



**ANDRÉ ESTEVES NOGUEIRA**

**NOVOS MATERIAIS A BASE DE NIÓBIA PARA  
UTILIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE  
COMPOSTOS ORGÂNICOS VIA  
FOTOCATÁLISE**

**LAVRAS - MG**

**2011**

**ANDRÉ ESTEVES NOGUEIRA**

**NOVOS MATERIAIS A BASE DE NIÓBIA PARA UTILIZAÇÃO NA  
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VIA FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Coorientador

Dr. Teodorico Castro Ramalho

**LAVRAS - MG**

**2011**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Nogueira, André Esteves.

Novos materiais a base de nióbia para utilização na  
degradação de compostos orgânicos via fotocatalise/ André Esteves  
Nogueira. – Lavras : UFLA, 2011.

86p.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

1. Fotocatalise. 2. Nióbia. 3. Contaminantes orgânicos. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD- 541.35

**ANDRÉ ESTEVES NOGUEIRA**

**NOVOS MATERIAIS A BASE DE NIÓBIA PARA UTILIZAÇÃO NA  
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VIA FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 15 de fevereiro de 2011.

Dr. Patterson Patricio de Souza      CEFET

Dra. Iara do Rosário Guimarães      UFLA

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira  
Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
Coorientador

**LAVRAS - MG**

**2011**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço,

À presença de Deus em cada passo de minha vida.

Aos meus pais Rosa e Nogueira e meu irmão Guilherme pela presença durante todos esses anos. São 25 anos me incentivando aos estudos.

À minha namorada Amanda por estar sempre ao meu lado e pegando no meu pé.

O meu amigo, professor e orientador Luiz Carlos pela oportunidade, dedicação, paciência, ensinamentos e excelente orientação que me servirá como alicerce para meu futuro profissional.

Ao Major Coimbra, Ana Maria e filhos pela enorme ajuda desde o início da minha jornada em Lavras.

Aos amigos da Republica FURA ZOIO, Leandro, Felipe e Gui, pelo agradável convívio e por momentos inesquecíveis que passamos juntos.

Aos amigos de laboratório, Aline, Priscila Destro, Elaine, Kele, Estelinha, Nayara, Iara, Sara, Diana, Maraisa, Paulize, Anelise, Eliane, Zé Galinha, Cleiton, Deise, Valeria, Isabela, Ana, Crís, Marcus, Karina, Bianca, Fran Candian, Aline Tirreli, Priscila Fereira e Joalis pelos ensinamentos, amizade e pela ótima convivência dentro do laboratório.

Aos professores do DQI, em especial os professores Luiz, Mário, Jonas e Téo e a professora Maria Lúcia, pelos ensinamentos.

A todos os meus familiares, avós, tios, tias, primos e primas que foi parte fundamental para meu crescimento pessoal.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI), pela oportunidade concedida para a realização do mestrado.

O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela concessão de bolsa de estudo.

E a todas as outras pessoas que conheci durante esta jornada. Muito  
OBRIGADO!

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável, não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido e do que é moralmente correto.”

(Albert Einstein)

## RESUMO

A proposta deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e utilizar  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  modificado como catalisador na oxidação de contaminantes orgânicos via Fotocatálise. Foram preparados dois tipos de catalisadores: (i) óxido de nióbio puro; (ii) dióxido de titânio; (iii) óxido de nióbio dopado com molibdênio; (iv) óxido de nióbio suportado em  $\text{TiO}_2$ . Esses materiais foram previamente tratados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para geração de grupos reativos na superfície dos materiais. Os óxidos de nióbia modificados foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de reflectância difusa no UV-vísivel (UV-vis DRS), análise elementar (EDS), decomposição de isopropanol e análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . Os testes fotocatalíticos foram realizados empregando-se 60 mg de material e 80 mL de solução de corante azul de metileno  $10 \text{ mg L}^{-1}$  como molécula modelo e radiação ultravioleta e solar. O material utilizado foi previamente tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o intuito de aumentar sua atividade catalítica com a formação do grupo peroxo na superfície do óxido. A determinação de possíveis intermediários da reação de oxidação do corante azul de metileno foi realizada por espectrometria de massas com ionização por Electrospray (ESI-(+)-MS). Pelo monitoramento da oxidação por espectrometria de massas, espectroscopia de UV-visível e análise de carbono total, verificou-se que ocorreu a oxidação do corante azul de metileno, formando intermediários hidroxilados, sendo que os melhores resultados foram para os materiais previamente tratados com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Palavras-chave: Fotocatálise. Nióbia. Contaminantes Orgânicos.

## ABSTRACT

The purpose of this study was to synthesize, characterize and modified  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in order to use as catalyst for the oxidation of organic contaminants via photocatalysis. It was prepared two types of catalysts: (i) pure niobium oxide; (ii) titanium dioxide; (iii) niobium oxide doped with molybdenum (iv) niobium oxide supported on  $\text{TiO}_2$ . These materials were previously treated with  $\text{H}_2\text{O}_2$  to generate reactive groups on the surface of materials. Niobia modified oxides were characterized by X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance UV-visible (UV-vis DRS), and  $\text{N}_2$  adsorption/desorption. The photocatalytic tests were performed using 60 mg of material and 80 mL of methylene blue dye ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) as a model molecule under ultraviolet radiation and sunlight. The materials were previously treated with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in order to increase its catalytic activity by decreasing of band gap energy value. The intermediates of methylene blue dye oxidation were monitored by mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-(+)-MS). It was found that the best results were observed for the materials previously treated with  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Keywords: Photocatalysis. Niobia. Organic contaminants.

## SUMÁRIO

	<b>CAPÍTULO 1</b> .....	11
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	11
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
<b>2.1</b>	<b>Nióbio</b> .....	14
<b>2.2</b>	<b>Efluentes líquidos contendo corantes</b> .....	16
<b>2.2.1</b>	<b>Corantes</b> .....	16
<b>2.3</b>	<b>Processos oxidativos avançados (POAs)</b> .....	18
<b>2.3.1</b>	<b>Sistemas homogêneos</b> .....	19
<b>2.3.1.1</b>	<b>Processo Fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b> .....	19
<b>2.3.1.2</b>	<b>Uso do peróxido de hidrogênio sob radiação UV</b> .....	20
<b>2.3.1.3</b>	<b>Uso do ozônio O<sub>3</sub></b> .....	21
<b>2.3.1.4</b>	<b>Uso do O<sub>3</sub>/UV</b> .....	21
<b>2.3.1.5</b>	<b>Foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup>/UV)</b> .....	22
<b>2.3.2</b>	<b>Sistemas heterogêneos</b> .....	22
<b>2.3.2.1</b>	<b>Fotocatálise</b> .....	22
<b>2.5</b>	<b>Processos de dopagem e impregnação de materiais</b> .....	25
<b>2.6</b>	<b>Peroxo metalatos</b> .....	27
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	29
	<b>CAPÍTULO 2 Nióbia dopada com molibdenio para uso em fotocatalise</b> .....	34
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	36
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
<b>2.1</b>	<b>Síntese da Nióbia</b> .....	37
<b>2.2</b>	<b>Tratamento com peróxido de hidrogênio</b> .....	37
<b>2.3</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	38
<b>2.3.1</b>	<b>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	38
<b>2.3.2</b>	<b>Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vísivel (UV-vis DRS)</b> .....	38
<b>2.3.3</b>	<b>Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	38
<b>2.3.4</b>	<b>Difratometria de raios X (DRX)</b> .....	38
<b>2.3.5</b>	<b>Análise elementar (EDS)</b> .....	39
<b>2.3.6</b>	<b>Decomposição de isopropanol</b> .....	39
<b>2.3.7</b>	<b>Análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub></b> .....	39
<b>2.4</b>	<b>Teste de oxidação do corante azul de metileno (AM)</b> .....	40
<b>2.5</b>	<b>Monitoramento dos processos de oxidação</b> .....	41
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
<b>3.1</b>	<b>Otimização no tempo de tratamento dos materiais com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	42
<b>3.2</b>	<b>Caracterizações</b> .....	44
<b>3.2.1</b>	<b>Reação de decomposição de isopropanol</b> .....	44

3.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transmitância (FTIR) com transformada de Fourier .....	46
3.2.3	Difratometria de raios X (DRX) .....	47
3.2.4	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	48
3.2.5	Análise elementar (EDS) .....	49
3.2.6	Espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (DRS) .....	51
4	<b>TESTES DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO RADIAÇÃO UV</b> .....	52
4.1	Espectroscopia UV-visível .....	52
4.2	Estudo por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-(+)-MS) .....	54
5	<b>TESTES DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR</b> .....	55
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	58
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	59
	<b>CAPÍTULO 3 Compósitos TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotocatalisadores para oxidação de compostos orgânicos em água</b> .....	61
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	63
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	65
2.1	Síntese da Nióbia .....	65
2.2	Tratamento com peróxido de hidrogênio .....	65
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	66
3.1	Caracterizações .....	66
3.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	66
3.1.3	Difratometria de raios-X (DRX) .....	67
3.1.4	Espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (DRS) .....	68
3.1.5	Área superficial específica (BET) .....	70
3.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	71
3.1.6	Análise elementar (EDS) .....	72
3.2	Testes de oxidação utilizando radiação ultravioleta. ....	74
3.2.1	Monitoramento via espectroscopia UV-Vis .....	74
3.2.2	Estudo por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-(+)-MS) .....	76
3.3	Teste de oxidação utilizando radiação solar .....	77
4	<b>CONCLUSÃO</b> .....	80
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	81
	<b>ANEXOS</b> .....	83

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO GERAL

Ao longo dos últimos anos, os problemas ambientais têm adquirido relevância na sociedade contemporânea. O crescimento da população e o aumento da atividade industrial são os principais fatores para a geração de resíduos sólidos, gasosos e líquidos, sendo as indústrias químicas, como as petrolíferas, têxteis, de celulose e papel entre outras, as grandes responsáveis pelo descarte de poluentes na natureza (MACHADO, 2007).

Embora problemas relacionados ao aquecimento global e à destruição da camada de ozônio tenham sido mais divulgados, não se pode negligenciar o grande problema relacionado à poluição das águas, causado principalmente pelas atividades industriais. Assim sendo, o setor têxtil merece destaque, devido ao grande volume de efluentes gerados, os quais, quando incorretamente descartados causam sérios problemas de contaminação ambiental. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento provocando, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além disso, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azo corantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 2002).

Devido aos impactos ambientais descritos acima, existe a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminação. Técnicas como a adsorção em carvão ativado (ÓRFÃO et al., 2006), coagulação/floculação (LEE et al., 2006; PAPIC et al., 2004), ultrafiltração (ZAGHBANI et al., 2007) e osmose reversa (ŠOSTAR-TURK et al., 2005) têm sua eficiência relatadas para a remoção de compostos

orgânicos em água. No entanto, além de serem mais dispendiosas do que os processos biológicos, realizam apenas a transferência de fase do poluente, e necessitam de um pós-tratamento dos resíduos sólidos gerados ou regeneração do material adsorvente.

Dentro desse contexto os “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) têm ganhado atenção por sua elevada eficiência. São processos baseados na formação do radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), um agente altamente oxidante, que pode reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos promovendo sua mineralização total para  $\text{CO}_2$  e água. Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos em que os radicais hidroxila são gerados com ou sem radiação ultravioleta e ainda envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e semicondutores (fotocatálise) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Dentre esses processos, a fotocatalise tem se destacado como um método muito atrativo para a descontaminação de efluentes industriais por ser um processo altamente eficiente, por degradar inúmeros produtos químicos recalcitrantes em sistemas aquosos e por ser relativamente barato (GOUVÊA, 2000). Um dos aspectos interessantes da fotocatalise é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor e geração do radical  $\text{HO}^\bullet$ . Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de  $\text{TiO}_2$  iluminado com luz solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Entretanto, devido à elevada energia necessária para ativação do semicondutor (“band gap” = 3,2 eV), ou seja, a energia necessária para geração dos radicais hidroxilas, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção de radiações até 385 nm, que correspondem a aproximadamente 3% do espectro solar no nível do mar. Novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do espectro visível, são necessários para o

desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), o que tornaria o processo menos oneroso.

Os compostos de nióbio apresentam interessantes propriedades para serem estudadas como catalisadores devido, principalmente, a sua elevada acidez e propriedades como suporte catalítico. Ainda que promissores resultados, empregando compostos de nióbio tenham sido relatados (PRADO et al., 2008), seu uso em grandes escalas esbarra no mesmo problema enfrentado pelo  $\text{TiO}_2$ , ou seja, necessita elevada energia na geração de radicais hidroxilas e consequente eficiência na remoção do poluente. No presente trabalho, destacamos um tratamento superficial capazes de diminuir sensivelmente o “band gap” de óxidos de nióbio, tornando-os capaz de ser ativado pela luz solar com maior eficiência. De fato, os principais resultados apontam para uma nova classe de compostos de nióbio com capacidade de remoção total da coloração presente em efluentes têxteis ou mesmo na oxidação total de diferentes classes de poluentes orgânicos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Nióbio

O nióbio é um elemento metálico de número atômico 41, sua massa específica é de  $8,57\text{g/cm}^3$ , e seu ponto de fusão é de  $2.468^\circ\text{C}$ . Possui certa resistência à oxidação e tem a propriedade da supercondutividade em temperaturas inferiores à  $-264^\circ\text{C}$ . Devido à essas propriedades, o nióbio começou a ser utilizado por volta de 1925, principalmente na substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço.

O elemento 41 foi descoberto na Inglaterra em 1802 por Charles Hatchett, que na época o denominou de Columbium em homenagem à América, de onde proveio o mineral. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, em 1844, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de Niobium em homenagem a Niobe, filha do mitológico rei Tântalo (GREENWOOD, 2003). A ocorrência de nióbio na natureza provém do mineral denominado pirocloro  $[(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Nb},\text{Ti},\text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F},\text{O})]$ .

Até a descoberta de depósitos de pirocloro no Canadá e no Brasil (Araxá-MG), na década de 1950, o uso do nióbio era restrito pela oferta limitada (era um subproduto do tântalo) e custo elevado. Com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e ganhou importância no desenvolvimento de diversos materiais.

Atualmente a aplicação mais importante do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência usado na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão. Tem sido também bastante empregado em superligas que operam a altas temperaturas em turbinas das aeronaves a jato.

O nióbio é também adicionado ao aço inoxidável utilizado em sistema de escapamento dos automóveis, e ainda na produção de ligas supercondutoras de nióbio-titânio usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética (CBMM, 2010).



