

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS
NITROGENADOS UTILIZANDO
DIFERENTES SUPORTES IMPREGNADOS
COM ESTANHO**

FABIANE DE OLIVEIRA CANTÃO FONSECA

2009

FABIANE DE OLIVEIRA CANTÃO FONSECA

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS UTILIZANDO
DIFERENTES SUPORTES IMPREGNADOS COM ESTANHO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, para a obtenção do título de “Doutor”.

Orientador
Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

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

Fonseca, Fabiane de Oliveira Cantão.

Remoção de compostos nitrogenados utilizando diferentes
suportes impregnados com estanho / Fabiane de Oliveira Cantão
Fonseca. – Lavras : UFLA, 2009.

98 p. : il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Walclée de Carvalho Melo.

Bibliografia.

1. Estanho. 2. Adsorção. 3. Oxidação. 4. Azul de metileno.
5. Quinolina. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 660.2995

– 661.0686

FABIANE DE OLIVEIRA CANTÃO

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS UTILIZANDO
DIFERENTES SUPORTES IMPREGNADOS COM ESTANHO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, para a obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em 2 de março de 2009.

Profª Drª Zuy Maria Magriotis UFLA

Prof. Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Prof. Dr. José Danilo Ayala UFMG

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva UFLA

Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo
UFLA
(orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A todos que torcem por mim,

OFEREÇO.

À Júlia (meu eterno bebê), a minha mãe Maria José, aos meus
tios, avó, irmãos e ao meu esposo, Estevão, com muito carinho.

DEDICO.

*“O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquenta e esfria,
Aperta e daí afrouxa,
Sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem...”*

João Guimarães Rosa.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, que está presente em todos os momentos da minha vida, fazendo de mim esta pessoa feliz que sou.

Aos professores Walclée e Luiz Carlos, pela orientação e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos que conviveram comigo durante esses últimos anos: Sarah, Marcele, Kele, Diana, Zé Galinha, Cíntia, João, Eliane, Elaine, Lílian, Cris, Dedé, Gui, Anelise, Ana Carolina, Priscila, Nayara, Fran, Alexandre. Lembrarei de todos vocês com muito carinho.

Às grandes amigas Iara e Paulize, pelo convívio diário; com vocês, a vida é sempre “colorida”. Amo vocês!!!

À amiga Maráisa, muito obrigada pela ajuda em algumas análises ao longo deste trabalho. Torço demais por você!!!

À Aline, pelo grande auxílio na realização deste trabalho. Lembrarei-me de você com um carinho especial e desejo que, na sua caminhada científica, encontre alguém tão especial quanto você.

Aos professores Mário, Malu, Luiz e Graça, pelos ensinamentos.

Aos demais professores: Matheus, Teodorico, Elaine e Zuy, pela convivência diária e atenção.

À professora Adelir, pela paciência e contribuição ao meu projeto de qualificação e, sobretudo, pela amizade.

Aos funcionários do Departamento de Química: Miriam, Xulita, Joalis, Dona Selma. Muito obrigada pela cooperação!

Ao Departamento de Química da UFMG, pelas análises Mossbauer e área superficial, em especial à amiga Diana.

À minha mãe, Maria José, aos meus irmãos, Fernando e Franciane, à minha avó Titinha, aos meus tios Antônio Carlos e Rosária, à minha sogra Geny e à minha cunhada Giselle, pelo incentivo e apoio.

À minha filha, Júlia, e meu esposo, Estevão; os grandes amores da minha vida.

Aos professores Jonas, Zuy, Joaquim e Danilo (membros da banca de avaliação), por aceitarem o convite e pelas sugestões para o enriquecimento deste trabalho.

