de carga, como foi esquematizado na Figura 2-6 (p. 21). Isso leva ao aumento da velocidade e da eficiência da reação fotocatalítica.

Figura 4-22. Constantes de velocidade aparente para as reações de fotocatalise da oxidação do índigo-carmim (40 ppm) para os diferentes materiais, em pH 5.



O NiO é um óxido adequado para a modificação dos óxidos de nióbio devido à apropriada energia da sua banda de valência, alta mobilidade de lacunas por suas características de semicondutores do tipo p e mecanismo fotocatalítico similar ao Nb_2O_5 .^{27,78} Porém a quantidade adequada do óxido depositado sobre o catalisador é um fator chave na separação eficiente de cargas.²⁸

Ainda olhando a Tabela 4-4 percebemos que o aumento na quantidade de níquel no material não contribuiu para o aumento na velocidade da reação. Isso pode ser devido à perda na área superficial dos materiais (Tabela 4-1, p. 30) e obstrução dos mesoporos. Porém comparando os materiais $2,5\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $5,0\text{NiO}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$, cujas áreas superficiais são bem próximas, o aumento na quantidade de níquel aumentou em cerca de 60% a velocidade da fotocatalise e o tempo de meia vida caiu 44 minutos para a concentração de corante utilizada.

Já para o corante azul de metileno em solução de 40 ppm não foi possível calcular a k_{ap} pois não foi observada mudança na coloração durante a fotocatalise (Figura 4-12, p. 41), já que na fase inicial os materiais adsorveram praticamente todo o material e não foram feitas análises quantitativas de ESI-MS.

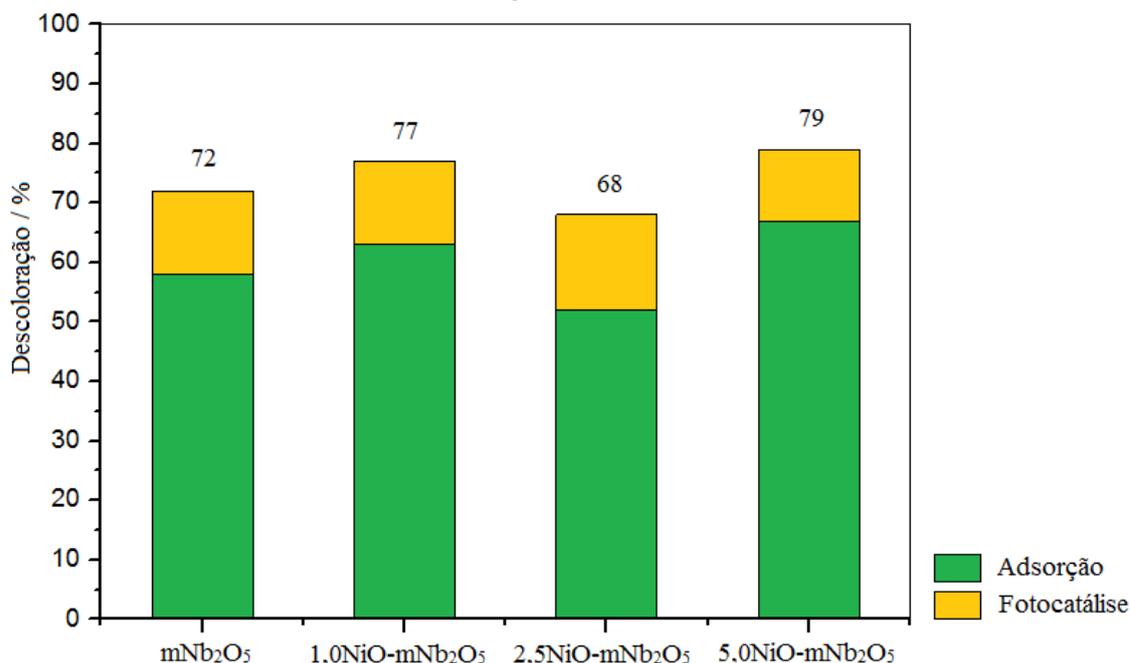
4.8.2. *Ativação do catalisador por fotossensibilização*

O mecanismo de fotossensibilização ocorre na presença de luz visível quando a molécula orgânica é capaz de absorver nessa região. Ambos os compostos testados são corantes, portanto absorvem luz visível, mais especificamente na região do azul (664 e 615 nm). A mudança na fonte de excitação nos mostra se a ativação do catalisador ocorre por esse mecanismo e se o composto deve estar fortemente adsorvido ao material para ativá-lo.

Os testes realizados em pH 5 mostram que o corante que não se adsorve ao material, o aniônico índigo-carmim, não apresenta degradação significativa na presença de luz visível, já o corante catiônico azul de metileno mostrou uma tendência de descoloração com a irradiação dessa fonte de luz.