Figura 1 Aplicações do nióbio em materiais de alta resistência  
Fonte: [www.cbmm.com.br](http://www.cbmm.com.br)

O Brasil é o principal produtor de nióbio, com aproximadamente 60% da produção do mundo, o que torna justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material. Segundo NOWAK e ZIOLEK (1999) as propriedades químicas do nióbio não são profundamente dominadas como a de outros metais comumente usados na indústria. Pesquisas recentes têm demonstrado a eficiência de catalisadores à base de nióbio na oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso (OLIVEIRA et. al., 2007), tanto na presença de peróxido de hidrogênio como na presença de radiação visível e ultravioleta. Com relação ao uso na catálise heterogênea, as principais características dos compostos de nióbio são como promotores e como suportes para outros metais. Óxidos de nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica e prolonga o tempo de vida do catalisador quando pequenas quantidades são adicionadas aos diferentes catalisadores. Em geral são empregados óxidos mistos tais como,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nb-Zeólita, Nb-MCM-41 (TANABE, 2003).

Apesar do contínuo aumento no interesse das aplicações de nióbio e seus vários campos, existem poucos trabalhos relatando seu uso como catalisador direto, ou seja, sem a presença de outros óxidos.

## **2.2 Efluentes líquidos contendo corantes**

O setor industrial é a atividade que mais contribui para a contaminação ambiental, principalmente das águas dos rios, visto que a maioria dos processos industriais utiliza grandes volumes de água, levando conseqüentemente à produção de rejeitos líquidos contendo espécies tóxicas ou difíceis de serem degradadas (FREIRE, et al., 2000).

A grande quantidade de águas residuárias, provenientes dos volumes de água utilizados para a produção de tecido é uma característica do efluente têxtil, (SANTOS; SANTAELLA, 2002), mas a característica mais notória é a cor intensa. Os efluentes têxteis são altamente coloridos devido aos corantes não aderirem às fibras dos tecidos nas operações de acabamento, cuja eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado (SANTOS; SANTAELLA, 2002). Aproximadamente 30% do corante aplicado se perde no efluente, gerando, dessa forma, resíduos altamente coloridos que podem causar mudanças no ecossistema ao qual serão lançados (KUNZ, 2002).

### **2.2.1 Corantes**

Os corantes possuem origem sintética e estruturas aromáticas que possivelmente são oriundas de hidrocarbonetos tais como benzeno, naftaleno, antraceno, tolueno e xileno. Eles podem ser classificados em três categorias: aniônicos: que reagem diretamente com ácidos catiônicos: que reagem em meio básico e os neutros: que são dispersivos. A única característica em comum dos

corantes é a capacidade de absorver a luz na região do visível (PEARCE, et al., 2003).

A molécula de um corante pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação do corante à fibra (KUNZ, et al, 2002). Dentre os constituintes do primeiro grupo, o mais representativo e largamente empregado no setor industrial pertence à família dos corantes azo com aproximadamente 50% da produção mundial, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos  $-N=N-$  ligados a sistemas aromáticos (SLEIMAN et al., 2007).

A indústria vem gerando, durante décadas, milhões de toneladas desses compostos. Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo. Segundo dados da Associação Brasileira de Química (Abiquim), o Brasil é responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes, dada a importante participação do algodão e do couro na economia do país (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Do ponto de vista ambiental, os corantes representam uma grande ameaça ao ecossistema e aos seres humanos, segundo a Ecological and Toxicological Association of the Dystuffs Manufacturing Industry (ETAD) 90% dos 4.000 corantes testados apresentam altos valores de toxicidade. As maiores taxas de toxicidade foram encontradas entre corantes diazo, básicos e diretos, necessitando assim de um tratamento prévio desses efluentes antes de serem lançados no meio ambiente (ROBINSON et al., 2001).

Nesse contexto, tanto o desenvolvimento de novos processos de degradação quanto à busca por novos catalisadores têm recebido cada vez mais atenção de grupos de pesquisa em todo o mundo.

### 2.3 Processos oxidativos avançados (POAs)

Existe hoje a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes e que sejam economicamente viáveis.

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) se destacam como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características diversas. Na literatura são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, curtumes, indústrias têxteis e farmacêuticas, utilizando os POAs (CHIDAMBARA, 2005). Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), agentes altamente oxidantes como descrito na Tabela 1, que são capazes de oxidar os contaminantes formando moléculas menores ou mesmo mineralizá-los, transformando-os em  $\text{CO}_2$  e água.

Tabela 1 Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado Titus (2004)

Os POAs podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos. Os heterogêneos ocorrem em sistema polifásico na presença de catalisadores sólidos, enquanto que os homogêneos, em apenas uma fase (SANTANA et al., 2003). Diferentemente de alguns sistemas homogêneos, os heterogêneos têm como principal vantagem a recuperação do catalisador.

### 2.3.1 Sistemas homogêneos

#### 2.3.1.1 Processo Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

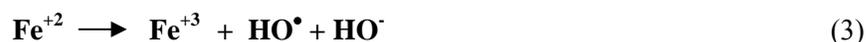
O processo Fenton foi descrito pela primeira vez em 1894, porém a sua aplicação como processo oxidativo para a degradação de compostos orgânicos não havia sido utilizada até os anos de 1960 (HUANG et al., 1993, XIE et al., 2000). Atualmente esse processo vem sendo bastante utilizado, em função da sua baixa toxicidade, menor custo, simplicidade do processo, boa reatividade com compostos orgânicos e não produz compostos tóxicos durante a oxidação dos efluentes.

Esse processo está baseado na geração de radicais hidroxilas a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais de  $\text{Fe}^{2+}$  (ENGWALL et al., 1999; HUSTON; PIGNATELLO, 1999). A formação desses radicais envolve uma complexa sequência de reações. O processo pode ser resumido como a geração do radical hidroxila a partir da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{+2}$ ) em meio ácido (Equação 1):



Os íons férricos ( $\text{Fe}^{+3}$ ) gerados na reação (Equação 1) podem também catalisar a decomposição do peróxido em água e oxigênio. Íons ferrosos e

radicais são formados nesta sequência de reações, conhecidas como reação tipo-fenton (Equação 2 e 3):



Uma desvantagem apresentada pelos sistemas mencionados consiste na necessidade de condições ácidas ( $\text{pH} < 3$ ), de maneira a evitar a precipitação de íons férricos. Esse inconveniente promove a necessidade da remoção de consideráveis quantidades de lodo após o tratamento e ajuste do pH (FENG; NEYENS 2003).

### 2.3.1.2 Uso do peróxido de hidrogênio sob radiação UV

O peróxido de hidrogênio é um oxidante muito eficiente e pode sofrer decomposição formando dois radicais  $\text{HO}^\bullet$ , quando utilizado junto à radiação ultravioleta, conforme descrito na equação 4. A combinação peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta é muito mais eficiente em processos de oxidação do que o uso de cada uma delas separadamente, devido à grande produção de radicais hidroxilas (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



### 2.3.1.3 Uso do ozônio O<sub>3</sub>

O ozônio é um poderoso agente oxidante ( $E_0 = 2,08$  V). Possui fórmula triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, ele se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares.

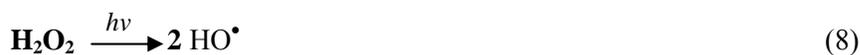
O uso de ozônio no tratamento de efluentes contendo corantes costuma ser muito eficiente (WU; WANG, 2001). Entretanto, muitas vezes observa-se uma alta eficiência na remoção de cor, mas em contrapartida, baixa eficiência na redução da carga orgânica (SZPYRKOWICZ et al., 2001).

Segundo KUNZ (2002), existem dois tipos de reações envolvendo o ozônio: direta, em que a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, via adição eletrofílica, e indireta, por reações radicalares (principalmente HO<sup>•</sup>) segundo as equações 5 e 6.



### 2.3.1.4 Uso do O<sub>3</sub>/UV

A formação de radicais hidroxila pela radiação ultravioleta (UV) a partir do ozônio (processo O<sub>3</sub>/UV) esta representado nas equações 7 e 8 (VON GURTEN, 2003).



De acordo com as reações 7 e 8, a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Esse processo torna-se bastante interessante à medida que coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxilas, que geram reações rápidas e não seletivas (BELTRAN et al., 1994).

#### **2.3.1.5 Foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{+3}/UV$ )**

A geração de  $HO^\bullet$  a partir da fotólise de espécies de Fe(III) foi também observada em processos de oxidação em ambientes aquáticos, considerado responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais (FAUST, 1990).

A eficiência dessa reação pode ser aumentada, quando se incide luz, o que é atribuído principalmente à fotorredução de Fe(III) a Fe (II), o qual reage posteriormente com  $H_2O_2$  e ainda ao aumento da decomposição de  $H_2O_2$  pela absorção da luz UV. Além de alta eficiência, outras vantagens com relação a outros processos envolvem a pronta disponibilidade comercial do oxidante e baixo investimento quando comparado aos processos de remediação disponíveis no mercado (SILVA, 2004). Porém, ainda que os processos homogêneos sejam altamente eficientes e em alguns casos menos onerosos, a dificuldade de manuseio dos reagentes e a recuperação dos mesmos é impraticável.

### **2.3.2 Sistemas heterogêneos**

#### **2.3.2.1 Fotocatálise**

Segundo ZIOLLI; JARDIM (1998) entre as tecnologias atualmente empregadas para tratamento de efluentes e as tecnologias desejáveis, baseadas

na sustentabilidade ambiental, existe um grande abismo científico e tecnológico. Dentre as técnicas de tratamento disponíveis, a fotocatalise é considerada bastante promissora, já que faz uso de materiais baratos e com elevada eficiência.

O termo fotocatalise (fotoquímica + Catalise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. A fotocatalise tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. A partir dessa época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos.

Geralmente os fotocatalisadores utilizados são óxidos de metais de transição, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{TiO}_2$  (BAHNEMANN, 2004). Idealmente, um semicondutor empregado como catalisador no processo de fotocatalise, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser quimicamente inerte, fotocataliticamente estável na condição aplicada, de fácil produção e uso. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor  $\text{CdS}$ , que apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando  $\text{Cd}^{2+}$  e enxofre (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Entre esses semicondutores, o dióxido de titânio é o mais utilizado devido à algumas propriedades tais como, elevada estabilidade química, alta fotosensibilidade e natureza não tóxica, entre outras (ALBERICI, 1997).

Na fotocatalise, o catalisador é afixado a um material suporte, colocado em meio ao fluxo de efluente a ser tratado, seja este líquido ou gasoso. No uso da fotocatalise para o tratamento de ar, a umidade do ar é um fator importante a ser levado em consideração, pois a molécula de água tem um papel fundamental no fornecimento do radical hidroxila ao processo.

O princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) com a região entre elas chamada de “band gap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 2.

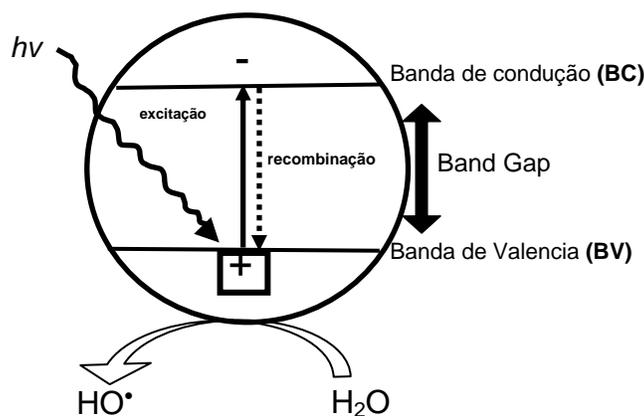


Figura 2 Esquema representativo da partícula de semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução

A absorção de fótons com energia superior à energia de “band gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna  $\boxed{+}$  na banda de valência. As lacunas  $\boxed{+}$  apresentam potencial suficientemente positivo para gerarem radicais  $\text{HO}^\bullet$  a partir de moléculas de água adsorvida na superfície do catalisador (Equação. 9-11) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Para otimizar o processo com aproveitamento da radiação solar, um dos aspectos que deve ser aprofundados nas pesquisas sobre fotocatalise é a ampliação do espectro de absorção de luz pelo catalisador na região do visível. A síntese de compósitos com diferentes óxidos e a incorporação de metais aos semicondutores vem sendo utilizada com esse objetivo ( CUI et al., 2009).

## 2.5 Processos de dopagem e impregnação de materiais

Nos semicondutores, a condutividade pode ser aumentada com a adição via substituição isomórfica de pequenas quantidades de outros elementos, processo conhecido como dopagem. Dentro dessa categoria, existem dois tipos de semicondutores:

Semicondutores do tipo p: são dopados com átomos que possuem poucos elétrons na camada de valência, removendo assim os elétrons da banda de valência do elemento que constitui o sólido, causando buracos neste, que são os portadores de carga positivos. Assim, existem mais buracos do que elétrons.

Semicondutores do tipo n: são dopados com átomos que possuem mais elétrons na camada de valência, fazendo com que os portadores de carga sejam

os elétrons, negativos, ou seja, possui mais elétrons do que buracos (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Em catálise, alguns trabalhos têm demonstrado que o processo de dopagem melhora significativamente a atividade catalítica do material. OLIVEIRA et al., (2007), demonstraram que a dopagem de goethita com nióbio, melhora a atividade das goethitas na decomposição de  $H_2O_2$  e na oxidação de corantes. A melhora na atividade catalítica pode ser devido à diminuição no tamanho de cristalitos e aumento da área superficial específica. CUI et al., (2009) relatam também em seu trabalho que a dopagem de dióxido de titânio com ferro melhora a ação fotocatalítica do semiconductor, ocasionada pela diminuição do valor de energia para formação do par elétron/buraco, ou seja, diminuição do “band gap”.

Além da dopagem, a impregnação de  $TiO_2$  com óxidos capazes de diminuir a energia de transição entre a banda de valência e a de condução tem sido bastante estudada. MARQUES et al., (2008) impregnando  $TiO_2$  em MCM-41 modificada com cromo obteve materiais com valores de “band gap” com absorção na faixa de 600nm aproximadamente, o que corresponde a cerca de 75% do espectro na região do visível.

Demonstrando o grande interesse mundial e a possibilidades do uso da fotocatalise em escala industrial, existem diversos estudos para otimização de scale up do processo. Foram desenvolvidos testes nos últimos anos utilizando vários reatores fotocatalíticos com o uso da energia solar, sendo que os quatro tipos de reatores mais utilizados foram: “parabolic trough reactor” (PTR), “thick film fixed bed reactor” (TFFBR), “compound parabolic collecting reactor” (CPCR) e “double skin sheet reactor” (DSSR). O PTR já foi instalado nos EUA e, assim como o TFFBR e o CPCR, também foram instalados na cidade de Almeria, na Espanha (Figura 3). Existe uma planta em escala piloto de TFFBR

na Tunísia e o DSSR foi instalado, também em escala piloto, em Hannover na Alemanha (BAHNEMANN et al., 2004).