À Capes pela concessão de bolsa de estudo.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
RESUMO GERAL.....	vi
GENERAL ABSTRACT.....	vii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução Geral.....	1
2 Referencial Teórico.....	3
2.1 Processos catalíticos.....	3
2.2 Catalisadores.....	3
2.3 Suporte catalítico e sua utilização.....	4
2.3.1 Incorporação do catalisador ao suporte por impregnação.....	4
2.4 Suportes catalíticos utilizados.....	6
2.4.1 Óxido de nióbio (Nb ₂ O ₅): ocorrência e utilização.....	6
2.4.2 Carvão Ativado (CA).....	7
2.4.2.1 Aplicações do CA.....	8
2.5 Estanho.....	9
2.5.1 Aplicações do estanho.....	9
2.6 Contaminação ambiental.....	10
2.6.1 Corantes.....	11
2.6.1.1 Azul de metileno (AM).....	12
2.6.2 Processos utilizados na remoção de contaminantes em efluentes aquosos.....	13
2.6.2.1 Adsorção.....	13
2.6.2.2 Natureza da adsorção.....	14
2.6.2.2.1 Isotermas de adsorção.....	14

2.7 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	15
2.7.1 Processo Fenton.....	15
2.8 Poluentes atmosféricos.....	17
2.8.1 Compostos nitrogenados.....	17
3 Referências Bibliográficas.....	20
CAPÍTULO 2: Síntese e caracterização do compósito Sn/Nb ₂ O ₅ para adsorção e oxidação de azul de metileno e quinolina.....	27
1 Resumo.....	27
2 Abstract.....	28
3 Introdução.....	29
4 Procedimento Experimental.....	31
4.1 Materiais e métodos.....	31
4.2 Preparação do precursor de estanho (nitrato).....	31
4.2.1 Óxido de nióbio.....	31
4.3 Métodos.....	31
4.3.1 Síntese do catalisador Sn/Nb ₂ O ₅	31
4.3.2 Tratamento térmico dos compósitos sob fluxo de H ₂	34
4.4 Caracterização dos compósitos.....	35
4.4.1 Redução à Temperatura Programada.....	35
4.4.2 Difratomia de raios-X (DRX).....	35
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
4.4.4 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).....	36
4.4.5 Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	36
4.5 Testes catalíticos.....	37
4.5.1 Adsorção de Azul de metileno (AM) e Quinolina (QN).....	37
4.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-violeta-Visível (UV-Vis).....	37
4.5.3 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	38

4.5.3 Oxidação do AM.....	39
4.5.4 Oxidação da QN.....	39
4.6 Testes de lixiviação.....	40
5 Resultados e Discussão.....	41
5.1 Caracterização dos compósitos.....	41
5.1.1 Redução à Temperatura Programada.....	41
5.1.2 Análises por DRX.....	43
5.1.3 Análises por Microscopia eletrônica de varredura.....	47
5.1.4 Análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	48
5.2 Testes de adsorção.....	50
5.3 Avaliação da adsorção do AM.....	50
5.3.1 Avaliação da adsorção da QN.....	51
5.4 Decomposição de H ₂ O ₂	52
5.4.1 Decomposição de H ₂ O ₂ em solução aquosa.....	53
5.4.2 Decomposição do H ₂ O ₂ na presença de AM.....	54
5.4.3 Oxidação do AM.....	55
5.4.4 Oxidação da QN.....	59
5.5 Análise do lixiviado.....	61
6 Conclusão.....	63
7 Referências Bibliográficas.....	64
CAPÍTULO 3: Síntese e caracterização do compósito Sn/CA para adsorção e oxidação de azul de metileno e quinolina.....	66
1 Resumo.....	66
2 Abstract.....	67
3 Introdução.....	68
4 Materiais e Métodos.....	70
4.1 Métodos.....	70
4.1.1 Síntese do catalisador Sn/CA.....	70

4.2 Caracterização dos compósitos Sn/CA	70
4.2.1 Redução à Temperatura Programada	70
4.2.2 Tratamento térmico dos compósitos sob fluxo de H ₂	71
4.2.3 Difractometria de raios-X (DRX)	73
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
4.2.5 Espectroscopia Mössbauer	73
4.2.6 Área Superficial Específica (BET)	74
4.3 Testes catalíticos	74
4.3.1 Adsorção de AM e QN	74
4.3.2 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	74
4.3.3 Oxidação do AM	75
4.3.4 Oxidação da QN	75
4.4 Testes de lixiviação	76
5 Resultados e Discussão	77
5.1 Caracterização dos materiais	77
5.1.1 Estudos por Redução à Temperatura Programada	77
5.1.2 Difractometria de raios-X (DRX)	78
5.1.3 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura	79
5.1.4 Espectroscopia Mössbauer	80
5.1.5 Área Superficial Específica e distribuição de poros	83
5.2 Testes catalíticos	86
5.2.1 Avaliação da adsorção de AM	86
5.2.2 Avaliação da adsorção da QN	87
5.2.4 Oxidação do AM	89
5.2.5 Oxidação da QN	90
5.2.6 Teste do lixiviado	92
6 Conclusão	94
7 Tratamento dos Resíduos Gerados	95