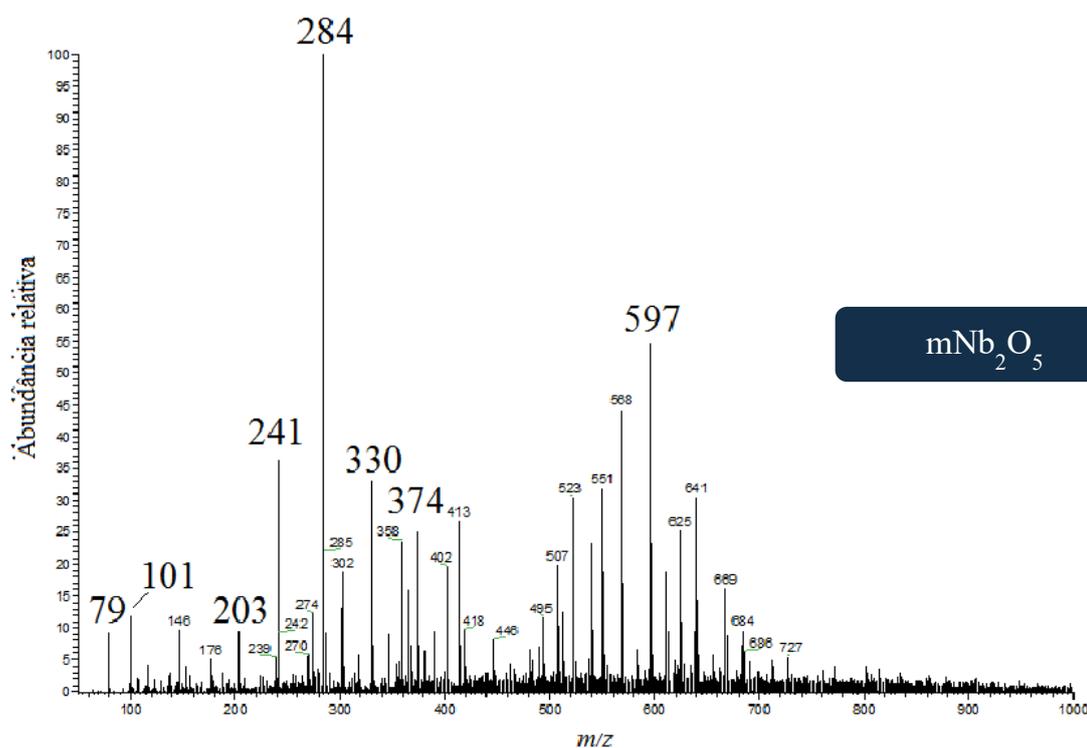
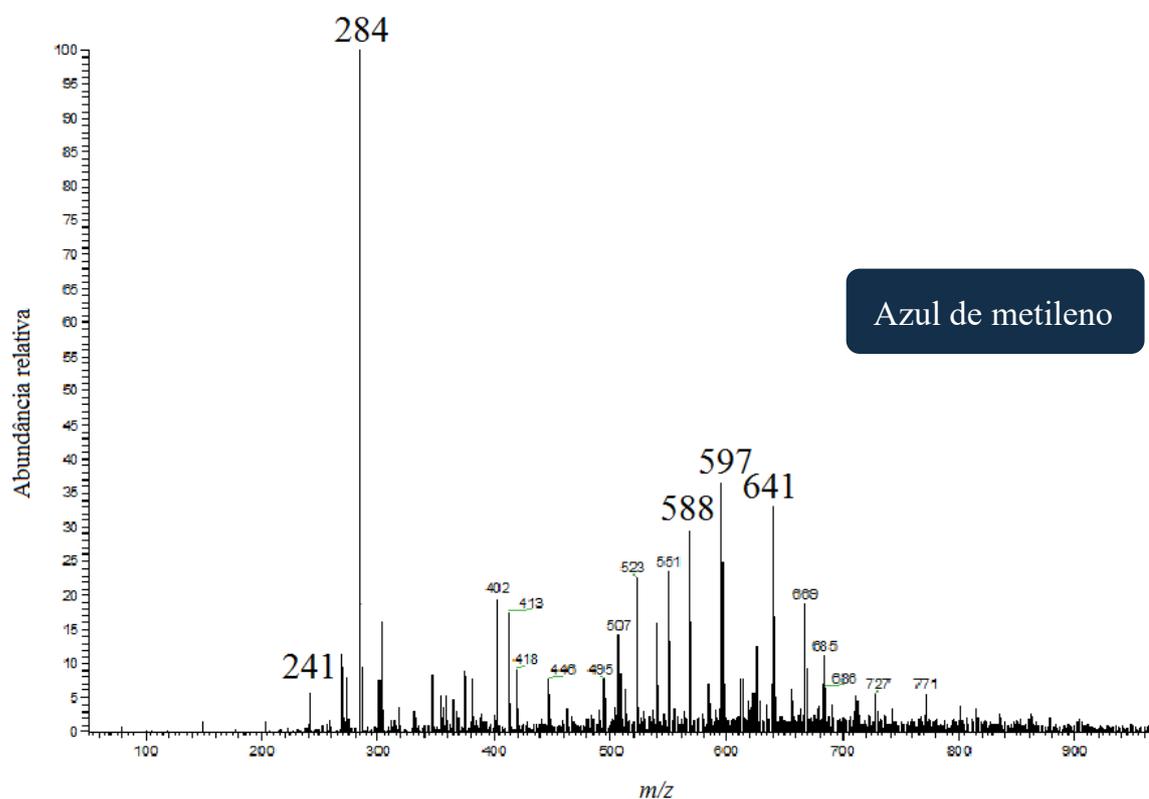
Os resultados para o azul de metileno são mostrados na Figura 4-23. Para confirmar a fotocatalise do azul de metileno foram feitas análises de ESI-MS e os resultados são mostrados na Figura 4-24.

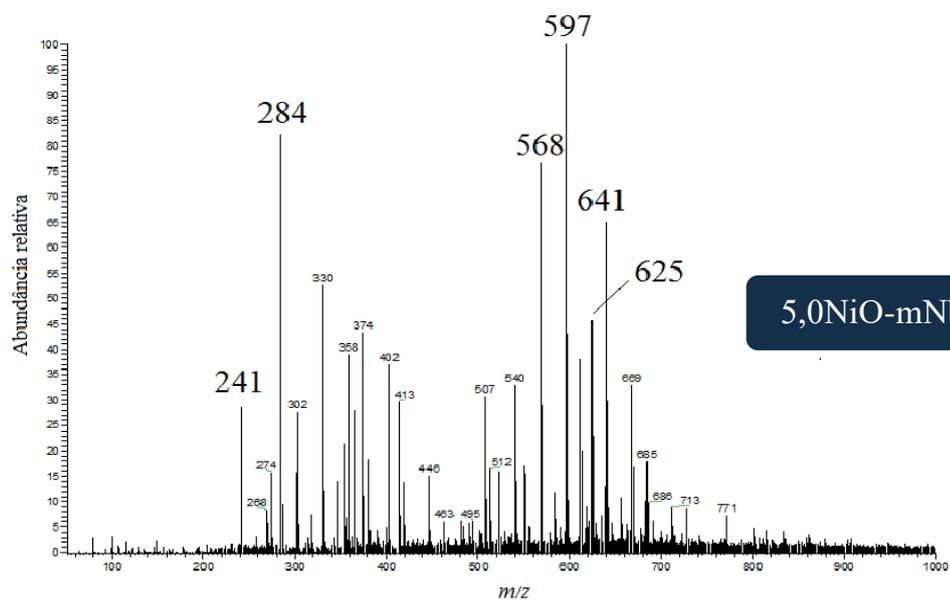
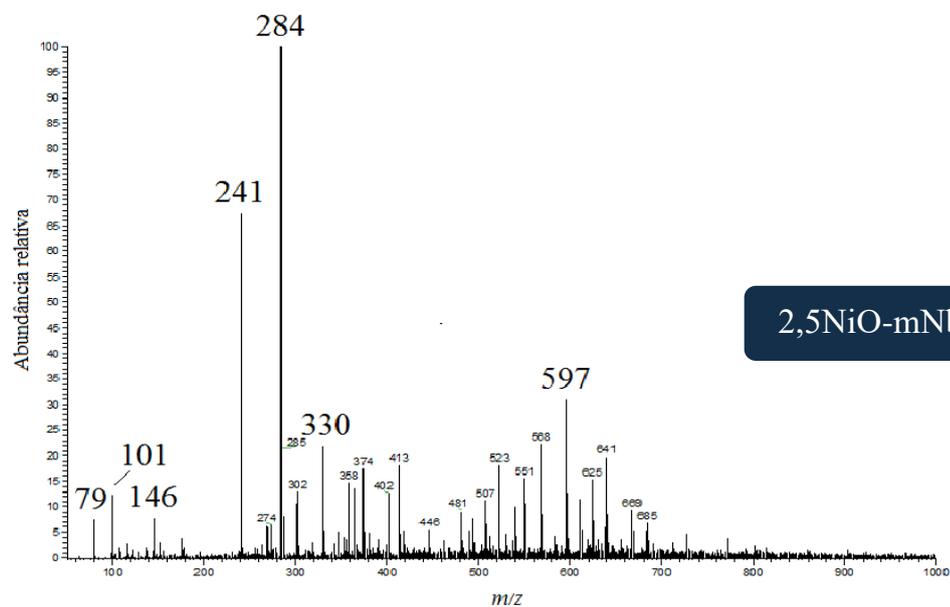
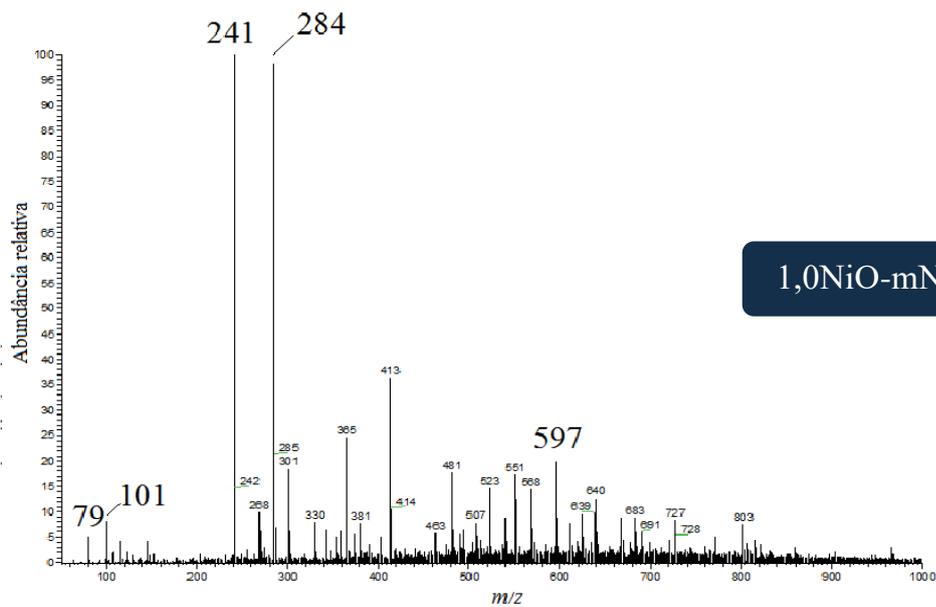
Figura 4-23. Descoloração da solução 40 ppm do corante azul de metileno, em pH 5, sob irradiação de luz visível.