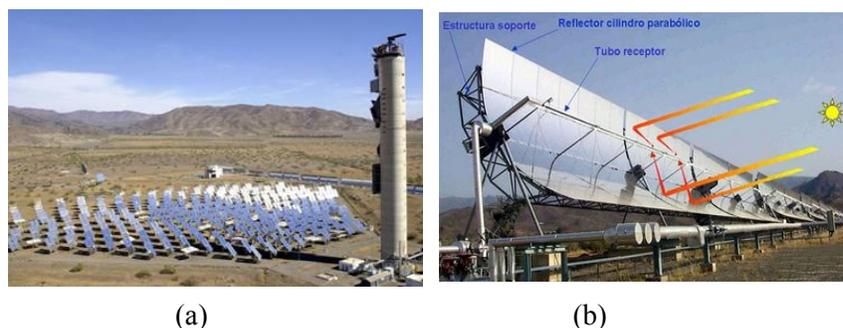
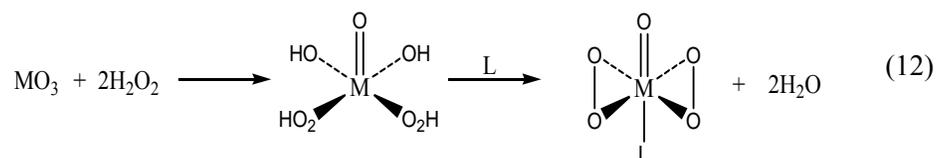


Figura 3 Fotografia do TFFBR (a) e CPCR (b) instalado em Almeria na Espanha

## 2.6 Peroxo metalatos

Nas últimas décadas, as espécies peroxo e hidropoxo formadas com os metais de transição, Mo, W, V, Nb, tem atraído especial atenção devido a sua coordenação química, importância biológica (atividade antitumoral), bem como seu papel como catalisador em diversos processos, como: oxidação de sulfetos, alquenos, álcoois, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e fosfinas (MANIATAKOU et al., 2008).

MIMOU et al., (1970) prepararam pela primeira vez uma série de complexos pela reação de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na presença de bases, como indicado na Equação 12.



em que  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{L} = \text{py}$ .

Espécies peroxo e hidropoxo de metais de transição  $d^0$ ,  $V^V$ ,  $Ti^{IV}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $W^{VI}$  e  $Nb^V$ , são potenciais doadores de oxigênio para substratos orgânicos em meio aquoso. Esses grupos podem atuar como oxidantes estequiométricos ou como catalisadores na presença de agentes oxidantes, tal como  $H_2O_2$ , usado para regenerar essas espécies *in situ* (BAYOT et al., 2006).

As aplicações das espécies “peroxo” encontra-se em dois domínios principais: a catálise da oxidação de substratos orgânicos e inorgânicos e a preparação de materiais óxidos. Tendo em vista a vasta gama de compostos “peroxo” e aplicações descritas na literatura em meio homogêneo, tem-se a necessidade de uma maior exploração no entendimento da formação desses grupos em materiais heterogêneos, bem como o seu comportamento em reações catalíticas.

## REFERÊNCIAS

- ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis, B. Environmental** Amsterdam, v. 14, n. 1/2, p. 55-68, Dec. 1997.
- ALCANTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 320, Oct. 1996.
- ANLIKER, R. Organic colorants - Interpretation of mammalian-, geno- and ecotoxicity data in terms of potential risk. **Toxic Hazard Assessment of Chemicals**, London, p. 166-187, Jan. 1986.
- BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications, **Solar Energy**, Tampa, v. 77, n. 5, p. 445-459, Nov. 2004.
- BAYOT, D. et al. Spectroscopic and structural characterization of water-soluble peroxo complexes of niobium (V) with N-containing heterocyclic ligands. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 359, p. 1390, Jan. 2006.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamentos de águas residuárias industriais**. São Paulo: Companhia Estadual de tecnologia e saneamento ambiental, 1993. 794 p.
- BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water-II. Ozonation combined with ultraviolet radiation, **Water Research**, Julianalaan, v. 28, n. 10, p. 2165-2174, Oct. 1994.
- CUI, L. et al. Synthesis and visible light photocatalysis of Fe-dopedTiO<sub>2</sub> mesoporous layers deposited on hollow glass micro beads. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 182, n. 10, p. 2785-2790, Oct. 2009.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO E SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE. **O problema da escassez de água no mundo**. Disponível em:  
<[http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/gesta\\_escassez.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/gesta_escassez.asp)>. Acesso em: 16 jan. 2011.

CHIDAMBARA-RAJ, C. B.; HAN L. Q. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, Berkeley, v. 60, n. 19, p. 5305-5311, Sept. 2005.

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, Norwich, v. 24, n. 1, p. 79, 1990.

FREIRE, R. et al. New trends for treatment of industrial effluents containing organochloride species. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4 p. 504-511, May 2000.

FENG, J. et al. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction, **Water Research**, Julianalaan, v. 37, n. 15, p. 3776, Sept. 2003.

GREENWOOD, N. N. Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1/4, p. 5-11, Feb. 2003.

GONÇALVES, R. F; CARREÑO L. V. Fotoluminescência e Adsorção De CO<sub>2</sub> em Nanopartículas de Catio Dopadas Com Lantânio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 862-865, Jun. 2004.

GOUVÊA, C. A. K. et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 40, n. 4, p. 433-440, Feb. 2000.

GUARANTINI, C. C. I; ZANONI M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 7, p. 71-78, Mar.. 2000.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Padova, v. 13, n. 5/7, p. 361-377, 1993.

LEE, J. W. et al. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, London, v. 69, n. 3, p. 196-203, Jan. 2006.

MACHADO, L. L. **Utilização de compositos carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de Efluentes têxteis**. 2007. 149 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MANIATAKOU, A. et al. Synthesis, structural and DFT studies of a peroxoniobate complex of the biological ligand 2-quinaldic acid. **Polyhedron**, New York, v. 27, n. 16, p. 3398-3408, Nov. 2008.

MIMOUN, H.; DE ROCH, S.; SAJUS, L. Epoxydation des olefines par les complexes peroxydiques covalents du molybdene-VI. **Tetrahedron**, Oxford, v. 26, n. 1, p. 37-50, 1970.

NEYENS, E.; BAEYNS, E. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Loughborough, v. 98, n. 1/3, p. 33-50, Mar. 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 69-72, Fev. 1998.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review**, Colorado, v. 99, p. 3603-3624, Jul. 1999.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A, General**, Amsterdam, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan. 2007.

ÓRFÃO, J. J. M. et al. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, Chicago, v. 296, n. 2, p. 480-489, Apr. 2006.

PAPIC, S. et al. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. **Dyes and Pigments**, London, v. 62, n. 3, p. 291-298, Sept. 2004.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T.; The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, London, v. 58, n. 3, p. 179, Sept. 2003.

PRADO A. G.S. et al.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  as efficient and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 82, n. 3/4, p. 219-224, Aug. 2008.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 77, n. 3, p. 247-255, May 2001.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA K. Fotocatálise eleroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 807-811, Dez. 2003.

SANTOS, A. B.; SANTAELLA, T. S. Remoção de DQO de águas residuárias de indústria têxtil empregando o processo de lodos ativados em batelada. **Engenharia sanitária e ambiental**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 3, p. 151-157, Jan. 2002.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solarna degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, Araraquara, v. 9, n. 2, Jul. 2004.

ŠOSTAR-TURK, S.; SIMONIČ, M.; PETRINIĆ, I. Wastewater treatment after reactive printing. **Dyes and Pigments**, London, v. 64, n. 2, p. 147-152, Feb. 2005.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAULI, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. **Water Research**, Julianalaan, v. 35, n. 9, p. 2121- 2136, June 2001.

SHRIVER, et al. **Química Inorgânica**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2008. p. 207-215.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, p. 65-77, Aug. 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM W. F. **Processos Oxidativos Avançados conceitos teóricos**, Campinas: Laboratório de Química ambiental Unicamp, 2004. 83p. (Caderno temático v. 3).

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

WU, J.; WANG, T. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. **Water Research**, Julianalaan, v. 35, n. 4, p. 1093-1099, Mar. 2001.

WEBER, E. J. E.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. **Water Research**, Julianalaan, v. 7, p. 63, Oct. 1993.

XIE, Y. et al. Photoassisted degradation of dyes in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  under visible irradiation. **Journal Photochemistry Photobiology, A**, v. 136, n. 3, p. 235, Sept. 2000.

VON, G. Urs. Ozonization of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, Julianalaan, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, Apr. 2003.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, Hong Kong, v. 55, n. 1, p. 117-124, May 2007.

ZIOLLI, R.L. **Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em águas de mar sob ação da luz solar**. 1999, 89 p. Tese (Doutorado em Química Analítica); Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1999.

ZANONI, M. V. B.; Carneiro P. A. O descarte dos corantes têxteis, **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 1, p. 61-64, Jan. 2001.

## CAPÍTULO 2

### Nióbia dopada com molibdenio para uso em fotocatalise

#### RESUMO

Nessa parte do trabalho foi proposta a modificação química da nióbia,  $Nb_2O_5$ , pela dopagem com Mo, visando melhorar suas as propriedades catalíticas. Além disso, foram realizadas modificações da nióbia pelo tratamento com peróxido de hidrogênio para geração de grupos oxidantes na superfície do óxido. As alterações feitas, como a dopagem com Mo e o tratamento com  $H_2O_2$ , foram responsáveis pela produção de materiais com menor valor de “band gap”, significando a possibilidade de aumento na atividade fotocatalítica. A nova classe de óxido de nióbio desenvolvida, quando testada na oxidação de corantes orgânicos, na presença de luz solar ou radiação ultravioleta artificial apresentou elevada capacidade de decomposição e mineralização do componente orgânico presente em solução. A eficiência fotocatalítica, bem como a possibilidade de se utilizar a luz solar, além da luz ultravioleta artificial, pode tornar o processo fotocatalítico mais uma opção no tratamento de efluentes também em escala industrial.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Corantes têxteis. Catálise.

## ABSTRACT

In this work, it was proposed a chemical modification of niobia,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , by doping with Mo to improve its catalytic activity. In addition, modifications were made by treatment of niobia with hydrogen peroxide groups in order to generate groups oxidant on the oxide surface of the materials. These modifications produced a new material with lower band gap value, which increased significantly the photocatalytic activity. This new class of niobium oxide developed, when tested in the oxidation of organic dyes in the presence of sunlight or artificial ultraviolet radiation showed a high capacity of decomposition and mineralization of the organic component present in solution. The high photocatalytic capacity as well as the possibility of using sunlight can make the photocatalytic process a viable option in the water waste treatment for using in industrial scale.

Keywords: Advanced oxidation processes. Textile dyes. Catalysis.

## 1 INTRODUÇÃO

O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado atualmente como fotocatalisador para degradação de compostos orgânicos, devido à sua elevada atividade fotocatalítica. No entanto, o  $\text{TiO}_2$  possui um valor de “band gap” elevado, de aproximadamente 3,2 V (WANG et al., 2001) o que exige o uso de luz ultravioleta artificial para ativação do catalisador. Assim, o uso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como fotocatalisador pode ser uma nova alternativa menos onerosa para a degradação de contaminantes orgânicos. Mesmo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentando um valor de “band gap” semelhante ao de  $\text{TiO}_2$ , é possível produzir um material com baixo valor de “band gap” por modificação da nióbia (ESTEVES et al., 2008) pela dopagem com outros elementos.

Em catálise heterogênea as principais aplicações envolvendo compostos de nióbio estão relacionadas como promotores ou suporte a outros metais, principalmente devido ao aumento da atividade e estabilidade do catalisador proporcionado pela presença da nióbia. Recentemente, as propriedades fotocatalíticas dos compostos de nióbio têm sido exploradas por diversos autores (PRADO et al., 2008, SANTANA et al., 2008).

Nesse sentido, essa parte do trabalho relata a aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na fotodegradação do corante azul de metileno, após duas modificações: dopagem com Mo e o tratamento com peróxido de hidrogênio. Tanto a modificação com Mo e o tratamento com peróxido de hidrogênio foram realizados visando melhorar as propriedades fotocatalíticas do material pela formação do complexo peroxo na superfície, ocasionando assim a diminuição do “band gap” dos materiais (MINTI et al., 1991), além de modificações texturais com aumento de área superficial específica.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Síntese da Nióbia**

A nióbia foi preparada gotejando lentamente 50,0 mL de NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>) em um becker de 500 mL contendo 100 mL de solução dos sais NH<sub>4</sub>NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)](H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá-MG) e Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O a 70 °C sob agitação vigorosa. Em seguida, após a precipitação, filtrou-se a vácuo, sendo o material lavado com água destilada até pH 7 seguido de uma calcinação a 600 °C por 3 horas. O material precipitado juntamente com o sal de Mo foi chamado de NbMo, enquanto a nióbia pura, sem Mo, apenas de nióbia.

### **2.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio**

Os materiais foram previamente tratados com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 30% V/V) para a geração dos grupos peroxo superficiais. Para tanto, em 80,0 mg de Nióbia e NbMo adicionaram-se 8 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 80,0 mL de H<sub>2</sub>O destilada. Os sistemas foram mantidos sob agitação branda e constante por duas horas. Após esse período os materiais foram lavados com H<sub>2</sub>O destilada e secos em estufa. O material após a modificação com peróxido de hidrogênio foi chamado de NbMo//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## **2.3 Caracterização dos materiais**

### **2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

Os materiais foram analisados na região do infravermelho (FTIR) por meio do aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000 utilizando pastilhas de KBr, aproximadamente 1,0 mg de amostra para 100 mg de KBr.

### **2.3.2 Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vísivel (UV-vis DRS)**

As medidas de UV-vis DRS das nióbias foram realizadas em espectrometro Varian Cary 5E na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. Como material de referência foi utilizado Teflon em pó (100 % de transmissão) e todos os dados apresentados foram obtidos pela equação Kubelka-Munken.

### **2.3.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para obter as imagens por MEV, as amostras foram montadas em suportes de alumínio *stubs*, com fita de carbono dupla faces colocadas sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro em evaporador (BALZERS SCD 050) e observadas em microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP.

### **2.3.4 Difractometria de raios X (DRX)**

Os materiais foram caracterizados por DRX, utilizando um difratômetro de raios X da Rigaku Geigerflex, equipado com um monocromador de grafite e

radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), a corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 15 a  $60^\circ$ .

### **2.3.5 Análise elementar (EDS)**

As amostras foram analisadas por energia dispersiva de raios-X em um equipamento EDS/INCA 350.

### **2.3.6 Decomposição de isopropanol**

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição de isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. A amostra foi colocada no tubo de quartzo (30 mg) sob fluxo de nitrogênio ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ). A temperatura no saturador foi mantida  $0^\circ \text{C}$  para produzir uma pressão de 4 mm Hg (ou 0,57% do composto orgânico em volume). Os produtos foram analisados por um sistema cromatográfico em linha (CG 17<sup>a</sup> da Shimadzu) com uma coluna capilar Carbowax (30 m x 0,32mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) em  $60^\circ \text{C}$  e detector FID em  $150^\circ \text{C}$ . A temperatura do injetor foi mantida em  $100^\circ \text{C}$ .