7.1 Tratamento dos resíduos de AM e QN	95
8 Propostas Futuras	96
9 Referências Bibliográficas	97
ANEXO	98

LISTA DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO 1	
FIGURA 1. Representação estrutural do corante AM.....	12
FIGURA 2. Representação estrutural do corante QN.....	18
CAPÍTULO 2	
FIGURA 1. Fluxograma representativo do método experimental utilizado na preparação dos compósitos Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ (1, 5 e 10%).....	33
FIGURA 2. Esquema do forno tubular para redução dos compósitos.....	34
FIGURA 3. Esquema representativo da decomposição do H ₂ O ₂	38
FIGURA 4. Perfil de redução à temperatura programada para os compósitos SnO ₂ /Nb ₂ O ₅ e Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅	42
FIGURA 5. Difratogramas de raios-X para SnO ₂ e Sn ⁰	44
FIGURA 6. Esquema de oxidação parcial do estanho metálico na superfície do Nb ₂ O ₅	45
FIGURA 7. Espectro XPS de SnO ₂ /Nb ₂ O ₅ e Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅	46
FIGURA 8. Micrografias eletrônicas de varredura de Nb ₂ O ₅ puro (a), dos compósitos Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -1% (b), Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -5% (c) e Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -10% (d).....	47
FIGURA 9. Espectro vibracional na região do infravermelho para o óxido de nióbio (a) e os materiais SnO ₂ e Sn ⁰	49
FIGURA 10. Isoterma de adsorção de AM para os diferentes materiais.....	51
FIGURA 11. Isoterma de adsorção de QN para os diferentes materiais.....	52

FIGURA 12.	Perfil de liberação de O ₂ pela decomposição de H ₂ O ₂ para o óxido de nióbio e os diferentes materiais.....	53
FIGURA 13.	Perfil da liberação de O ₂ catalisado pelos materiais óxido de nióbio e os compósitos na presença de AM...	54
FIGURA 14.	Remoção do corante AM monitorados por espectroscopia UV-visível (a) e (b) ESI-MS na presença de H ₂ O ₂ e dos compósitos.....	56
FIGURA 15.	Esquema proposto para a formação de possíveis intermediários de oxidação do AM.....	58
FIGURA 16.	Esquema de formação de radicais a partir de H ₂ O ₂ na presença de estanho.....	59
FIGURA 17.	Espectros de massas por ionização com eletrospray para o monitoramento de oxidação da QN.....	60
FIGURA 18.	Cinética de oxidação de AM na presença dos compósitos Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -1% e Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -10%.....	61

CAPÍTULO 3

FIGURA 1.	Fluxograma ilustrativo do procedimento utilizado na síntese dos catalisadores Sn/CA.....	72
FIGURA 2.	Perfil RTP do compósito Sn/CA-10%.....	78
FIGURA 3.	Difratograma de raios-X dos compósitos Sn/CA.....	79
FIGURA 4.	Micrografia do CA (a), do compósito contendo 1 (b), 5 (c) e 10% (d) em massa de estanho.....	80
FIGURA 5.	Espectro Mössbauer para as amostras de Sn ⁰ /CA.....	81
FIGURA 6.	Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para os materiais: CA e os catalisadores impregnados com estanho metálico (a) e distribuição de poros dos materiais.....	83
FIGURA 7.	Isoterma de adsorção de AM em CA e compósitos.....	86

FIGURA 8.	Isoterma de adsorção de QN em CA e compósitos.....	87
FIGURA 9.	Perfil de liberação de O ₂ pela decomposição de H ₂ O ₂ para o CA e os compósitos.....	88
FIGURA 10.	Espectros de massas para os compósitos Sn ⁰ /CA-1% 1h (a), Sn ⁰ /CA-1% 1h (b), Sn ⁰ /CA-1% 1h (c).....	89
FIGURA 11.	Espectros de massa por ionização com eletrospray no monitoramento de oxidação da QN pelos catalisadores Sn ⁰ /CA-1% (b), Sn ⁰ /CA-5% (c) e Sn ⁰ /CA-10% (d).....	90
FIGURA 12.	Cinética de oxidação do AM em Sn ⁰ /CA-1% e Sn ⁰ /CA-10%.....	92