Após atingido o equilíbrio de adsorção (2 h, como já mostrado) os corantes continuaram a ser descoloridos. Isso pode ser um indício de que os catalisadores estão sendo ativados pelo mecanismo de fotossensibilização, uma vez que os materiais não são excitados por luz visível ($E_g > E_{vis}$). No caso deste tipo de ativação do catalisador, os resultados sugerem que a área superficial do material e o transporte de cargas são fatores chave.

Figura 4-24. Espectro de massas da solução 40 ppm do corante azul de metileno puro e dos produtos obtidos após adsorção (2 h) seguida de fotocatalise (3 h), em pH 5, sob irradiação de luz visível.





Os sinais em m/z 241 e 597 já estão presentes no azul de metileno puro, por possíveis oxidações do corante pelo oxigênio do ar, porém a intensidade relativa dos sinais após a fotocatalise sob irradiação de luz visível aumenta consideravelmente, comparando com o sinal de em m/z 284, característico do azul de metileno. Isso sugere que o mecanismo de fotossensibilização ativa de fato os materiais, porém a grande intensidade do sinal típico do corante mostra que a reação fotocatalítica deve ocorrer em velocidade bem inferior por esse mecanismo quando comparado com a ativação direta do catalisador.

Como dito, a adsorção do composto orgânico ao material parece ser um fator chave, uma vez que o corante aniônico índigo-carmim não apresentou descoloração durante os estudos sob irradiação de luz visível, já o catiônico azul de metileno apresentou até 80% de descoloração da solução inicial, com o material 5,0NiO-mNb₂O₅.

Pelos resultados de ESI-MS vemos que todos os materiais, com exceção do 5,0NiO-mNb₂O₅, foram capazes de fragmentar o corante a compostos com baixos valores de m/z , confirmando a degradação do azul de metileno e não só sua adsorção. Para o catalisador 5,0NiO-mNb₂O₅, o aumento da intensidade relativa dos sinais em altos valores de m/z indica aumento quantidade de produtos hidroxilados do azul de metileno, também evidenciando a oxidação do corante.

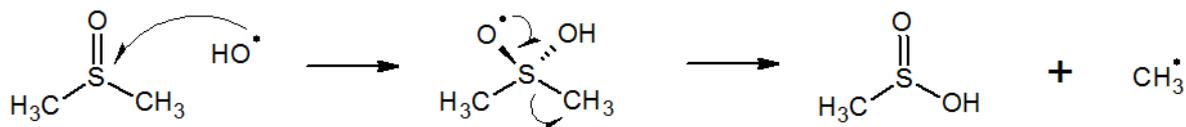
Ainda, esses produtos hidroxilados para o catalisador com maior quantidade de níquel reforçam a teoria do aumento da importância do mecanismo indireto com o aumento na concentração de Ni.

4.8.3. Estudo do mecanismo de fotocatalise (clássico x não clássico)

O mecanismo principal apresentado nas fotocatalises com materiais de nióbio ainda não é muito conhecido e estudado. Alguns autores afirmam que o mecanismo principal de decomposição ocorre diretamente na superfície do material, conduzida pelos próprios portadores carga do semicondutor, em um mecanismo que é chamado de não clássico.⁹⁵ Por outro lado, existem autores que afirmam a importância dos radicais OH• formados pelo mecanismo clássico (indireto) e que são os responsáveis pela degradação das substâncias orgânicas.^{51,96}

A adição de DMSO (dimetilssulfóxido), um conhecido sequestrador de radicais hidroxila,^{95,97,98} pode influenciar no mecanismo clássico de degradação e diminuir ou até acabar com a atividade do catalisador, caso esse seja o mecanismo predominante. Uma proposta de mecanismo para o sequestro dos radicais pelo DMSO pode ser vista na Figura 4-25.

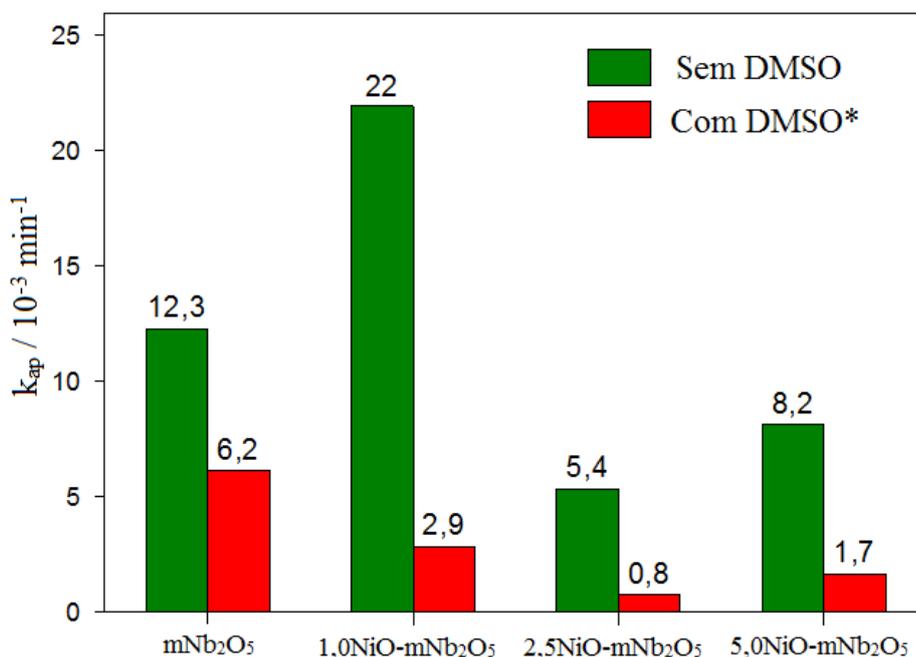
Figura 4-25. Proposta de mecanismo para a reação entre o DMSO e os radicais hidroxila.