### **2.3.7 Análise de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$**

Os materiais foram caracterizados por adsorção/dessorção física de  $\text{N}_2$  a 77K, utilizando um equipamento AUTSORB-1, Quantacrome. A amostra foi previamente tratada a  $300^\circ \text{C}$  sob fluxo de nitrogênio por três horas. A distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma usando o

método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão relativa ( $p/p_0 = 0,200$ ).

#### 2.4 Teste de oxidação do corante azul de metileno (AM)

O azul de metileno é um corante catiônico utilizado como composto modelo em reações de oxidação por apresentar forte absorção na região do UV-visível ( $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ ), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação. A Figura 4 mostra a estrutura química do corante AM.

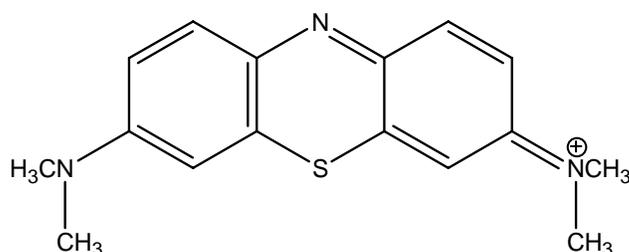


Figura 1 Estrutura química do corante azul de metileno

Os testes foram realizados utilizando uma lâmpada de radiação UV (vapor de mercúrio,  $\lambda = 275 \text{ nm}$ ), com potência 15 W e radiação solar (Fotocatálise) a temperatura do ambiente, utilizando-se 80,0 mL de solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de corante AM, 60,0 mg do catalisador. A reação foi interrompida em 120 minutos.

## 2.5 Monitoramento dos processos de oxidação

A eficiência do processo de oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1880S), no comprimento de onda 665nm, característico do corante azul de metileno.

Os produtos de degradação foram identificados por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI(+)-MS) Trap (Agilent-1100). As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de  $15 \mu\text{L min}^{-1}$ , com controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem ( $\text{N}_2$ ) foi de  $325^\circ\text{C}$  e fluxo de  $5 \text{ L min}^{-1}$ , com potencial de extração de íons de  $-3.500 \text{ V}$ . Além disso, análises de carbono orgânico total foram realizadas em um equipamento Shimadzu 500A, sobre atmosfera de ar sintético.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Otimização no tempo de tratamento dos materiais com $H_2O_2$

A primeira evidência da modificação química do catalisador após o tratamento com  $H_2O_2$  foi obtida pela formação de um sólido com coloração amarelada (Figura. 2), que pode ser atribuído à formação de grupos superficiais oxigenados, conhecidos como “peroxo” (BAYOT; DEVILLERS, 2006). Um esquema simplificado da modificação superficial para geração dos grupos é mostrado na Figura 3.

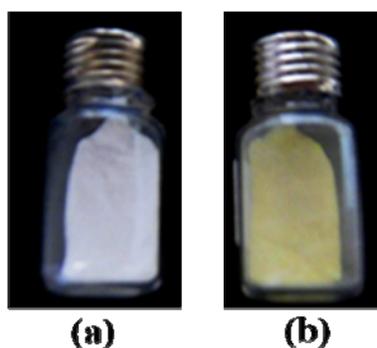


Figura 2 Fotografia do óxido de nióbia, antes (a) e após (b) o tratamento com peróxido de hidrogênio

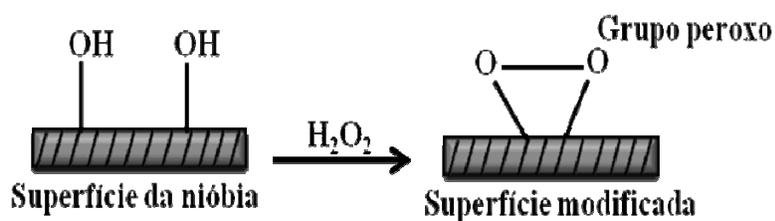


Figura 3 Esquema simplificado da modificação da superfície da nióbia

Foi realizada a otimização com relação ao tempo de tratamento da nióbia visando a geração de um maior número de grupos “peroxos” na superfície do material. A determinação foi feita pela titulação do excesso de  $H_2O_2$  com vanadato de sódio (OLIVEIRA et al., 2001). Os resultados para diferentes tempos de tratamento estão apresentados no Gráfico 1. Os resultados mostram que o tempo de tratamento da nióbia sintética que apresenta maior formação dos grupos peroxos é de 10 min produzindo aproximadamente  $1,8 \times 10^{23}$  sítios peroxos por grama de nióbia. Maiores tempos de tratamento, por exemplo 30 min de reação causa uma diminuição na formação desses sítios, que pode estar com degradação dos grupos peroxos formados com o excesso de  $H_2O_2$ .

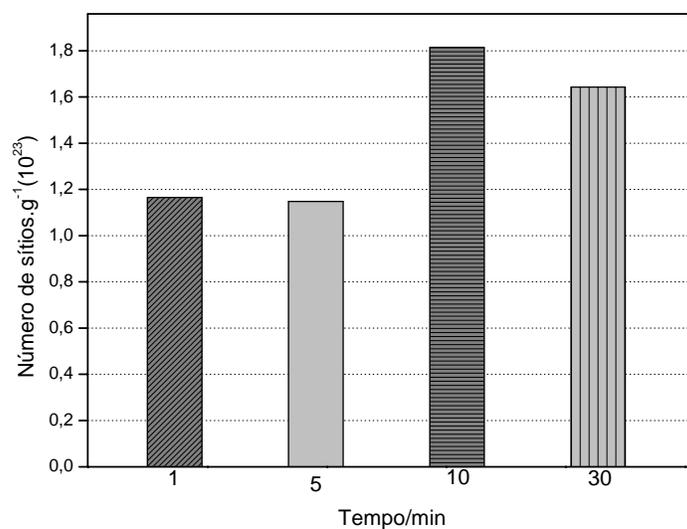
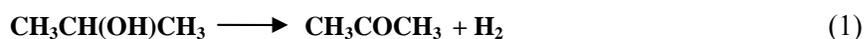


Gráfico 1 Cinética do tratamento da nióbia com peróxido de hidrogênio

## 3.2 Caracterizações

### 3.2.1 Reação de decomposição de isopropanol

Estudos sobre as propriedades ácidas e/ou básicas em óxidos metálicos têm sido investigados por meio da reação de decomposição do isopropanol (GERVASINI et al. 1997). Este tipo de reação é ideal para verificar a seletividade do catalisador, pois o isopropanol pode sofrer tanto a desidrogenação quanto a desidratação, de acordo com as seguintes equações.



Desse modo, pode-se verificar que a obtenção do produto da desidrogenação, ou seja, a acetona deve ser favorecida no caso de um catalisador com propriedades predominantemente oxidante, ao passo que, a formação do propeno deverá ser favorecida se o catalisador possui propriedades ácidas.

O Gráfico 2 apresenta o perfil de conversão do isopropanol. Podemos observar que todos os materiais apresentam alta atividade catalítica. Aqueles materiais dopados com molibdênio apresentaram conversão total do isopropanol em aproximadamente 360°C, enquanto os materiais sem Mo apresentaram uma conversão total em uma temperatura menor, em aproximadamente 290°C.

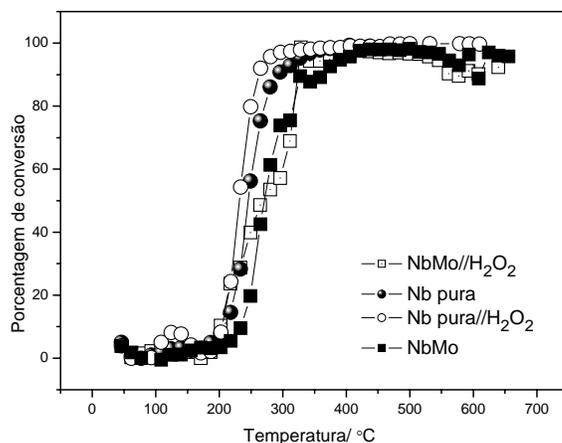


Gráfico 2 Porcentagem de conversão de isopropanol pelos catalisadores de nióbio

A análise por cromatografia gasosa dos produtos de reação indica a presença de dois produtos orgânicos, cetona e propeno, para todos os catalisadores. No entanto, o principal produto formado foi o propeno, indicando a seletividade dos catalisadores para formação desse produto.

A Figura 4 apresenta uma proposta simplificada das etapas da reação com o isopropanol. Nessa proposta simplificada do mecanismo, o isopropanol é molecularmente adsorvido pela coordenação dos pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio com o metal da superfície formando o intermediário propóxido. A formação do propileno é definida pela quebra da ligação C-O e formação de 2-propil como intermediário seguido pela  $\beta$ -eliminação de H (OLIVEIRA et al., 2009). ARAMENDIA et al., (1996) concluíram que a atividade desidratante na reação de decomposição do isopropanol está relacionada com a acidez de Brønsted presente nos materiais, observando assim a predominância desse tipo de acidez nos materiais pela alta seletividade na produção do propileno. Esses resultados sugerem que a presença do Mo pode ter

causado uma diminuição da quantidade de grupos ácidos acarretando em um aumento da temperatura de conversão do isopropanol.

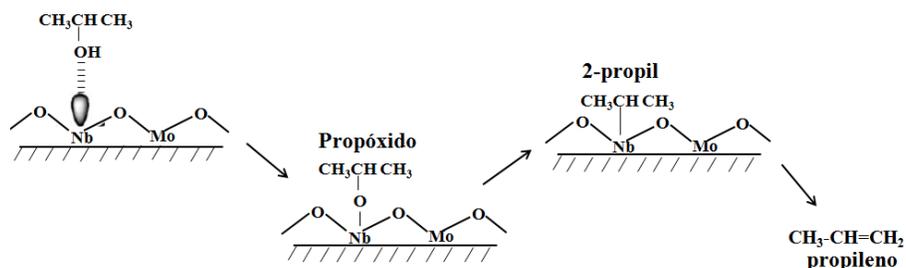


Figura 4 Mecanismo proposto para decomposição de isopropanol para a nióbia dopada com molibdênio

### 3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transmitância (FTIR) com transformada de Fourier

No espectro de FTIR (Gráfico 3), todas as amostras apresentaram uma banda larga entre  $500$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração  $\text{Nb-O}$  e  $\text{Mo-O}$ . O banda em aproximadamente  $1600$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  refere-se a vibrações  $\text{OH}$  na superfície (CANTÃO et al., 2010).

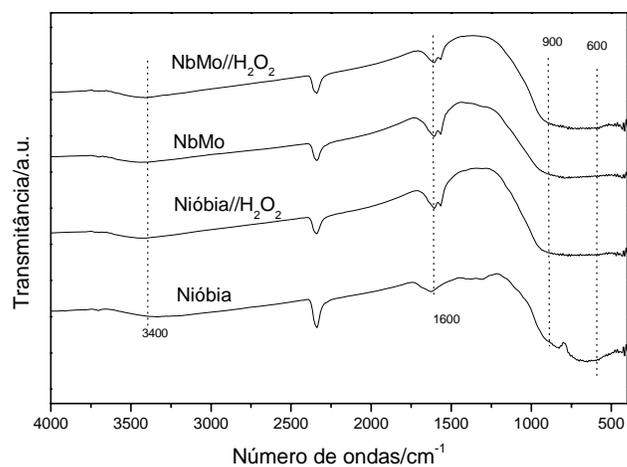


Gráfico 3 Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais.

### 3.2.3 Difratometria de raios X (DRX)

Os materiais sem o tratamento com peróxido de hidrogênio apresentam difratogramas com ausência de reflexões correspondentes à presença de fases cristalinas. Com o tratamento prévio dos materiais com peróxido de hidrogênio, observa-se com a calcinação a formação de fases cristalinas, apresentando reflexões que podem ser atribuídas a uma fase pseudo-hexagonal de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (TT-phase, JCPDS, 28-317) (ZHOU et al., 2008, RODRIGUES et al., 2010).

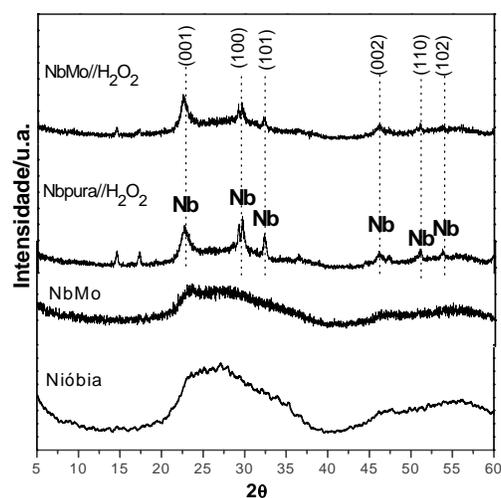


Gráfico 4 Difratoformas de raios-X para as nióbias

### 3.2.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na Figura 5. Pode-se observar que os fotocatalisadores não se dispõem de maneira uniforme com aglomerados de partículas de tamanhos variados e ainda que, o tratamento com  $H_2O_2$  provocou uma drástica alteração na morfologia dos materiais, principalmente no que diz respeito ao tamanho dos cristalitos, corroborando os dados obtidos por DRX.

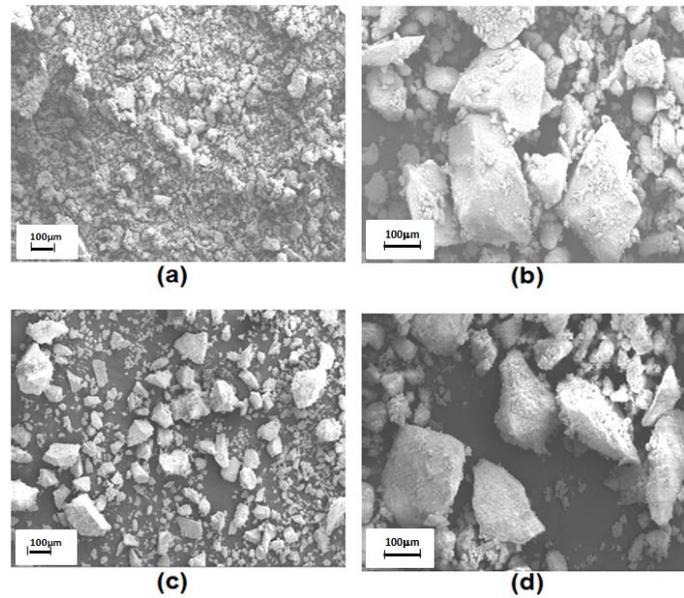


Figura 5 As imagens obtidas por MEV dos materiais: (a) Nióbia, (b) Nióbia/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (c) NbMo, (d) NbMo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 3.2.5 Análise elementar (EDS)

As análises de EDS foram realizadas para verificar o teor de molibdênio presente na nióbia. Os dados de análise elementar estão apresentados no Gráfico 5.