LISTA DE TABELAS

	Página
CAPÍTULO 2	
TABELA 1	Prováveis compósitos de Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ após tratamento térmico..... 35
TABELA 2	Compósitos formados e temperatura de redução apresentada por estes materiais..... 43
TABELA 3	Diâmetro médio dos materiais presentes na superfície do Nb ₂ O ₅ 46
CAPÍTULO 3	
TABELA 1	Prováveis compósitos de Sn ⁰ /CA após tratamento térmico..... 71
TABELA 2	Parâmetros Mossbauer obtidos à temperatura ambiente ($\approx 298\text{K}$) para os carvões impregnados com estanho..... 82
TABELA 3	Área superficial BET para o CA puro e para os compósitos..... 85

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
QN	Quinolina
CA	Carvão ativado
NO _x	Óxidos de nitrogênio
POA's	Processos Oxidativos Avançados
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -1%	Estanho metálico impregnado em óxido de nióbio na proporção de 1% em massa
Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -5%	Estanho metálico impregnado em óxido de nióbio na proporção de 5% em massa
Sn ⁰ /Nb ₂ O ₅ -10%	Estanho metálico impregnado em óxido de nióbio na proporção de 10% em massa
Sn ⁰ /CA-1%	Estanho metálico impregnado em carvão ativado na proporção de 1% em massa
Sn ⁰ /CA-5%	Estanho metálico impregnado em carvão ativado na proporção de 5% em massa
Sn ⁰ /CA-10%	Estanho metálico impregnado em carvão ativado na proporção de 10% em massa

RESUMO GERAL

FONSECA, Fabiane de Oliveira Cantão. **Remoção de compostos nitrogenados utilizando diferentes suportes impregnados com estanho**. 2009. 98 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

O presente trabalho é constituído de três capítulos, cujo objetivo principal é o preparo de catalisadores de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e carvão ativado (CA), ambos impregnados com 1%, 5% e 10% de estanho em massa. No primeiro capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre processos catalíticos, catalisadores, o estanho e suas aplicações, poluição ambiental, processos de adsorção e processos oxidativos. Na segunda parte do trabalho, foram preparados compósitos de $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1%, 5% e 10% em massa). Esses compósitos foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR), difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS). Após a etapa de caracterização, foram realizados testes de adsorção e oxidação dos compostos orgânicos: azul de metileno (AM) e quinolina (QN). Na terceira parte do trabalho, foram preparados compósitos de Sn^0/CA (1%, 5% e 10% em massa); esses materiais foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR), difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Mössbauer e área superficial específica (BET). Pelos resultados, verificou-se que os compósitos de $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Sn^0/CA apresentaram boa capacidade de adsorção e oxidação dos compostos orgânicos: AM e QN.

* Comitê Orientador: Walclée de Carvalho Melo – UFLA (Orientador) e Luiz Carlos Alves de Oliveira UFLA (co-orientador)

GENERAL ABSTRACT

FONSECA, Fabiane de Oliveira Cantão. **Removal of nitrogenated compound utilizing different supports impregnated with tin.** 2009. 98p. Thesis (Doctorate in Agrochemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG*.

The present work is made up of three chapters that had as a main objective, the preparation of niobim oxide catalysts (Nb_2O_5) and activated carbon (AC), both impregnated with 1, 5 and 10% of tin in mass. The first chapter presents a bibliographical review on the catalytic processes, catalysts, tin and its applications, environmental pollution, and adsorption and oxidative processes. In the second part of the work, $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ composites were prepared (1, 5 and 10% in mass). These composites were characterized by temperature programmed reduction (TPR), X Ray Diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and X Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). After the characterization phase, adsorption and oxidation tests of the organic composition were done: methylene blue (MB) and quinoline (QN). In the third part of the work, Sn^0/CA composites were prepared (1, 5 and 10% in mass); these materials were characterized by temperature programmed reduction (TPR), X Ray Diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy and specific surface area (BET). The results revealed that the $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ and Sn^0/CA composites presented good adsorption and oxidation capacity of the organic compounds: MB and QN.