Foi feito um branco com uma solução de índigo-carmim 40 ppm em presença de DMSO e constatou-se que este composto é capaz, sozinho, de descolorir a solução, provavelmente por redução do corante. O tempo de meia vida para a reação que ocorre no branco foi de 95 minutos, com uma constante de velocidade aparente de $k_{ap} = 0,0073 \pm 0,0004 \text{ min}^{-1}$.

Para um estudo mais exato da influência do DMSO, os resultados obtidos foram descontados do branco. Os valores das constantes de velocidade aparente para as reações com e sem o sequestrador de radicais estão comparados no Figura 4-26.

Figura 4-26. Valores das constantes de velocidade aparente (k_{ap}) para a descoloração de uma solução 40 ppm do corante índigo-carmim, em pH_{inicial} 5, sem e com a adição do sequestrador de radicais DMSO.



* Os valores de k_{ap} no gráfico foram calculados após ser descontado o branco.

Pelos resultados obtidos é possível notar que a adição de DMSO reduziu muito a atividade fotocatalítica dos materiais na descoloração do índigo-carmim. Assim, é possível se ter um primeiro indício de que os catalisadores operam, principalmente, via mecanismo clássico (indireto). Como não é necessária a forte adsorção do composto orgânico ao catalisador para que ocorra a fotodegradação, não é necessário um ajuste de pH para que os compostos a serem degradados adsorvam-se na superfície dos materiais. Uma vantagem disso

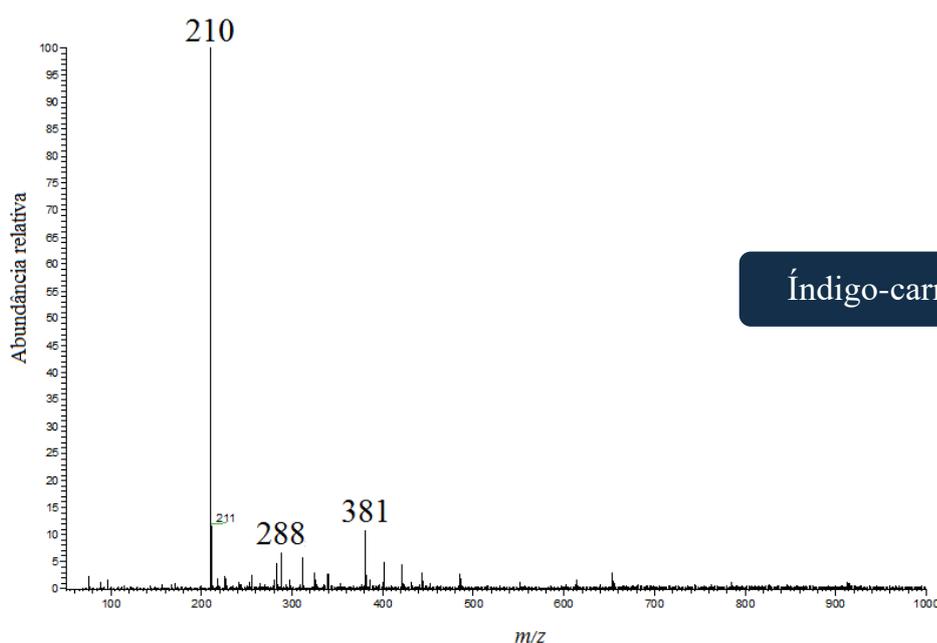
é que os compostos não bloqueiam os sítios ativos do catalisador, o que seria interessante em caso de reuso dos materiais.

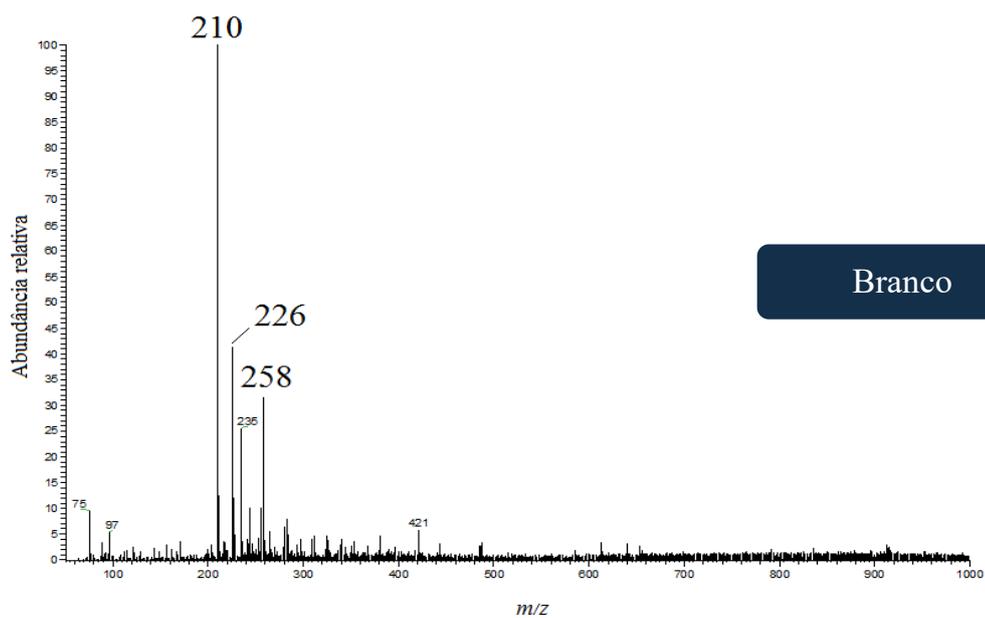
A adição de DMSO à solução, contudo, aumenta a descoloração do corante em relação às reações sem o sequestrador. Isso pode ser devido às ações combinadas dos fotocatalisadores e do redutor DMSO e ocorre para quase todos os materiais, exceto para o $1,0\text{NiO-mNb}_2\text{O}_5$, provavelmente porque sua atividade fotocatalítica já é bastante alta.

A redução da velocidade da fotocatalise em cerca de 80% nos materiais contendo níquel, enquanto no material puro foi de apenas 49%, ajuda a reforçar a hipótese de que a modificação com níquel favorece o mecanismo indireto.