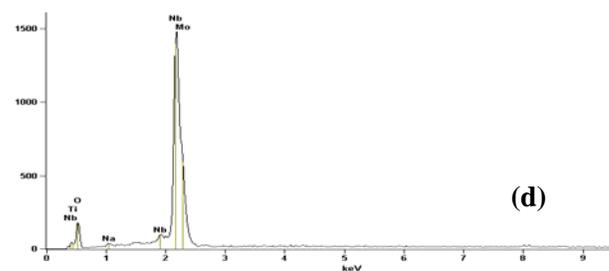
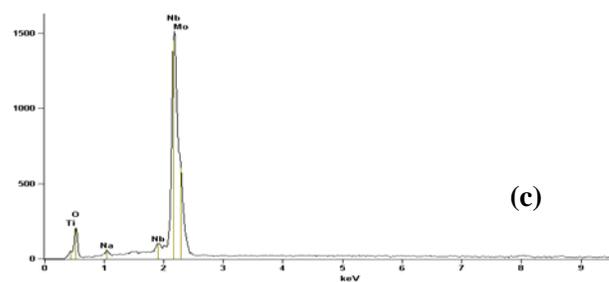
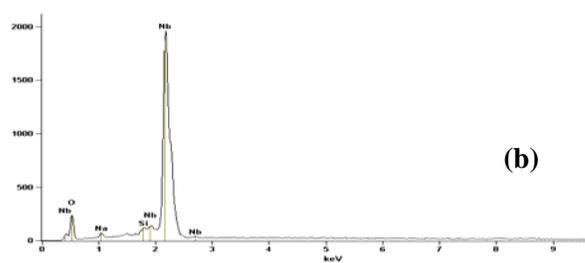
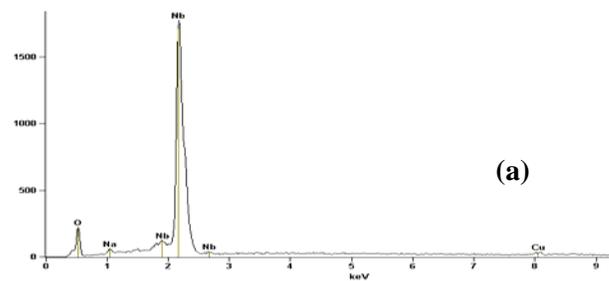


Gráfico 5 Análise elementar dos materiais: (a) Nióbia, (b) Nióbia/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , (c) NbMo, (d) NbMo/ $\text{H}_2\text{O}_2$

Os resultados mostram a presença somente de nióbio, oxigênio e sódio proveniente dos precursores na Nióbia e Niobia//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e nos materiais dopados com molibdênio há a presença de um sinal relacionado a esse elemento nas proporções de aproximadamente 2% em massa no óxido de nióbio.

### **3.2.6 Espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (DRS)**

Os valores aproximados de “band gap” foram obtidos a partir da primeira derivada dos espectros de reflectância na região do ultravioleta. A estimativa do “band gap” (Gráfico 6) está em aproximadamente 370 nm para o material sem qualquer modificação (Nióbia) e para a nióbia dopada com Mo (NbMo). Após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pode-se observar um deslocamento acentuado para região do visível na amostra de nióbia dopada com Mo (NbMo//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) com um valor de “band gap” em, aproximadamente, 415 nm, mostrando uma diminuição no valor de energia necessária para excitar os elétrons da banda de valência para banda de condução. Esses resultados sugerem que o tratamento prévio com peróxido de hidrogênio causa a diminuição da energia necessária para a geração do par elétron–buraco facilitando, dessa forma, a formação de radicais HO<sup>\*</sup>, necessários ao processo fotocatalítico. Observa-se ainda que a presença do Mo causou um maior deslocamento na energia de ativação dos materiais para a região de menor energia. Esse resultado sugere que a presença do Mo promove a formação de mais grupos peroxos, responsáveis pela diminuição da energia necessária para a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução. De fato, alguns trabalhos (ESTEVES et al., 2008, HILL et al., 1995) relatam a formação de peroxo molibdatos.

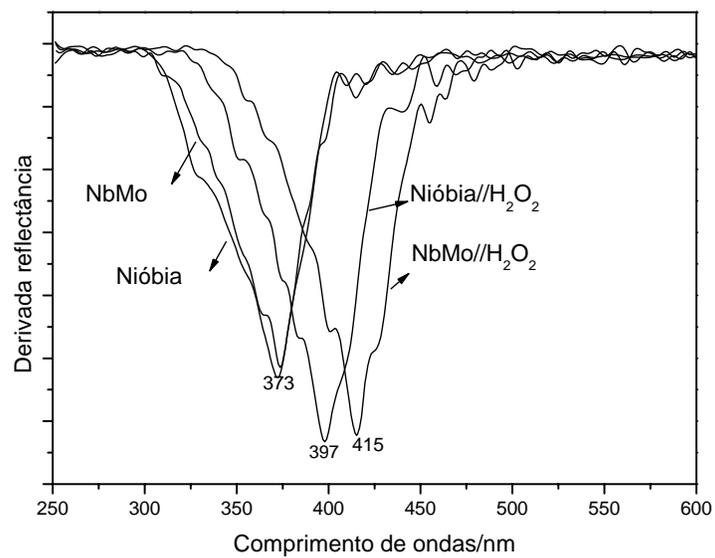


Gráfico 6 Primeira derivada do espectro UV/Vis das nióbias

## 4 TESTES DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO RADIAÇÃO UV

### 4.1 Espectroscopia UV-visível

Os resultados da cinética de adsorção e oxidação do corante orgânico azul de metileno monitorada por espectroscopia UV-visível são mostrados no Gráfico 7.

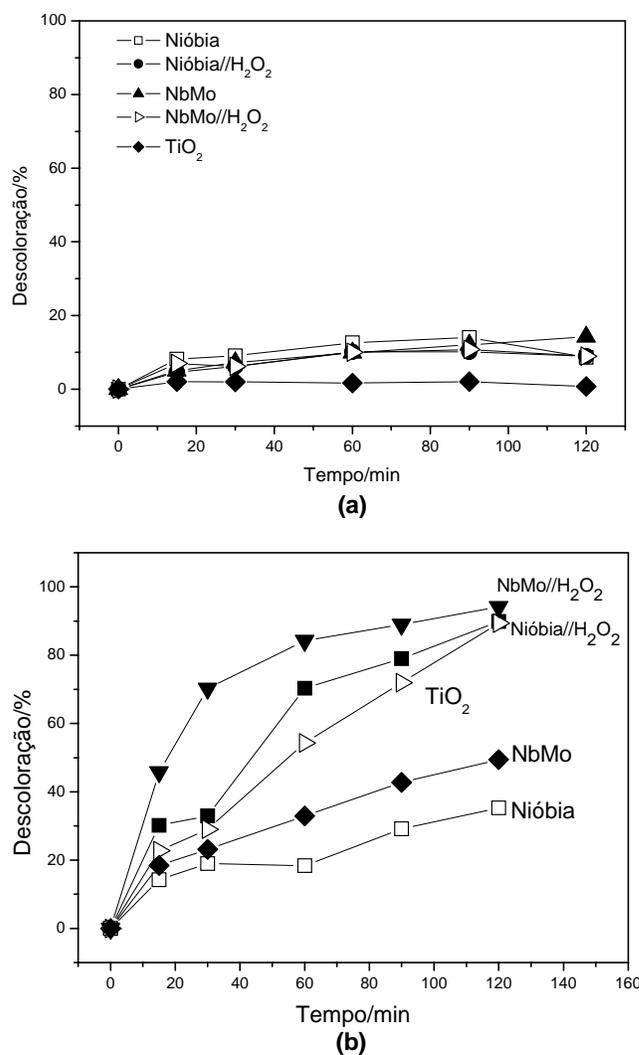


Gráfico 7 Cinética de adsorção (a) e oxidação utilizando radiação UV (b) do corante azul de metileno 50 mgL<sup>-1</sup>

Os materiais apresentaram baixa capacidade de adsorção do corante, aproximadamente 15% (Gráfico 7a). É interessante observar que após as modificações, principalmente após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os materiais tornaram-se mais ativos na oxidação do corante, como mostrado no Gráfico 7b.

Para essas amostras, após 120 min de reação, ocorreu uma descoloração de aproximadamente 95%. Essa eficiência pode ser atribuída ao tratamento com peróxido de hidrogênio que possibilitou a diminuição da energia “band gap” necessária para ativação dos fotocatalisadores, causando melhorias no processo fotocatalítico de geração de radicais HO<sup>•</sup>. É importante ressaltar que os materiais modificados com Mo e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentaram capacidade de remoção maior que o TiO<sub>2</sub>, o que atesta a potencialidade desses novos materiais.

#### 4.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-(+)-MS)

Estudos por ESI-MS permitem a identificação de possíveis intermediários de reação, o que pode ser útil no entendimento do mecanismo envolvido nas reações. Os resultados para as nióbias após 120 minutos de reação sob radiação UV são mostrados nos Gráficos 8 a e 8 b.

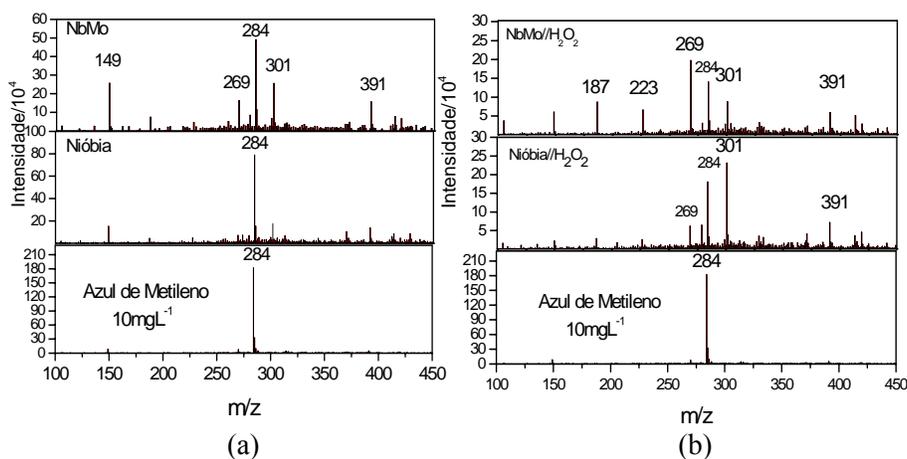


Gráfico 8 Espectros de massa para nióbias calcinadas após 120 minutos de reação sob radiação UV: (a) sem tratamento e (b) após o tratamento com peróxido de hidrogênio

O espectro de massas da solução padrão do corante AM apresenta somente um sinal  $m/z = 284$  devido à estrutura catiônica do corante. Para os espectros após 120 minutos de reação a total mineralização não foi alcançada, visto que intensos sinais  $m/z$  referentes aos intermediários da reação podem ser observados. Porém, para os materiais sem tratamento com  $H_2O_2$ , pode-se constatar no Gráfico 8 a que o material contendo Mo (NbMo) apresenta sinais com  $m/z=301$  relativa à hidroxilação da estrutura do corante (RAMALHO et al., 2009) e, o que é interessante, sinais com  $m/z=269$  e 149 que são relativos às estruturas formadas pela quebra da estrutura do AM, indicando um início do rompimento da estrutura mineralização do composto orgânico. Para os materiais tratados previamente com  $H_2O_2$  (Gráfico 8 b) os resultados são similares, com a ressalva de que a capacidade de formação de intermediários foram intensificadas, mostrando que os materiais modificados foram mais eficientes, assim como observados nos estudos por espectroscopia UV-Vis.

## **5 TESTES DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR**

Os teste de oxidação também foram realizados na presença da radiação solar para verificar a eficiência destes catalisadores frente a utilização de fonte natural (Gráfico 9).

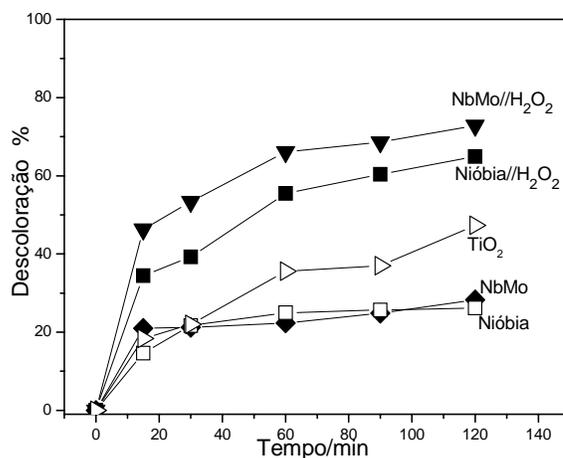


Gráfico 9 Cinética de oxidação do corante azul de metileno 50 mgL<sup>-1</sup> sob radiação solar

Como podemos observar no gráfico da cinética de oxidação monitorada por UV-Vis (Gráfico 9), os materiais apresentaram uma capacidade de descoloração da solução de azul de metileno de aproximadamente 27% para os materiais sem o tratamento com peróxido de hidrogênio e de 65 e 73% para Nióbia/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NbMo/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Novamente, a alteração nas propriedades foto-eletrônicas dos materiais, causada pelas modificações com Mo e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, explicam essa diferença na capacidade de remoção do corante. As reações também foram monitoradas por espectrometria de massas (ESI-(+)-MS) e os resultados apresentados no Gráfico 10. Podemos observar a presença de intermediários de reação para os materiais com e sem o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto podemos observar que para os materiais tratados ocorreu uma maior diminuição do sinal com  $m/z=284$  referente ao corante orgânico azul de metileno, mostrando a eficiência desses catalisadores também com a utilização de uma fonte de radiação natural.

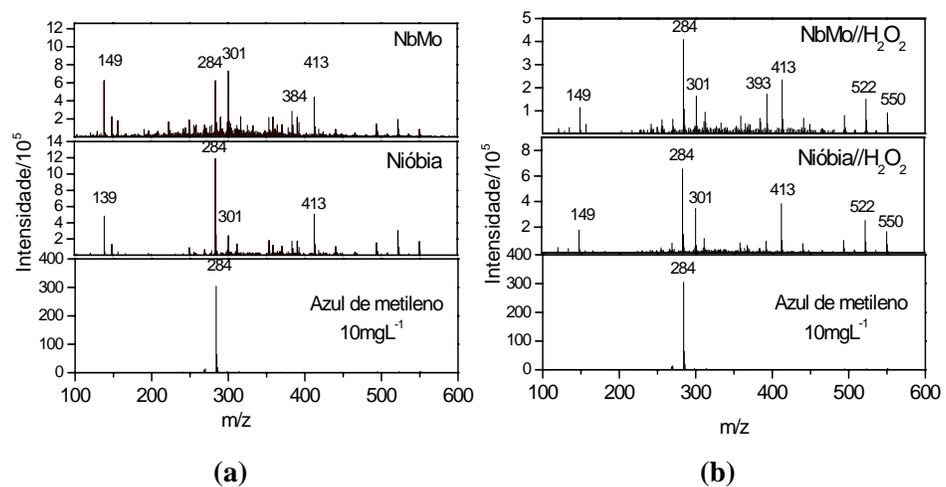


Gráfico 10 Espectros de massa das nióbias calcinadas após 120 minutos de reação sob radiação solar: (a) sem tratamento e (b) após o tratamento com peróxido de hidrogênio

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nessa parte do trabalho mostram a obtenção de novos óxidos de nióbio empregando uma rota de síntese inovadora, em que modificações propostas, como a dopagem com Mo e o tratamento com  $H_2O_2$ , melhoram significativamente as propriedades fotocatalíticas da nióbia.