*Guidance Committee: Walclée de Carvalho Melo – UFLA (Advisor) and Luiz Carlos Alves de Oliveira UFLA (co-adviser)

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento de indústrias e o surgimento de novas tecnologias para facilitar a vida moderna, apesar de trazerem enormes benefícios ao homem propiciaram também a poluição ambiental.

A contaminação das águas tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. O setor têxtil apresenta um especial destaque nesse contexto, em razão de seu grande parque industrial instalado, da geração de grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, pois, além da forte coloração, muitas substâncias têm estabilidade frente a tratamentos biológicos. Quando o efluente é descartado em cursos d'água, pode provocar sérios danos ao sistema aquático. Devido à grande diversidade e estabilidade dos corantes utilizados diante de tratamentos convencionais, o efluente gerado nesse setor tem sido motivo de preocupação entre pesquisadores e órgãos ambientais, que buscam processos de remoção mais eficientes e de baixo custo (Juang et al., 1997; No & Meyers, 2000).

No tocante à poluição atmosférica, o monitoramento de espécies químicas de importância ambiental, como o dióxido de nitrogênio, é uma prática que tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. A liberação de nitrogênio reativo para o ambiente resulta em desequilíbrios de seu ciclo natural, e o conhecimento mais complexo das reações químicas que envolvem compostos de nitrogênio é um passo essencial para o entendimento e controle dos efeitos das atividades humanas sobre o meio ambiente (Logan, 1983).

A redução de óxidos de nitrogênio (NO_x) é um dos grandes desafios da área da proteção ambiental. Esses compostos destacam-se por contribuir para a formação da chuva ácida e poluição fotoquímica do ar, gerando danos ambientais que propiciam a destruição de plantas em áreas florestais; contribuem para a erosão de superfícies de monumentos, casas, etc.; aumentam a acidez dos solos e dos cursos d'água, promovendo a contaminação da água potável; além de provocar a fumaça urbana e favorecer o efeito estufa (Almusaiteer et al., 2000; Traa et al., 1999; Nimmo et al., 2008).

Dessa forma, há hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes.

Nesse sentido, neste trabalho teve-se como principal objetivo a síntese de catalisadores à base de estanho metálico impregnado em dois suportes catalíticos: nióbia e carvão e utilização desses catalisadores na adsorção e oxidação de dois compostos orgânicos modelo: azul de metileno e quinolina.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Processos catalíticos

Processos catalíticos são atualmente empregados em larga escala nos processos industriais e estão na base da fabricação de diversos materiais de fundamental importância para a vida moderna, os quais, sem a presença de catalisadores, teriam sua produção bastante dificultada ou até mesmo impossibilitada. Os catalisadores desempenham um papel fundamental em uma produção industrial, atendendo sempre à demanda crescente por produtos químicos; portanto, há uma busca constante de novos catalisadores ou um empenho no aperfeiçoamento daqueles já existentes.

No processo de remoção de contaminantes, os catalisadores são utilizados com grande abrangência, pois existe a preocupação por processos que minimizem os impactos ambientais (Saitovitch et al., 2005).

2.2 Catalisadores

Os catalisadores são definidos como materiais que criam novas rotas, acelerando as reações químicas, sendo regenerados no ciclo do processo. Esses materiais devem possuir certas características para serem úteis em processos químicos, como seletividade, atividade, além de boa estabilidade no decorrer da reação (Droguett, 1983).

Segundo Figueiredo & Ribeiro (1987), os catalisadores podem ser classificados em mássicos ou suportados. Os catalisadores mássicos possuem toda a sua massa constituída pela fase ativa; já os catalisadores suportados, a fase ativa é dispersa em um suporte que possui elevada porosidade e resistência mecânica, podendo ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico.

2.3 Suporte catalítico e sua utilização

Suporte catalítico é um material que constitui a maior parte do catalisador e serve como base, suporte ou ligante do constituinte ativo, conferindo ao catalisador porosidade, resistência mecânica e térmica. Do ponto de vista catalítico, o suporte pode apresentar pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

A utilização de suportes catalíticos conduz a diversas vantagens: proporcionam uma elevada área superficial específica da fase ativa, e garante uma distribuição mais uniforme das espécies ativas. Os suportes também melhoram a estabilidade do catalisador, evitando a sinterização (aglomeração de partículas) da fase ativa por efeito da temperatura, podem ainda melhorar a atividade ou seletividade do catalisador, assim como a resistência ao envenenamento. Em alguns casos, a interação entre o suporte e o material ativo pode resultar na formação de compostos superficiais ou complexos que podem ter efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo (Szabó & Kalló, 1976).