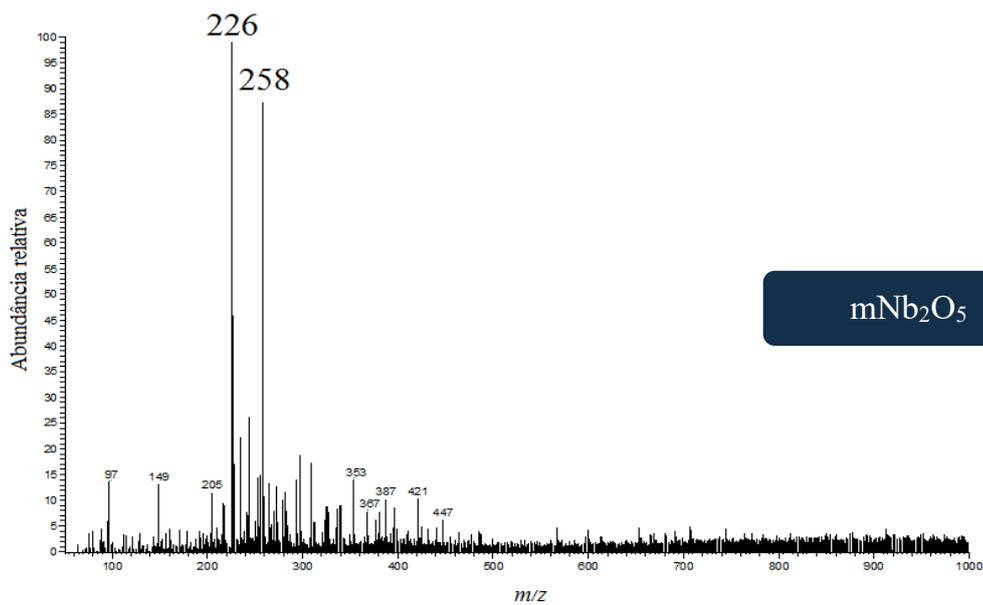
Alguns produtos observados nas análises de ESI-MS para as reações com DMSO (Figura 4-27) mostraram-se diferentes daqueles encontrados na fotocatalise sem esse redutor. Esses sinais são aumentados quando os catalisadores estão presentes, o que indica que a descoloração vista nas soluções após 3 h de reação deve-se, principalmente, à redução pelo DMSO, que parece ter sido potencializada pelos catalisadores. Os sinais principais em m/z 226 e 258 aumentaram de intensidade conforme o sinal em m/z 210, típico do índigo-carmim, diminuiu.

Figura 4-27. Espectro de massas da solução 40 ppm do corante índigo-carmim puro e dos produtos obtidos após adsorção (2 h) seguida de fotocatalise (3 h), em pH 5, com adição de DMSO na ausência e presença dos materiais.

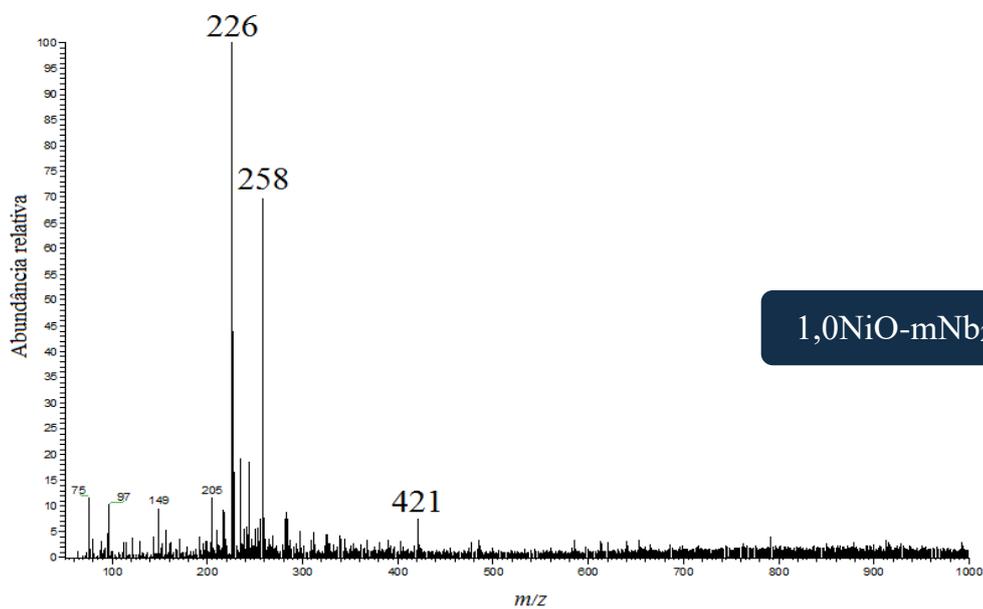




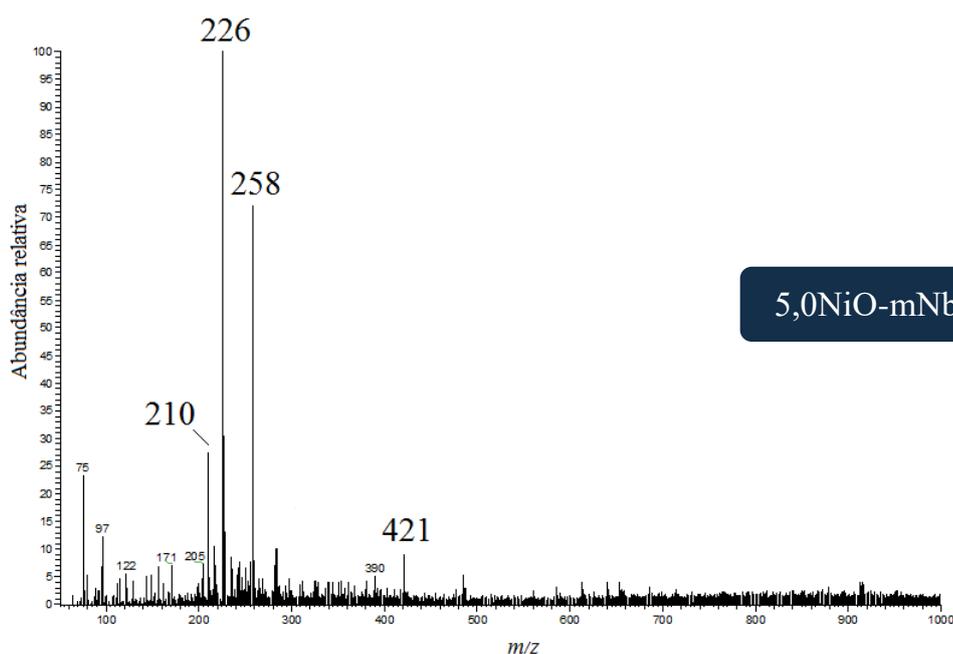
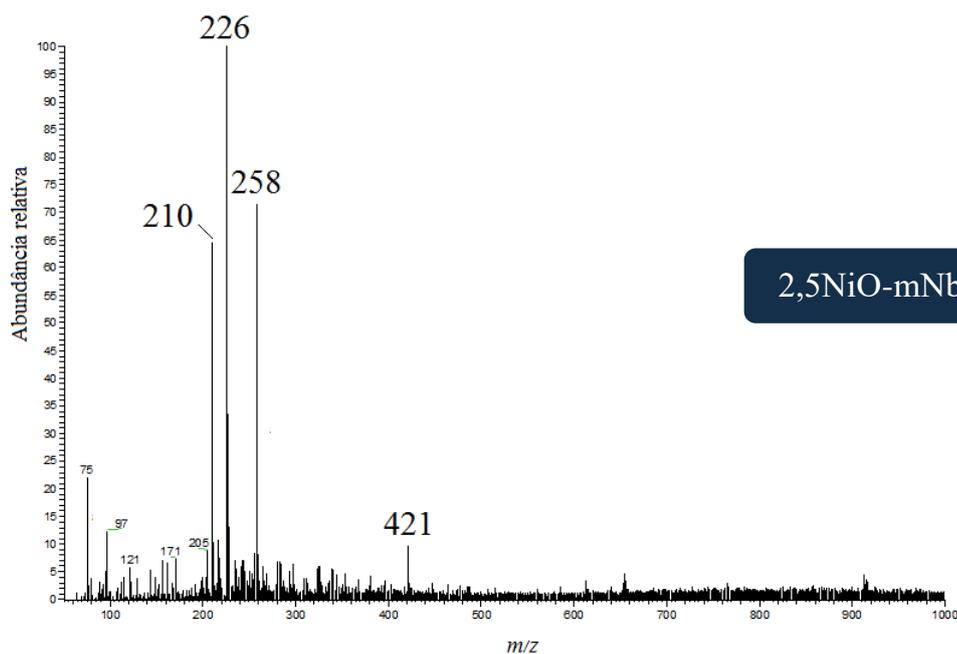
Branco