No estudo de degradação do corante azul de metileno, na presença radiação ultravioleta e solar, o  $TiO_2$  apresentou menor capacidade de remoção do corante orgânico quando comparado às nióbias modificadas. Essa eficiência pode ser atribuída à dopagem do material e posterior tratamento com peróxido de hidrogênio que possibilitou a diminuição da energia de transição eletrônica entre as bandas de valência e condução necessária para ativação dos fotocatalisadores.

## REFERÊNCIAS

ARAMENDIA, M. A. et al. Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes: Study of the Dehydrogenation–Dehydration of 2-Propanol. **Journal of Catalysis**, Garching, v. 161, n. 2, p. 829-838, Jul. 1996.

CANTÃO, F. O. et al. Utilization of Sn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite for the removal of methylene blue. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, Nov. 2010.

CASTRO, C. S. et al. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 367, n. 1/2, p. 53-58, Oct. 2009.

ESTEVES, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communication**, Clemson, v. 10, n. 3, p. 330-332, Dec. 2008.

GERVASINI, A.; FENYVEST, J.; AUROX, A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. **Catalysis Letters**, v. 43, p. 219, 1997

HILL, C. L., PROSSER-McCARTHA, C. M., Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. **Coordination Chemistry Reviews** Toronto, v. 143, p. 407-455, Sept. 1995.

MINTI, H. et al. Chem. Quantum dots of cadmium sulfide in thin glass films prepared by sol-gel technique. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 183, n. 3/4, p. 277-282, Aug. 1991.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface activity by in situ CO adsorption. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 368, n. 1/2, p. 17–21, Oct. 2009.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 446, n. 1/3, p. 133–137, Sept. 2007.

OLIVEIRA, M. C. et al. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 188-190, Abr. 2001.

PRADO, A. G. S. et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 82, n. 3/4, p. 219, Aug. 2008.

RAMALHO, T. C. et al. The molecular basis for the behaviour of niobia species in oxidation reaction probed by theoretical calculations and experimental techniques. **Molecular Physics**, Abingdon, v. 10, p. 170-171, 2009.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O nanoparticles by water-in-oil microemulsion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Tucson, v. 356, n. 3, p. 125–128, Feb. 2010.

SANTANA, V. S.; MACHADO, N.R.C.F. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 133, p. 606, Apr. 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS (Lavras, MG), Luiz Carlos Alves de Oliveira, Produção e uso de compostos de nióbio reativo em processos catalíticos pelo tratamento com peróxido. BRn PI 0705991-4, 2008.

WANG, H.; XU, P., WANG, T., Doping of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in photocatalytic nanocrystalline/ nanoporous WO<sub>3</sub> films, Urbanav. **Thin Solid Films**, v. 388, n. 1/3, p. 68, Jul. 2001.

ZHOU, Y. et al. Preparation and spectroscopic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods. **Journal of Luminescence**, Athens, v. 128, n. 8, p. 1369–1372, Aug. 2008.

### CAPÍTULO 3

#### **Compósitos TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotocatalisadores para oxidação de compostos orgânicos em água**

##### **RESUMO**

Essa parte do trabalho refere-se ao desenvolvimento de material baseado na deposição de óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sobre dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) para serem testados como fotocatalisadores para a oxidação de compostos orgânicos em água. Embora o sistema TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> esteja relatado na literatura científica com bons resultados de atividade catalítica, no presente trabalho propomos uma modificação pelo tratamento prévio com peróxido de hidrogênio. Como relatado no capítulo anterior, a presença do nióbio promove a formação de grupos superficiais denominados grupos peroxos, que possuem uma coloração amarelada característica, que provocam a diminuição na energia necessária para geração do radical  $\bullet\text{OH}$ . O processo de degradação do corante orgânico azul de metileno, usado como molécula modelo foi monitorado através da espectroscopia UV-Vis, análise de Carbono Orgânico Total (TOC) e por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI(+)-MS). Os resultados mostram a formação do compósito com partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> altamente dispersas na superfície do TiO<sub>2</sub>, que após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentaram elevada capacidade de remoção do corante em meio aquoso.

Palavras-chave: Dióxido de titânio. Compósito. Luz solar.

## ABSTRACT

This part of the work is about the development of a material based on the deposition of niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) on titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) to be tested as photocatalysts for the oxidation of organic compounds in water. Although the system  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  is reported in scientific literature with good results in catalytic process, in this paper we propose a novelty in the modification of the material, i.e. treatment with hydrogen peroxide in order to decrease the band gap value. As reported in the previous chapter, the presence of niobium promotes the formation of peroxo groups, which cause the decreasing in energy needed to generate the  $\text{HO}\cdot$  radical. The degradation of organic dye methylene blue, used as a model molecule was monitored by UV-Vis spectroscopy, analysis of Total Organic Carbon (TOC) and mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-(+)-MS). The results showed the formation of composite particles of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  highly dispersed on the surface  $\text{TiO}_2$  that after treatment with  $\text{H}_2\text{O}_2$  presented a high capacity of dye removal from aqueous medium.

Keywords: Titanium dioxide. Composite. Sunlight.

## 1 INTRODUÇÃO

Vários são os semicondutores ativados por irradiação UV, geralmente óxidos de metais de transição; como por exemplo: sulfeto de cádmio, óxido de zinco, trióxido de tungstênio, sulfeto de zinco, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e dióxido de titânio, sendo o  $\text{TiO}_2$  o catalisador mais utilizado (ALBERICI; JARDIM, 1997) e motivo de vários trabalhos nos quais foi demonstrado a ação catalítica desse material na remoção de poluentes orgânicos presentes no ar e na água (SÁNCHEZ et al., 2001). O  $\text{TiO}_2$  é o catalisador mais utilizado por não ser tóxico, pelo seu baixo custo, possuir foto-estabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH e principalmente, por apresentar uma elevada atividade catalítica pela geração do radical hidroxila quando submetido à radiação ultravioleta. A possibilidade de ativação pela luz solar tem sido o alvo de diferentes pesquisadores, pois tornaria a fotocatalise um processo de tratamento de efluentes viável do ponto de vista econômico (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Existem três formas alotrópicas de  $\text{TiO}_2$ : anatase, rutilo e brookite, sendo as mais comuns, anatase e rutilo. Pelo fato do rutilo possuir características morfológicas, conforme as quais são dificultadas a adsorção do  $\text{O}_2$ , além disso, na forma anatase ocorre uma menor recombinação do e-/lacuna (condição favorável ao processo de fotocatalise) (TRYBA et al., 2003), possivelmente seja essa a explicação para a inadequação da sua utilização nos processos fotocatalíticos (TURRCHI; OLLIS, 1990). Apesar de ser o semicondutor mais fotoativo, pode ocorrer a recombinação elétron/lacuna, limitante ao rendimento total do processo. Na tentativa de diminuição das recombinações, estudos têm incorporado metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (ZIOLLI; JARDIM, 1998). Um exemplo é o caso do óxido de vanádio que juntamente com o  $\text{TiO}_2$  tem sido usado para a fotodegradação de tolueno e xileno .

Nesse sentido, essa parte do trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de compósitos de nióbia e dióxido de titânio e fazer o tratamento dos materiais com peróxido de hidrogênio, com a finalidade de melhorar as propriedades fotocatalíticas dos óxidos, para utilização na degradação de compostos orgânicos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese da Nióbia

A nióbia foi preparada gotejando lentamente 50,0 mL de NaOH ( $1 \text{ molL}^{-1}$ ) em um becker de 500 mL contendo 100 mL de solução dos sais  $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_n$  (CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá-MG) e  $\text{TiO}_2$  a  $70^\circ \text{C}$  sob agitação vigorosa. Em seguida, após a precipitação, filtrou-se a vácuo, sendo o material lavado com água destilada até pH 7. O material precipitado juntamente com o dióxido de titânio foi chamado de NbTi, enquanto para o dióxido de titânio puro, apenas de  $\text{TiO}_2$ .

### 2.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio

Os materiais foram previamente tratados com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 30% V/V) para a geração dos grupos peroxo superficiais. Para tanto, em 80,0 mg de NbTi adicionaram-se 8mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 80,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. Os sistemas foram mantidos sob agitação branda e constante por duas horas. Após esse período, os materiais foram lavados com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada e secos em estufa. O material, após a modificação com peróxido de hidrogênio, foi chamado de NbTi// $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterizações

A primeira evidência de modificação da superfície da nióbia sintética após o tratamento com peróxido de hidrogênio foi obtida pela alteração da cor do sólido de branco para amarelo (Figura 1). A coloração amarelada é formada somente com alguns metais de transição dos grupos V e VIB, quando colocados em contato com  $H_2O_2$ , ocorre a formação de grupos superficiais oxigenados, conhecidos como “grupo peroxo”, bastante relatada na literatura principalmente para reações em meio homogêneo (BAYOT; DEVILLERS, 2006).



Figura 1 Fotografia (a)  $TiO_2$ , (b) NbTi (c) NbTi// $H_2O$

#### 3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR de NbTi, NbTi// $H_2O_2$  e do  $TiO_2$  (Gráfico 1) apresentaram bandas características em  $3530\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento OH de superfície de Nb-OH e Ti-OH e um sinal típico em  $3200\text{ cm}^{-1}$ , devido à

hidroxila interna. Os materiais apresentam uma vibração em  $1600\text{ cm}^{-1}$  relacionadas com a água adsorvida na superfície dos materiais e uma banda larga entre  $500$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  correspondente vibrações angulares de Nb-O-Nb e Ti-O-Ti também podem ser observadas (OLIVEIRA et al., 2007 e HINO et al., 2004). As absorções, nas amostras contendo nióbia, em  $1402$  e  $1272\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento associados com o precursor de nióbio (NOWAK et al., 1999). Pode-se observar ainda uma diminuição do sinal de vibração OH superficial, o que pode ser devido ao tratamento prévio com peróxido de hidrogênio.

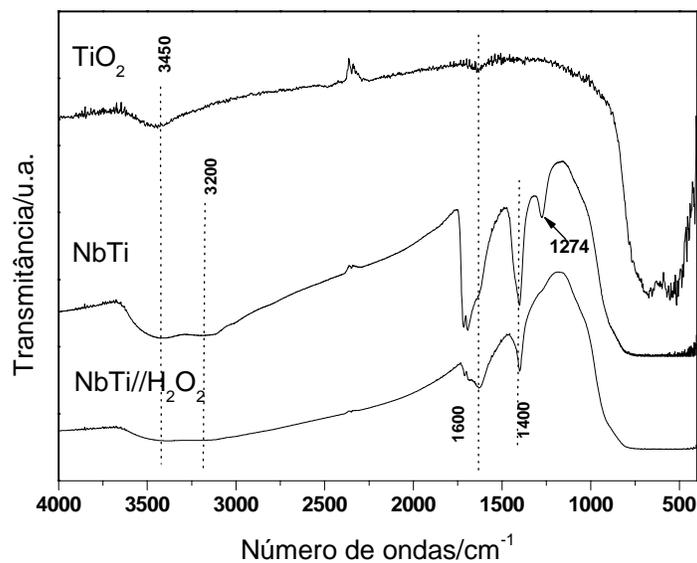


Gráfico 1 Espectros na região do infravermelho dos compósitos

### 3.1.3 Difratometria de raios-X (DRX)

O DRX do dióxido de titânio puro e dos compósitos com nióbia são mostrados no Gráfico 2. Podemos observar que a amostra de TiO<sub>2</sub> apresentou apenas a formação da fase anatase (JCPDS 89-4921), reflexões correspondentes

estão identificados no difratograma. O difratograma das amostras após a incorporação do nióbio (NbTi e NbTi //H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) apresentaram as mesmas reflexões da amostra pura. Tryba (2003) relata que o TiO<sub>2</sub> na forma anatase apresenta uma menor recombinação do par e-/lacuna no processo de fotocatalise heterogênea, o que é uma condição favorável. É interessante observar que reflexões referentes ao nióbio não foram detectadas, sugerindo que os cristais de óxido de nióbio estão presentes em tamanho de partícula muito pequenos e altamente dispersos o que é interessante para uso como catalisadores.

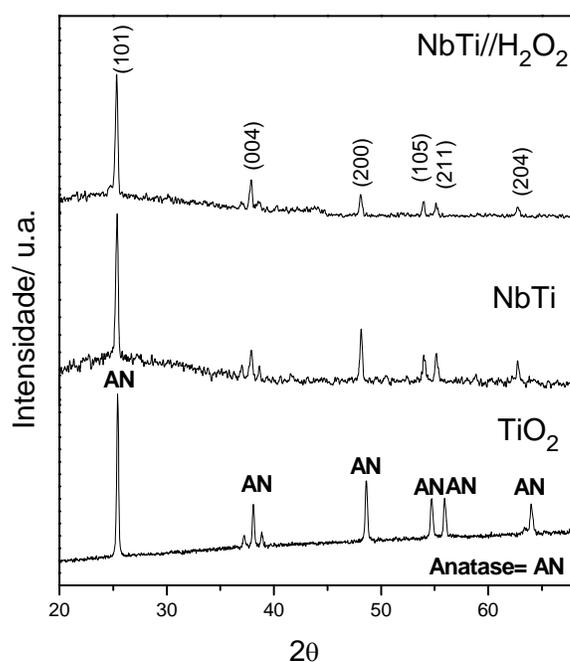


Gráfico 2 Difratogramas de raios-X para as amostras.

### 3.1.4 Espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (DRS)

Os materiais foram também analisados por espectroscopia de absorção UV-Vis o espectro obtido é mostrado no Gráfico 3. Essa técnica foi utilizada para determinar o “band gap” desses materiais, ou seja, a energia necessária para

excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução, a fim de melhor compreender as diferenças na atividade catalítica dos compósitos.