Existem várias técnicas de incorporação do catalisador ao suporte, como impregnação, precipitação, co-precipitação, mistura mecânica, adsorção em fase vapor, adsorção em fase líquida, entre outras.

2.3.1 Incorporação do catalisador ao suporte por impregnação

A preparação de catalisadores sólidos com propriedades bem definidas envolve várias operações unitárias, cada uma com diversos fatores que influenciam as propriedades dos sólidos.

O sucesso na obtenção de um catalisador com as características e propriedades desejadas depende amplamente da atenção nos detalhes de cada etapa de preparação, uma vez que pequenas mudanças no procedimento podem produzir grandes efeitos no desempenho do material. O método de preparação de

catalisadores condiciona, além da sua composição, o grau de dispersão dos agentes ativos do catalisador, a sua estrutura porosa e, conseqüentemente, o seu desempenho catalítico (Twigg, 1997). O suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, textura e resistência mecânica. Nesse caso, a dispersão da fase ativa no suporte depende de fatores, como a concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos.

A impregnação consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, depositando, assim, o catalisador em toda a superfície do suporte Ciola (1981). Segundo Perego & Villa (1997); Pinna (1998), a impregnação do catalisador ao suporte envolve basicamente três etapas:

- Contato do suporte com a solução impregnante por um determinado tempo;
- Secagem do suporte impregnado com evaporação do solvente;
- Calcinação, a fim de decompor o sal, depositando, assim, o catalisador em toda a superfície do suporte (interna ou externa).

Na etapa de calcinação do material, podem ocorrer várias transformações: (i) reações químicas de decomposição dos precursores dos agentes ativos, com liberação de espécies voláteis, que conferem porosidade ao catalisador; (ii) alteração da estrutura cristalina, com mudança de fase, passagem de estrutura cristalina a amorfa ou estabilização da estrutura cristalina; (iii) modificação da textura por sinterização, com alteração da área específica (Campanati et al., 2003).

Dependendo da quantidade total de solução impregnante, pode-se distinguir duas formas de impregnação: uma que se usa um excesso de solução (impregnação úmida), e outra na qual a quantidade de solução impregnante não é maior que o volume de poros do suporte (úmida incipiente) (Pinna, 1998).

A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou por várias; porém, nesse caso, após cada impregnação, o conjunto deverá ser insolubilizado por calcinação.

A técnica de impregnação, apesar de muito empregada, tem como principal objeção produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície.

2.4 Suportes catalíticos utilizados

2.4.1 Óxido de nióbio (Nb_2O_5): ocorrência e utilização

O nióbio (Nb) 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 2468°C . Possui certa resistência à oxidação e tem a propriedade da condutividade em temperaturas inferiores a -264° .

O elemento nióbio foi descoberto na Inglaterra em 1801, por Charles Hatchett, que, na época, o denominou de colúmbio. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de nióbio em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo (CBMM, 2008; Greenwood & Earnshaw, 1994).

Após sua descoberta, o conhecimento científico revelou essencial para o elemento 41. Os avanços tecnológicos ampliaram a aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas de Nb, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos, suporte catalítico e catalisadores, motivos esses que propiciam ao material poder ser aplicado em diversos campos de estudo (Ziolek, 2003). O óxido de nióbio tem aplicações em vários processos catalíticos; como promotor, interagindo com outros metais e como suporte para catalisadores metálicos, utilizando os mais diferentes tipos de metais (Jehng & Wachs, 1990; Ko & Weissman, 1990). Tal elemento é encontrado na natureza muitas das vezes associado ao tântalo; o óxido de nióbio

possui uma proporção média de 2,0 ppm e o tântalo, 1,7 ppm, sendo ambos considerados raros (Greenwood & Earnshaw, 1994).

Apesar de ser pouco abundante na crosta terrestre, o Brasil é líder das reservas mundiais (98%), seguido pelo Canadá (1,5%) e Austrália (0,5%), sendo também o maior produtor mundial da substância, representando 96,6% do total mundial, concentrando no estado de Minas Gerais a maior oferta (90%), seguido pelo estado de Goiás (10%) (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008).