mNb₂O₅



1,0NiO-mNb₂O₅



Mesmo que esses sinais estejam presentes no branco, a adição dos catalisadores aumentou muito sua abundância relativa na solução, mostrando que houve atividade fotocatalítica e não só a ação do DMSO. A oxidação do DMSO leva a uma leve redução do pH, porém não é o suficiente para modificar significativamente a carga superficial dos materiais.

Os catalisadores mNb₂O₅ e 1,0NiO-mNb₂O₅, que possuem as maiores constantes de velocidade, são capazes de descolorir quase completamente o corante após 3 h de reação, enquanto os outros dois materiais, 2,5NiO-mNb₂O₅ e 5,0NiO-mNb₂O₅, precisariam de um tempo maior de reação para a completa descoloração.

Quanto à redução da velocidade da reação fotocatalítica, os materiais com níquel foram os mais afetados, mas a tendência entre eles continuou sendo a mesma da fotocatalise sem DMSO, onde o material 1,0NiO-mNb₂O₅ apresentou maior constante de velocidade, provavelmente pela maior área superficial e maior capacidade de adsorção das moléculas que originariam os radicais, seguido do material 5,0NiO-mNb₂O₅, que possui um transporte de cargas mais eficiente que o material 2,5NiO-mNb₂O₅, já que os dois possuem áreas superficiais parecidas.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Perspectivas

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A modificação química com 1% de níquel mostrou-se bastante eficiente quando comparamos com o material puro, pois quase não afetou a área superficial e aumentou a eficiência na transferência de cargas, o que refletiu diretamente no aumento da atividade fotocatalítica.

No caso do azul de metileno, vemos que todos os materiais são muito eficientes em adsorver o corante, chegando a adsorções de cerca de 63 mg de corante a cada 1 g de catalisador. Na degradação, o material 1,0NiO-mNb₂O₅ aparentemente foi o mais eficiente, em pH 5, conforme indicado nos resultados de ESI, sugerindo a oxidação de quase todo o azul de metileno (pequeno sinal em m/z 284, relativo ao íon molecular).

A atividade fotocatalítica do material contendo 1% de Ni praticamente dobrou em relação ao material puro na descoloração do índigo-carmim, em pH 5. Os testes fotocatalíticos mostraram que os materiais são capazes de descolorir completamente uma solução de 40 ppm de índigo-carmim, uma concentração típica de corantes de efluentes. Isso entra em acordo com a legislação vigente que exige máximo de 5 ppm de corante orgânico para o padrão de potabilidade e máximo de 75 ppm para o padrão de águas classe 2 (CONAMA, nº20 de 1986). Além disso, o tempo necessário para que isso ocorra usando o material contendo 1% em Ni é de, aproximadamente, 1 hora, um tempo bastante curto para reações fotocatalíticas.

No caso de fotocatalises realizadas por fotossensibilização, a maior quantidade de níquel parece ajudar na eficiência do processo, por promover um melhor transporte de cargas. Porém a área superficial também é um fator chave e deve ser levado em consideração. Assim, os materiais 1,0NiO-mNb₂O₅ (com maior área superficial) e 5,0NiO-mNb₂O₅ (com melhor transporte de cargas) parecem ter sido os mais eficientes.

Um ponto interessante na ativação por fotossensibilização é a possibilidade de utilização de luz solar como fonte de luz visível. Sabe-se que o custo operacional é mais baixo, já que a energia consumida por lâmpadas UV pode chegar a 70% do valor do valor operacional do processo, segundo o Portal Energia. Porém é necessário se levar em conta o tempo de reação, que será bem maior quando comparado a fontes de excitação capazes de ativar diretamente os catalisadores. Além disso, o uso da energia solar como fonte de luz visível pode estender ainda mais o tempo da fotocatalise, já que as reações possuem menor rendimento e há pouco controle sobre a irradiação do processo devido às condições climáticas (estações do ano, condições meteorológicas, localização da região, entre outros).

A modificação dos óxidos de nióbio com níquel parece favorecer o mecanismo indireto de fotocatalise, caracterizado pela formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Assim, compostos capazes de sequestrar esses radicais irão interferir nas reações, quando presentes no meio, reduzindo até 80% da velocidade das reações fotocatalíticas. A compreensão desse mecanismo pode ajudar na modificação mais efetiva dos fotocatalisadores, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais eficientes e condições reacionais mais favoráveis, aumentando o rendimento do processo.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nowak, I. & Ziolek, M. Niobium compounds: preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **99**, 3603–3624 (1999).
2. Brayner, R. & Bozon-Verduraz, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1457–1466 (2003).
3. Grill, R. & Gnadenberger, A. Niobium as mint metal: production, properties, processing. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **24**, 275–282 (2006).
4. Alves, A. R. & Coutinho, A. dos R. The evolution of the niobium production in Brazil. *Mater. Res.* **18**, 106–112 (2015).
5. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sumário Mineral 2015. **35**, (2015).
6. Ober, J. A. Mineral Commodity Summaries 2016. *U.S. Geological Survey* 205 (2016).
7. Liu, B. *et al.* Pt nanoparticles anchored on Nb₂O₅ and carbon fibers as an enhanced performance catalyst for methanol oxidation. *J. Alloys Compd.* **682**, 584–589 (2016).
8. Ziolek, M. Niobium-containing catalysts - the state of the art. *Catal. Today* **78**, 47–64 (2003).
9. Gagliardi, M. M. Photocatalysts: Technologies and Global Market. *BCC Res. Rep.* (2015).
10. Palmisano, G., Augugliaro, V., Pagliaro, M. & Palmisano, L. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *R. Soc. Chem.* 3425–3437 (2007). doi:10.1039/b700395c
11. Lebeau, B., Galarneau, A. & Linden, M. Introduction for 20 years of research on ordered mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3661–2 (2013).
12. Andrade, M. L. A. de, Cunha, L. M. S., Gandra, G. T. & Ribeiro, C. C. Nióbio: O Brasil no topo. *Rev. Mineração e Metal. Rio Janeiro* 1–8 (2000).
13. Gupta, C. K. & Suri, A. K. *Extractive Metallurgy of Niobium*. (CRC Press, Inc, 1993).
14. Niocorp Superalloy Materials. Available at: <http://niocorp.com/index.php/about-niobium>. (Accessed: 11th April 2016)