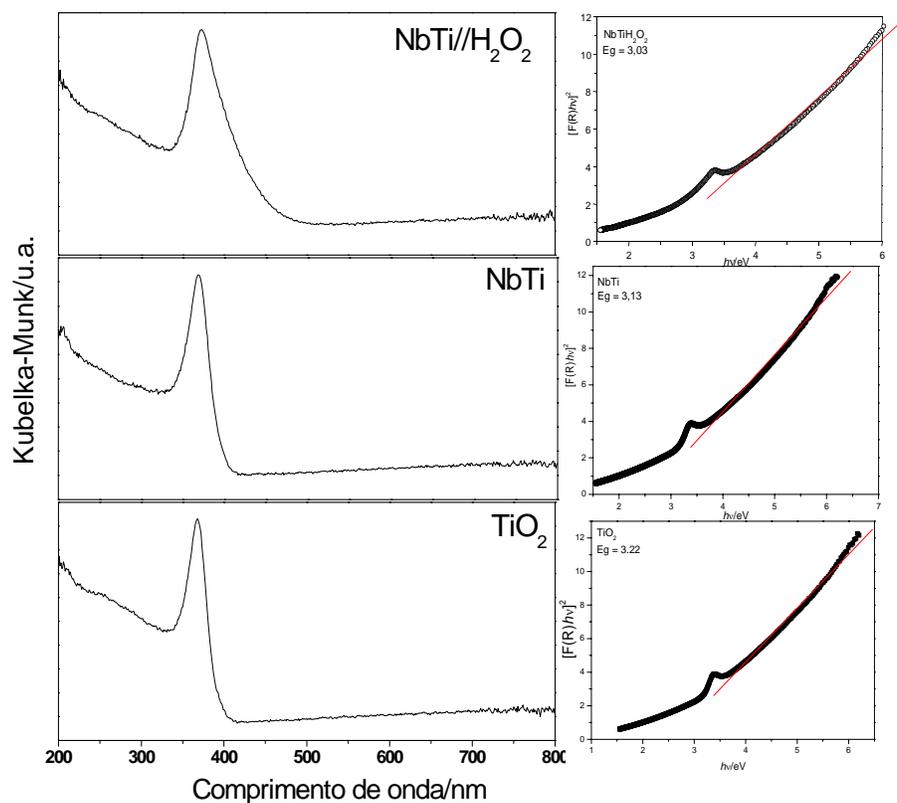


Gráfico 3 Espectros de reflectância difusa UV/vis dos catalisadores

Observa-se nos espectros um valor de band gap de 3,22 eV para o dióxido de titânio sem modificação ( $\text{TiO}_2$ ), sendo para o compósito NbTi observou-se uma ligeira diminuição para um valor de 3,13 eV. Após o tratamento prévio com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no entanto, observou-se uma grande mudança para o compósito de titânio e nióbia ( $\text{NbTi}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), com um valor de “band gap” em aproximadamente 3,03 eV. Isso mostra que a energia necessária para a formação do par elétron/buraco é inferior à apresentada pelo  $\text{TiO}_2$ , um fotocatalisador

clássico, indicando que os materiais podem ser bons catalisadores para aplicação em fotocatalise. A Figura 2 apresenta uma ilustração simplificada dos materiais obtidos com os respectivos valores de energia de excitação. O valor de energia de 3,03 eV, relativa ao “band gap” obtido para o compósito modificado previamente pelo tratamento com  $H_2O_2$ , corresponde a energia na região do visível mostrando claramente que a modificação produz um material com possibilidades de ser usado com eficiência na presença de radiação solar.

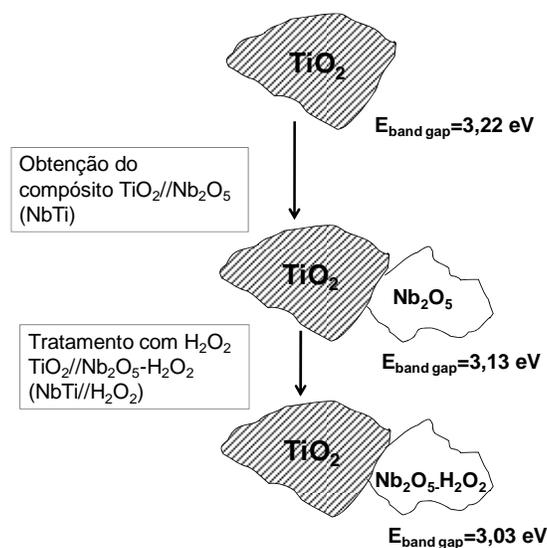


Figura 2 Esquema simplificado dos materiais e suas respectivas energias do “band gap”

### 3.1.5 Área superficial específica (BET)

As propriedades texturais dos materiais foram caracterizadas por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Gráfico 4).

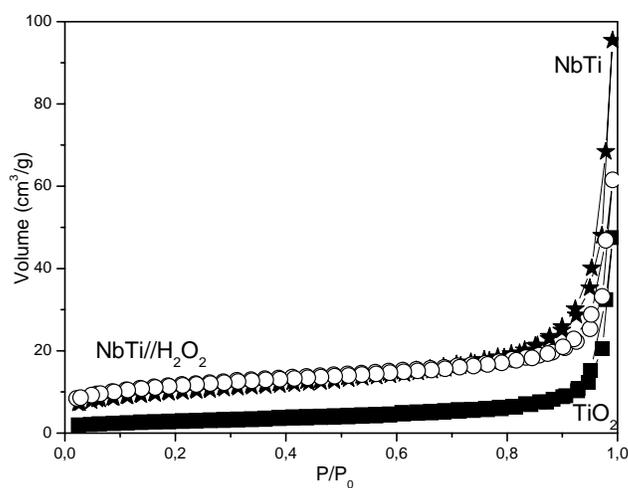


Gráfico 4 Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K dos materiais

Os materiais apresentaram valores de área superficial específica de 10, 34 e  $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $TiO_2$ , NbTi e NbTi// $H_2O_2$ , respectivamente. O perfil das isotermas do Gráfico 4 sugere um material não poroso com isotermas do tipo II segundo classificação da IUPAC (1982). Observa-se que com a formação do compósito ocorre um ligeiro aumento da área superficial específica, que pode ser devido à área do óxido de nióbio presente no material ou ainda a poros interpartículas gerados na formação do compósito.

### 3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada pela microscopia eletrônica de varredura, e as micrografias apresentadas na Figura 3.

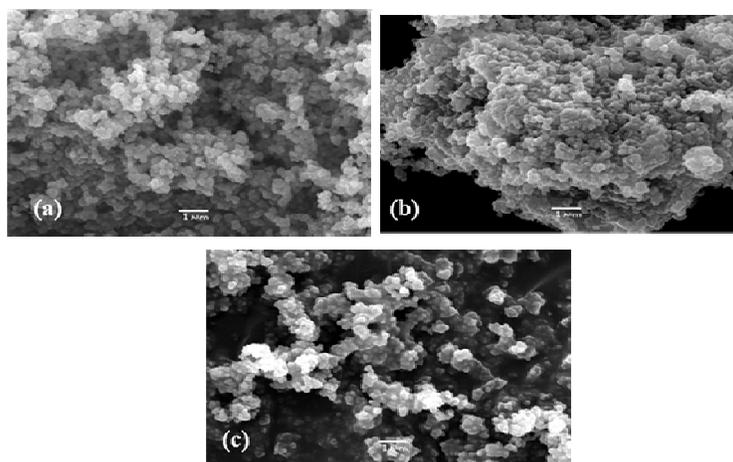


Figura 3 Micrografias dos materiais: (a) NbTi, (b) NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (c) TiO<sub>2</sub>

As micrografias mostram que as amostras não estão disponíveis de maneira uniforme e as partículas não apresentam tamanho uniforme. Existe a ocorrência de agregados de tamanhos irregulares. O material pré-tratado com peróxido de hidrogênio, NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresenta-se como grãos aglomerados mais espaçados que os outros dois materiais.

### 3.1.6 Análise elementar (EDS)

A análise dispersiva de raios-X, apresentada no Gráfico 5, foi feita para verificar os componentes presentes nas amostras.

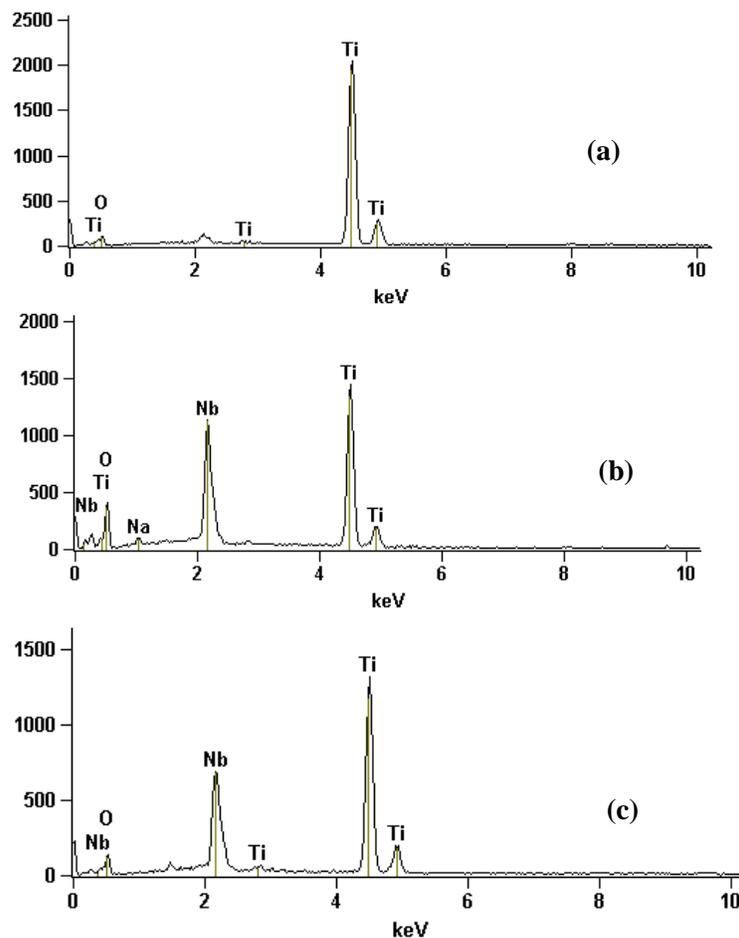


Gráfico 5 Análise elemental dos materiais: (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) NbTi, (c) NbTi// $\text{H}_2\text{O}_2$

Através da análise elemental observa-se que os compósitos apresentaram tanto titânio quanto nióbio em sua estrutura. A amostra NbTi apresentou uma grande quantidade de nióbio na sua estrutura cerca 9% em massa, quando comparada à amostra pré-tratada com peróxido de hidrogênio (NbTi// $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com 5 % em massa de Nb. Isso pode ter ocorrido devido à lixiviação de parte do nióbio durante o processo de tratamento com peróxido de hidrogênio. Esses resultados confirmam a formação do compósito  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

uma vez que a presença do Nb não havia sido detectada pela difratometria de raios-X, corroborando os dados daquela técnica onde sugeriu-se que a fase de Nb estaria presente como partículas altamente dispersas.

### 3.2 Testes de oxidação utilizando radiação ultravioleta

#### 3.2.1 Monitoramento via espectroscopia UV-Vis

As cinéticas de adsorção (Gráfico 6 a) e oxidação (Gráfico 6 b) do corante azul de metileno para amostras foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis, em 665nm.

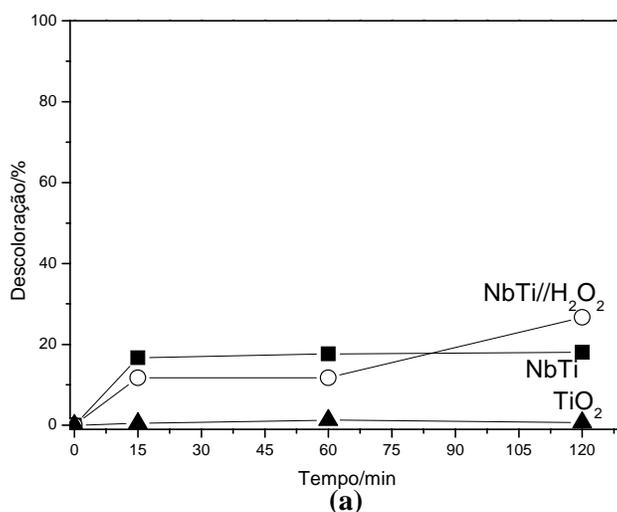
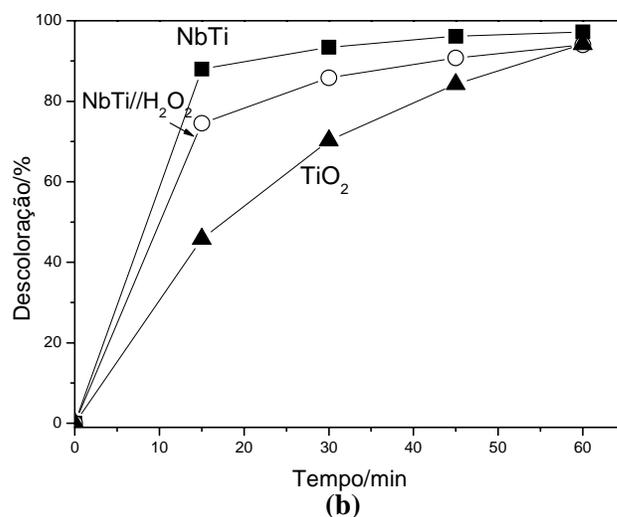


Gráfico 6 Cinética de adsorção (a) e oxidação utilizando radiação UV (b), do corante azul de metileno, monitorada por espectroscopia de UV-Vis

(...continua...)



Através do Gráfico 6 a observa-se que os catalisadores apresentaram baixa capacidade de descoloração via adsorção, com valores de aproximadamente 26, 18 e 1% para NbTi//H<sub>2</sub>O, NbTi e TiO<sub>2</sub> respectivamente.

Por outro lado, quando foi utilizada a radiação ultravioleta na reação, ocorreu um aumento na porcentagem de descoloração para aproximadamente 93, 85 e 70% para NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NbTi e TiO<sub>2</sub> respectivamente, apenas após 30 min de reação. Esses resultados comprovam a eficiência desses catalisadores, especialmente os materiais formados pela mistura de TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NbTi e NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para aplicação na fotocatalise. No entanto, a remoção da coloração da solução não significa que houve oxidação completa do corante. Desse modo, a reação também foi monitorada por espectrometria de massas com ionização via electrospray (ESI(+)-MS) e feita a análise de carbono total, para se obter informações sobre intermediários formados durante a reação e uma possível mineralização do composto orgânico (RAMALHO et al., 2009).

### 3.2.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por electropray (ESI-(+)-MS)

A identificação dos intermediários de reação foi realizada através de espectrometria de massas com ionização por electropray. A formação dos intermediários foi monitorada nos tempos de 30 min (Gráfico 7) de reação sob a incidência de radiação UV,  $\lambda=275\text{nm}$ .