A utilização de óxido de nióbio no Brasil torna-se recorrente devido à sua abundância (Oliveira et al., 2007; Silva et al., 1998). Os sistemas contendo óxido de nióbio são efetivamente aplicados em vários processos catalíticos, devido à elevada atividade catalítica, seletividade e estabilidade desses materiais (Tanabe & Okazaki, 1995).

As propriedades especiais exibidas por compostos que contêm nióbio não são apresentados por outros elementos da tabela periódica. Estas propriedades são: forte interação metal-suporte, interação essa importante para um reforço catalítico que produz um catalisador ativo e estável (Ziolek, 2003).

Como suporte o óxido de nióbio tem sido extensivamente usado na preparação de catalisadores que contem óxido metálico suportado; o óxido de nióbio possui forte interação com o metal utilizado na síntese de catalisadores suportados (Nowak & Ziolek, 1999; Hanaoka et al., 1990).

2.4.2 Carvão Ativado (CA)

O CA é uma forma microcristalina, não grafítica de carbono. Apresenta-se como um sólido predominantemente amorfo, na forma de pó granulado, o qual, processado para desenvolver porosidade interna aumentando a área superficial e o volume de poros. A porosidade interna do carvão, de acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), é classificada,

dependendo do diâmetro de seus poros, em: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm).

2.4.2.1 Aplicações do CA

O CA tem grande destaque entre os diversos materiais adsorventes devido à sua grande capacidade de adsorção e custo relativamente baixo, além de ser amplamente utilizado em processos de purificação, na recuperação de produtos químicos, na remoção de compostos orgânicos e metais, como suporte de catalisadores, etc. Tais propriedades oferecidas pelo carvão são principalmente devido à sua elevada área superficial e estrutura porosa que pode adsorver de forma bastante eficiente gases e compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (Culp & Culp, 1974; Ruthven, 1984).

Sendo um material poroso com elevada área superficial específica, o CA garante grande capacidade de adsorção física de líquidos e gases. Essa propriedade é de grande importância nas indústrias, permitindo sua utilização no tratamento de água, controle da emissão de poluentes, purificação de gases, armazenamento de gás, peneiras moleculares, catalisadores e também em suportes catalíticos (Schettino et al., 2007).

Tendo uma área de aplicação de CA bastante extensa, destaca-se a adsorção, em que é o material mais utilizado para tratamento de efluentes aquosos e gasosos para tratamento de água potável, etc. Também é utilizado em catálise ou como suporte catalítico (Ioannidou & Zabaniotou, 2007).

A grande estabilidade térmica do CA (300° C) faz com que a aplicação como suporte catalítico venha aumentando. Além de sua estabilidade, merece destaque sua porosidade, área superficial, superfície de contato elevada e resistência à acidez e basicidade. Existem na literatura várias publicações referentes à utilização de CA como suporte em vários tipos de metais, com aplicações variadas na degradação de compostos, como catalisadores na síntese

de compostos orgânicos, entre outros (Ioannidou & Zabaniotou, 2007; Jordá-Beneyto et al., 2008; Choi et al., 2008; Lin et al, 2008).

2.5 Estanho

O estanho teve papel fundamental, juntamente com o cobre, na transição do neolítico à idade do bronze e no desenvolvimento civilizatório que se seguiu, sendo, portanto, conhecido desde a antiguidade mais remota em sua forma elementar. O estanho também esteve presente sob a forma de compostos inorgânicos, nas tecnologias mais antigas (Filgueiras, 1998).

Apesar de o estanho ser um metal pesado, ele ocorre na natureza, sobretudo na forma de dióxido de estanho (SnO_2), um composto insolúvel no pH fisiológico e, como consequência, praticamente não tóxico (Greenwood & Earnshaw, 1984). Sua principal fonte é a cassiterita na forma de SnO_2 , que pode ser facilmente reduzido pelo carvão, o que explica a antiguidade do conhecimento e uso do metal.

2.5.1 Aplicações do estanho

O óxido de estanho(IV), SnO_2 , tem sido usado há milênios como opacificador em cerâmicas e em esmaltes vítreos. Compostos inorgânicos de estanho têm tido uso prolongado, como pigmentos. Um bom exemplo é o azul cerúleo, nome tradicional do estanato de cobalto(II), CoSnO_3 (Filgueiras, 1998).