15. Lopes, O. F.; de Mendonça, V. R.; Silva, F. B. F.; Pariz, E. C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Quim. Nova* **38**, 106–117 (2015).
16. Tanabe, K. Catalytic applications of niobium compounds. *Niobium Sci. Technol.* **78**, 269–290 (2001).
17. Ushikubo, T., Iizuka, T., Hattori, H. & Tanabe, K. Preparation of highly acidic hydrated niobium oxide. *Catal. Today* **16**, 291–295 (1993).
18. Oliveira, L.C.A., Gonçalves, M., Guerreiro, M.C., Ramalho, T.C., Fabris, J.D., Pereira, M.C., Sapag, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Appl. Catal. A Gen.* **316**, 117–124 (2007).
19. Gogate, P. R. & Pandit, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **8**, 501–551 (2004).
20. Andreozzi, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **53**, 51–59 (1999).
21. Brites, F. F., Santana, V. S. & Fernandes-Machado, N. R. C. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: photocatalytic degradation of textile dye. *Top. Catal.* **54**, 264–269 (2011).
22. Ibrahim, R. K., Hayyan, M., AlSaadi, M. A., Hayyan, A. & Ibrahim, S. Environmental application of nanotechnology: air, soil and water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 13754–13788 (2016).
23. Reife, A. & Freeman, H. S. *Environmental chemistry of dyes and pigments*. (John Wiley & Sons, 1996).
24. Silva, M. K., Marques, R. G., Machado, N. R. C. F. & Santos, O. A. A. Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries. *Brazilian J. Chem. Eng.* **19**, 359–363 (2002).
25. Gaurina-Medjimurec, N. *Handbook of Research on Advancements in Environmental Engineering: Advances in Environmental Engineering and Green Technologies*. (IGI Global, 2015). doi:10.17794/rgn.2015.2.11

26. Patterson, J. W. *Industrial wastewater treatment technology*. (Butterworth Publishers, Stoneham, MA, 1985).
27. Hashemzadeh, F., Gaffarinejad, A. & Rahimi, R. Porous p-NiO/n-Nb₂O₅ nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr(VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* **286**, 64–74 (2015).
28. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* **44**, 2997–3027 (2010).
29. Li, B. & Cao, H. ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *J. Mater. Chem.* 3346–3349 (2011). doi:10.1039/c0jm03253k
30. Beltrame, T. F., Lhamby, A. R. & Beltrame, A. Wastewater, solid waste and environmental education: a discussion about the subject. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* **20**, 351–362 (2016).
31. Zollinger, H. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. (John Wiley & Sons, 2003).
32. Chen, C., Li, X., Ma, W., Zhao, J. & Serpone, N. Effect of transition metal ions on the TiO₂-assisted photodegradation of dyes under visible irradiation: a probe for the interfacial electron transfer process and reaction mechanism. *J. Phys. Chem. B* **106**, 318–324 (2002).
33. Gandhi, J., Dangi, R. & Bhardwaj, S. Nb₂O₅ used as photocatalyst for degradation of methylene blue using solar energy. *Rasayan J. Chem* **1**, 567–571 (2008).
34. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* **77**, 247–255 (2001).
35. Papić, S., Koprivanac, N., Božić, A. L. & Meteš, A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al (III) coagulation/carbon adsorption process. *Dye. Pigment.* **62**, 291–298 (2004).
36. Forgacs, E., Cserhati, T. & Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* **30**, 953–971 (2004).

37. Waring, D. R. & Hallas, G. *The chemistry and application of dyes*. (Springer Science & Business Media, 2013).
38. Baughman, G. L. & Perenich, T. A. Fate of dyes in aquatic systems: I. Solubility and partitioning of some hydrophobic dyes and related compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* **7**, 183–199 (1988).
39. Weber, E. J. & Lee Wolfe, N. Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. Chem.* **6**, 911–919 (1987).
40. Shigehara, K., Matsunaga, H. & Tsuchida, E. Synthesis and properties of polymeric azine and thiazine dyes. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **16**, 1853–1863 (1978).
41. Havelcová, M., Kubát, P. & Němcová, I. Photophysical properties of thiazine dyes in aqueous solution and in micelles. *Dye. Pigment.* **44**, 49–54 (1999).
42. Li, X., Liu, G. & Zhao, J. Two competitive primary processes in the photodegradation of cationic triarylmethane dyes under visible irradiation in TiO₂ dispersions. *New J. Chem.* **23**, 1193–1196 (1999).
43. Collentro, W. V. *Pharmaceutical water: system design, operation, and validation*. (CRC Press, 2016).
44. Castro, D. C. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous Nb₂O₅ and its application for photocatalytic degradation of the herbicide methylviologen. *J. Braz. Chem. Soc.* **27**, 303–313 (2016).
45. Kommineni, S. *et al.* in *Treatment Technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water: air stripping, Advanced Oxidation Process, Granular Activated carbon, Synthetic resin sorbents* **2**, 109–208 (2000).
46. Macedo, L. C., Pauli, E. D. & Manechini, B. P. Remediação de águas residuais por fotocatalise heterogênea : estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. *Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas* **27**, 11–21 (2006).
47. Liu, G.; Li, X.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. Photooxidation pathway of sulforrhodamine – B. Dependence on the absorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation. *Environmental Science Technol.* **34**, 3982–3990 (2000).
48. Linsebigler, A. L. *et al.* Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and