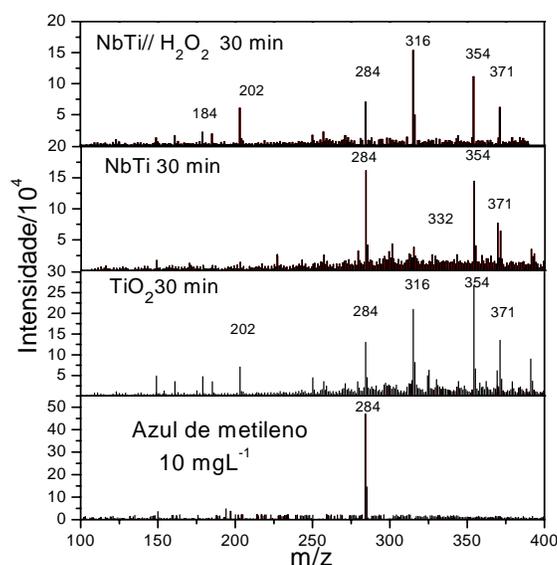


Gráfico 7 Monitoramento por espectrometria de massas (ESI-(+)-MS) da oxidação do corante AM utilizando radiação UV após 30 min de reação

O espectro do corante azul de metileno, à partir da sua solução padrão, mostra apenas um sinal em  $m/z = 284$  devido à sua estrutura catiônica. Após 30 min de reação observa-se uma significativa diminuição da intensidade do sinal referente ao corante AM para os catalisadores empregados, corroborando os dados de cinética de descoloração. Observa-se também aparecimento de intermediários de reação com valores  $m/z = 316, 354, 371,$  e  $202,$  dentre outros.

Esses resultados mostram que os catalisadores não apenas removem a coloração da solução, mas também promovem a degradação da molécula orgânica, comprovada pelo aparecimento de sinais  $m/z$  menores que 284. É interessante observar que os sinais  $m/z$  de 316, 354 e 371 correspondem às primeiras etapas de oxidação sugerindo hidroxilações sucessivas do composto orgânico seguida pela ruptura do anel, com formação de espécies com razão  $m/z$  menores que 284 (ESTEVEZ et al., 2008).

A fim de se obter resultados da capacidade de mineralização do composto orgânico através do processo fotocatalítico, foi realizada a análise do teor de carbono total presente na solução após 30 min de reação (Tabela 1). Os fotocatalisadores apresentaram capacidade de remoção de carbono comparável à de materiais com elevada performance catalítica relatada na literatura (LIN et al., 2003). Os resultados mostraram ainda que os fotocatalisadores modificados com óxido de nióbio, NbTi e NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram os mais ativos na remoção de carga orgânica da solução, após 30 min de reação, estando de acordo com as análises monitoradas por espectroscopia UV-Vis e espectrometria de massas.

Tabela 1 Porcentagem de remoção de carbono.

<b>Material</b>	<b>Remoção de Carbono/%</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	35
<b>NbTi</b>	42
<b>NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	56

### 3.3 Teste de oxidação utilizando radiação solar

A atividade catalítica dos compósitos e do dióxido de titânio na oxidação do corante AM foi também testada na presença de radiação solar. Os

resultados da cinética de oxidação monitorada por espectroscopia UV-visível são mostrados no Gráfico 8.

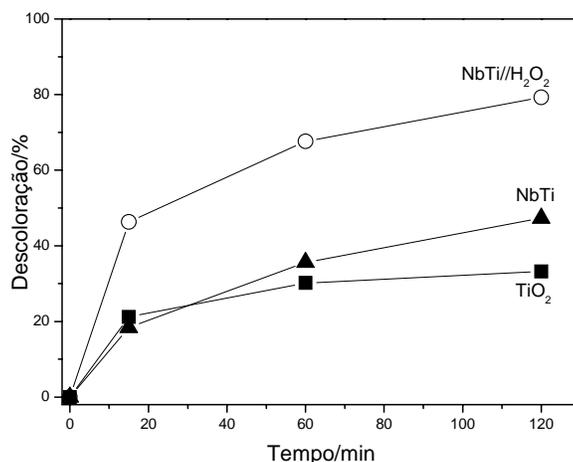


Gráfico 8 Cinética de oxidação utilizando radiação solar do corante azul de metileno, monitorada por espectroscopia de UV-vis

Os resultados apresentados no Gráfico 8 mostram mais claramente o efeito nas propriedades catalíticas, sob radiação solar, causado pela formação do composto, e principalmente, com o tratamento prévio com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formação do material NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Após 60 minutos de reação, os materiais apresentaram cerca de 30, 35 e 68% de descoloração da solução, para TiO<sub>2</sub>, NbTi e NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. O material com menor energia de ativação, formação do par e-/lacuna, apresentou acentuada atividade de remoção do corante corroborando os dados obtidos pelos estudos por reflectância difusa UV-vis (ver Gráfico 3). Daqueles dados obteve-se que o material formado pela mistura TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e modificado pelo tratamento com peróxido de hidrogênio apresenta capacidade de absorção na região do visível (Energia do “band gap” = 3,03 eV) gerando radical <sup>•</sup>OH para a realização do processo fotocatalítico.

A fim de se entender esse comportamento e monitoramento dos intermediários de reação, foi realizado estudos por ESI-(+)-MS após 60 minutos de reação (Gráfico 9). Pode-se observar a formação de intermediários de reação do corante com os sinais  $m/z=301$  e  $391$ . Observam-se ainda sinais, já relatados na literatura, referentes à da quebra da estrutura do corante com  $m/z=149$  e  $169$  (OLIVEIRA et al 2007). A maior eficiência na diminuição do sinal  $m/z=284$  e a maior formação de intermediários de reação apresentados pelo fotocatalisador NbTi//H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> confirmam os dados anteriormente observados no monitoramento por espectroscopia UV-Vis. Esses resultados confirmam que a diminuição da energia de ativação do catalisador causada pela incorporação do nióbio e tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afeta diretamente a performance catalítica do material.

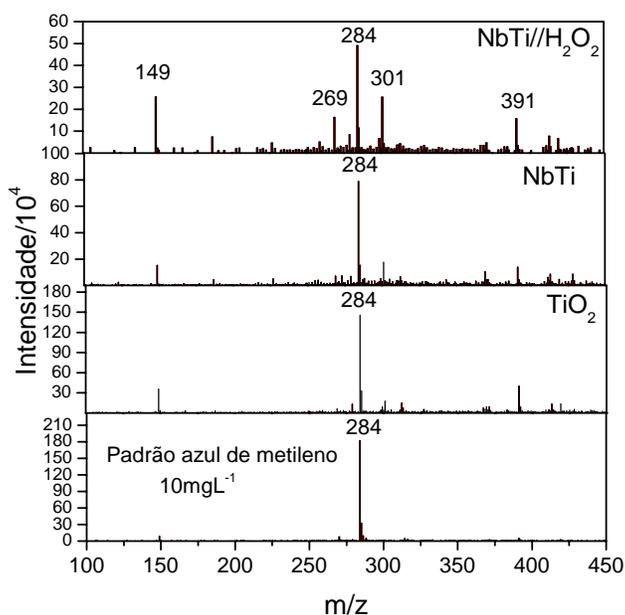


Gráfico 9 Espectros de massas (ESI-(+)-MS) da oxidação do corante AM utilizando radiação solar

#### 4 CONCLUSÃO

Nessa parte do trabalho, compósitos contendo  $\text{TiO}_2$  e óxido de nióbio foram preparados e testados como fotocatalisadores na degradação do corante orgânico azul de metileno. A parte inovadora apresentada aqui consiste em tratamento simples do compósito  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  com peróxido de hidrogênio o que causou a geração de material com elevada capacidade de descoloração e mineralização do composto orgânico em água. O tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$  promove a formação de grupamentos “peroxo” o que aumentou a capacidade do material na absorção de luz na região do visível. Desse modo, o processo fotocatalítico, com geração do radical  $\cdot\text{OH}$ , ocorre de maneira menos onerosa, uma vez que, pode-se utilizar a radiação solar para ativação dos fotocatalisadores. De fato, no estudo de degradação do corante azul de metileno, principalmente sob a incidência de radiação solar, o  $\text{TiO}_2$  apresentou menor capacidade de oxidação do corante quando comparado com o compósito  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  modificado. Essa eficiência pode ser atribuída à diminuição da energia “band gap” necessária para ativação dos fotocatalisadores.

Os resultados apresentados nesse trabalho sugerem que processos fotocatalíticos mais eficientes e menos onerosos podem ser preparados visando tornar-lo possível em escala industrial. É sabido que um dos entraves para o uso do já conhecido e eficiente processo fotocatalítico tem relação com a necessidade de se empregar radiação ultravioleta artificial. Dessa forma, novas etapas de otimização de preparo dos compósitos e também das condições reacionais serão realizadas em trabalhos futuros. Além disso, reações em fluxo e com os materiais depositados em superfícies inertes deverão ser investigados.

## REFERÊNCIAS

- ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 14, n. 1/2 p. 55-68, Dec. 1997.
- BAYOT, D. et al. Spectroscopic and structural characterization of water-soluble peroxo complexes of niobium (V) with N-containing heterocyclic ligands. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 359, p. 1390, 2006.
- CHITOSE, N. et al. Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO<sub>2</sub> induced by UV,  $\gamma$ -ray and electron beams. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 50, n.8, p. 1007-1013, Mar. 2003.
- ESTEVEZ, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communication**, Clemson, v. 10, n. 3, p. 330-332, Dec. 2008.
- HINO, M.; KURASHIGE, M.; ARATA, K. Synthesis of a solid acid of tungsta-niobia more active than aluminosilicates for decompositions of cumene, ethylbenzene, and toluene. **Catalysis Communication**, Clemson, v. 5, n. 3, p. 107, Mar. 2004.
- LIN, S. S. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO<sub>2</sub> catalyst-effect of reaction conditions. **Water Research**, Julianalaan, v. 37, n. 4, p. 793-800, Feb. 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72. Fev. 1998.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review**, Colorado, v. 99, p. 3603-3624, 1999.
- OLIVEIRA, L. C. A. et al. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 446, n. 1/3, p. 133-137, Sept. 2007.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A, General**, Amsterdam, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan. 2007.

RAMALHO, T. C. et al. The molecular basis for the behaviour of niobia species in oxidation reaction probed by theoretical calculations and experimental techniques. **Molecular Physics**, Abingdon, v. 10, p. 170-171, 2009.

SÁNCHEZ, B. et al. Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea**, 1. ed. La Plata: Rede CYTED, 2001.

TRYBA, B.; MORAWSKI, A. W.; INAGAKI, M. A new route for preparation of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 203-208, Oct. 2003.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, Garching, v. 22, n. 2, p. 178-192, Dec. 1990.

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

## ANEXOS

## ANEXO A - Artigo Catalysis Communication

Catalysis Communications 10 (2008) 330–332



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/catcom](http://www.elsevier.com/locate/catcom)

New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants

Andre Esteves<sup>a</sup>, Luiz C.A. Oliveira<sup>a,\*</sup>, Teodorico C. Ramalho<sup>a</sup>, Maraisa Goncalves<sup>a</sup>, Alexandre S. Anastacio<sup>a</sup>, Hudson W.P. Carvalho<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Federal University of Lavras, Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, Minas Gerais, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Caixa-Postal 355, CEP 14801-970 Araraquara, São Paulo, Brazil

## ANEXO B - Artigo Topics in Catalysis

Top Catal  
DOI 10.1007/s11244-011-9641-x

1 ORIGINAL PAPER

2 **Photocatalytic Degradation of Organic Compound in Water using**  
3 **Synthetic Niobia: Experimental and Theoretical Studies**

4 André E. Nogueira · Teodorico C. Ramalho ·  
5 Luiz C. A. Oliveira

6  
7 © Springer Science+Business Media, LLC 2011

8 **Abstract** The present work describes novel materials  
9 based on niobia oxides destined to oxidize an organic  
10 compound in aqueous medium via heterogeneous photo-  
11 catalysis. The organic compound decomposition study was  
12 realized with a typical basic dye, methylene blue. The  
13 analysis of the products, with electrospray ionization mass  
14 spectrometry (ESI-MS), showed that the dye was succes-  
15 sively oxidized in different intermediate compounds. These  
16 results strongly suggest that the oxidation of the organic  
17 dye involves oxidizing species mainly generated after  
18 previous treatment with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

19  
20 **Keywords** Synthetic niobia · Oxidation · Photocatalysis ·

such source as starting material for different processes. 34  
Recent studies have shown the efficiency of Nb-based 35  
catalysts in the oxidation of organic compounds in aqueous 36  
solution [5, 6]. In heterogeneous catalysis, main applica- 37  
tions involve Nb compounds as promoters of, and support 38  
for, other metals mainly due to the increase of catalytic 39  
activity and stability of the catalyst. Generally, the most 40  
common catalyst systems are with silica, alumina, and 41  
zeolites [7–10]. Alternatively, photo-catalysts can be pre- 42  
pared with Niobium oxide added to titanium oxide [8]. A 43  
direct use of Niobium oxide as the singular catalyst is 44  
scarce in literature, at least to our knowledge [11, 12]. 45

Thus, the aims of this work were to synthesize, and to 46

## ANEXO C - Artigo Energy & Fuels

Energy Fuels 2010, 24, 4793–4796 · DOI:10.1021/ef100876k  
Published on Web 08/31/2010

**energy**fuels  
article

### Modified Niobia As a New Catalyst for Selective Production of Dimethoxymethane from Methanol

Nayara T. Prado,<sup>†</sup> Francisco G. E. Nogueira,<sup>†</sup> Andre E. Nogueira,<sup>†</sup> Cleiton A. Nunes,<sup>†</sup> Renata Diniz,<sup>‡</sup> and Luiz C. A. Oliveira<sup>\*†</sup>

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Federal University of Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras, MG, Brazil, and  
<sup>‡</sup>Department of Chemistry, Federal University of Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil

Received June 24, 2010. Revised Manuscript Received August 25, 2010

---

Synthetic niobia, after an innovative surface modification, was utilized for synthesis of dimethoxymethane (DMM) from methanol. A bifunctional niobium oxide, obtained by a previous treatment with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, presented a highly selective production of DMM in the liquid phase. The analysis of the product with mass spectrometry showed that dehydration/oxidation takes place to selectively produce DMM. The results strongly suggest that the simultaneous methanol dehydration and oxidation involves bifunctional properties of the niobias with acid sites and oxidizing species generated after the modification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, which were identified by Raman spectroscopy with a strong signal at 888 cm<sup>-1</sup> assigned to ν(O–O) due to the peroxy species generated in modified niobia.

---

**ANEXO D - Artigo em preparo: Applied Catalysis B: Environmental**

**PHOTOCATALYSTS BASED ON THE SYSTEM  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  FOR THE  
OXIDATION OF ORGANIC CONTAMINANTS UNDER SUNLIGHT**

**André E. Nogueira<sup>a</sup>, Isabela A. Castro<sup>a</sup>, Teodorico C. Ramalho<sup>a</sup>,**

**Luiz C. A. Oliveira<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Department of Chemistry, Federal University of Lavras, Caixa Postal 3037,*

*CEP 37200-000 Lavras, Minas Gerais, Brasil.*