- selected results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
49. Schneider, J. *et al.* Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **114**, 9919–9986 (2014).
 50. Hoffmann, M. R., Martin, S., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
 51. Lopes, O. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: a mechanistic study. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 800–808 (2014).
 52. Furukawa, S., Shishido, T., Teramura, K. & Tanaka, T. Reaction mechanism of selective photooxidation of amines over niobium oxide - visible-light-induced electron transfer between adsorbed amine and Nb₂O₅. *J. Phys. Chem. C* **117**, 442–450 (2013).
 53. Almquist, C. B. & Biswas, P. A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. *Chem. Eng. Sci.* **56**, 3421–3430 (2001).
 54. Parlett, C. M. A., Wilson, K. & Lee, A. F. Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3876–3893 (2013).
 55. Smits, R. H. H. *et al.* A low-energy ion scattering (LEIS) study of the influence of the vanadium concentration on the activity of vanadium-niobium oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *J. Catal.* **157**, (1995).
 56. Izumi, Y. Recent advances (2012 – 2015) in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels using solar energy: feasibility for a new energy. (2015).
 57. Shishido, T. *et al.* Mechanism of photooxidation of alcohol over Nb₂O₅. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18713–18718 (2009).
 58. Furukawa, S., Ohno, Y., Shishido, T., Teramura, K. & Tanaka, T. Selective amine oxidation using Nb₂O₅ photocatalyst and O₂. *ACS Catal.* **1**, 1150–1153 (2011).
 59. Shishido, T. *et al.* Reaction mechanism of selective photooxidation of hydrocarbons over Nb₂O₅. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19320–19327 (2011).
 60. Perego, C. & Millini, R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3956–76 (2013).
 61. Visakh, P. M. & Hajipour, A. *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero-to Three-*

- Dimensional Materials and Their Composites*. (John Wiley & Sons, 2016).
62. Chen, X. *et al.* Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8500–8506 (2007).
 63. Kärger, J. & Valiullin, R. Mass transfer in mesoporous materials: the benefit of microscopic diffusion measurement. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4172 (2013).
 64. Dincer, I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. **4**, 157–175 (2000).
 65. Olivo, A. *et al.* CO₂ photoreduction with water: Catalyst and process investigation. *J. CO₂ Util.* **12**, 86–94 (2015).
 66. Ola, O., Maroto-valer, M. M. & Mackintosh, S. Turning CO₂ into valuable chemicals. *Energy Procedia* **37**, 6704–6709 (2013).
 67. Daskalaki, V.M., Antoniadou, M., Puma, G.L., Kondarides, D.I., Lianos, P. Solar light-responsive Pt/CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater. *Environmental Sci. Tech Nol.* **44**, 7200–7205 (2010).
 68. Luo, S., Xiao, Y., Yang, L., Liu, C. & Su, F. Simultaneous detoxification of hexavalent chromium and acid orange 7 by a novel Au/TiO₂ heterojunction composite nanotube arrays. *Sep. Purif. Technol.* **79**, 85–91 (2011).
 69. Yang, P. D., Zhao, D. Y., Margolese, D. I., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* **396**, 6–9 (1998).
 70. Paiva Júnior, J. B. de. Um estudo das propriedades superficiais de MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ mediante a reação de decomposição do isopropanol. (USP, 2006).
 71. Yang, L. & Miklavcic, S. J. Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media. *J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis.* **22**, 1866–1873 (2005).
 72. PIKE Technologies. Diffuse reflectance – theory and applications. *Application Note* (2011).
 73. Jehng, J.-M. & Wachs, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. *Chem. Mater.* **3**, 100–107 (1991).

74. Nowak, I. & Jaroniec, M. 'Hard' vs. 'soft' templating synthesis of mesoporous Nb₂O₅ catalysts for oxidation reactions. *Top. Catal.* **49**, 193–203 (2008).
75. Rojas, E., Guerrero-Pérez, M. O. & Bañares, M. A. Niobia-supported nanoscaled bulk-NiO catalysts for the ammoxidation of ethane into acetonitrile. *Catal. Letters* **143**, 31–42 (2013).
76. Ye, L. *et al.* Crystalline three-dimensional cubic mesoporous niobium oxide. *CrystEngComm* **12**, 344–347 (2010).
77. Lin, J., Jimmy, C. Y., Lo, D. & Lam, S. K. Photocatalytic activity of rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ solid solutions. *J. Catal.* **183**, 368–372 (1999).
78. Lin, H. Y., Yang, H. C. & Wang, W. L. Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. *Catal. Today* **174**, 106–113 (2011).
79. Alothman, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials (Basel)*. **5**, 2874–2902 (2012).
80. Aranda, D. A. G. *et al.* The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. *J. Phys. Org. Chem.* **22**, 709–716 (2009).
81. Martin, F. *et al.* The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. *Mater. Res.* **7**, 343–348 (2004).
82. Mironova-Ulmane, N. *et al.* Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. *J. Phys. Conf. Ser.* **93**, 12039 (2007).
83. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. & Haussonne, J. M. Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1017–1021 (1999).
84. Kosmulski, M. Effect of n-alcohols on the surface charge density and adsorption of supporting electrolyte on aluminas. *J. Colloid Interface Sci.* **135**, 590–593 (1990).
85. Kosmulski, M. Attempt to determine pristine points of zero charge of Nb₂O₅, Ta₂O₅, and HfO₂. *Langmuir* **13**, 6315–6320 (1997).
86. Fan, J., Yang, Y., Yu, P., Chen, W. & Shao, H. Comparison in the coating of Mg(OH)₂ on micron-sized and nanometer-sized Nb₂O₅ particles. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 146–154 (2004).

87. Amereh, E. & Afshar, S. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano-TiO₂ powder supported on NaX zeolite. *Mater. Chem. Phys.* **120**, 356–360 (2010).
88. Dubey, N. *et al.* Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange. *Appl. Catal. A Gen.* **303**, 152–157 (2006).
89. Heitmann, A. P. *et al.* Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. *Appl. Catal. B Environ.* **189**, 141–150 (2016).
90. Pereira, M. C. *et al.* Use of activated carbon as a reactive support to produce highly active-regenerable Fe-based reduction system for environmental remediation. *Chemosphere* **81**, 7–12 (2010).
91. de Souza, W. F., Guimarães, I. R., Guerreiro, M. C. & Oliveira, L. C. A. Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel. *Appl. Catal. A Gen.* **360**, 205–209 (2009).
92. Rauf, M. A. & Ashraf, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* **151**, 10–18 (2009).
93. Camargo, V. *et al.* Chemical degradation of indigo potassium tetrasulfonate dye by advanced oxidation processes. *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)* **5**, 1342–1351 (2014).
94. Dalmázio, I. *et al.* Electrospray ionization mass spectrometry monitoring of indigo carmine degradation by advanced oxidative processes. *J. mass Spectrom.* **42**, 1273–1278 (2007).
95. Zhao, Y. *et al.* Shape-dependent acidity and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanocrystals with an active TT (001) surface. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 3846–3849 (2012).
96. Lam, S. M., Sin, J. C., Satoshi, I., Abdullah, A. Z. & Mohamed, A. R. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. *Appl. Catal. A Gen.* **471**, 126–135 (2014).
97. Eberhardt, M. K. & Colina, R. The reaction of OH radicals with dimethyl sulfoxide. A comparative study of Fenton's reagent and the radiolysis of aqueous dimethyl sulfoxide solutions. *J. Org. Chem.* **53**, 1071–1074 (1988).

98. Steiner, M. G. & Babbs, C. F. Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide. *Arch. Biochem. Biophys.* **278**, 478–481 (1990).