Pode-se perceber que o estanho apresenta várias aplicações, sendo a principal delas o estanhamento da folha de Flandres, usada em latas de conservas e bebidas. As outras aplicações importantes do metal são principalmente as soldas (ligas contendo Sn e Pb), os bronzes (com Sn e Cu), e outras ligas especiais (Greenwood & Earnshaw, 1984; Silva et al., 2003).

Os compostos de estanho apresentam ainda outras aplicações tecnológicas, como: estabilizantes de polímeros (Bratton et al, 2005); (Júnior &

Mei, 2007); (Choffat et al., 2008); agentes biocidas (Oliveira,2003); (Santini et al., 2005); (Zamudio-Rivera et al., 2005); (Debiemme-Chouvy et al., 2007); (Teixeira, 2007); (Cannata, 2008) catalisadores em diversas reações (Stalnionis et al., 2004); (Fu & Tsang, 2006); (Hazarika et al., 2008); (Mendonça, 2008) e como agentes antitumorais (Bonire & Fricker , 2001); (Beraldo, 2004).

Diante das várias aplicações atribuídas aos metais, tem sido investigado seu uso com propriedades catalíticas, como em célula de combustíveis para reforma delas, novas rotas de reação, oxidação seletiva, e reações eletrolíticas. Esses materiais catalíticos são geralmente preparados por deposição de finas partículas do metal em um óxido poroso ou carvão; geralmente a deposição é feita por técnicas de impregnação por suspensão aquosa. Os materiais utilizados como suporte geralmente são alumina, nióbia, zeólitas, e carvão ativado onde são depositadas pequenas partículas do metal. Esses suportes geralmente são inertes (Okanishi et al., 2006).

A introdução de metais, como o estanho, na superfície de diferentes suportes, pode resultar em elevada atividade e seletividade para catálise (Nowak & Ziolk, 1999). A presença de metal, disperso na superfície, atua como centros que apresentam características de ácido de Lewis, que é desejada para um reforço da atividade catalítica. Na investigação das propriedades catalíticas das superfícies, destaca-se a acidez-basicidade, pois promove alterações na capacidade de adsorção, relacionando-se às propriedades dos sítios expostos (Gervasini et al., 2007).

2.6 Contaminação ambiental

O desenvolvimento industrial trouxe consigo grande quantidade de resíduos, o que constitui um dos maiores problemas do mundo atual.

Os efluentes gerados pelas indústrias proporcionam um importante e perigoso problema ambiental, pois muitas vezes carregam em elevadas

quantidades de contaminantes tóxicos para os corpos d'água. Grande parte do processo de contaminação ambiental pode ser atribuída às atividades executadas em indústrias têxteis, químicas e papelarias, além das refinarias de petróleo.

2.6.1 Corantes

A indústria têxtil tem destaque na economia de vários países. No Brasil, destaca-se entre os oito setores mais importantes da atividade industrial, liderando em empregos diretos e em faturamentos, apresentando um consumo anual de vinte toneladas.

Atualmente, aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Desses, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil (Dallago et al., 2005). Estima-se que aproximadamente 20% da carga total desses corantes seja perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um grave problema ambiental enfrentado pelo setor têxtil. Dessa forma, o maior problema desses efluentes está relacionado com a cor, sendo a principal fonte desta perda correspondente à fixação incompleta dos corantes à fibra, durante o processo de tingimento (Alcântara & Daltin, 1996; Vandevivere et al., 1998; Guaratini & Zanoni, 2000; Georgiou et al., 2002).

Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos com diferentes tecnologias de aplicação e uma estrutura responsável pela fixação à fibra. Dos vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, o mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes, que se caracterizam por apresentarem grupamentos aromáticos e heterocíclicos. Representam cerca de 60% dos corantes atualmente existentes, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (Kunz et al., 2002).

A presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética, a transparência da água e a solubilidade de gases nos corpos receptores, e reduz

a capacidade de reaeração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e consequente alteração dos processos de fotossíntese (Guaratini & Zanoni, 2000).

A remoção de cor de efluentes de forma econômica permanece como um importante problema, embora vários materiais têm sido usados como adsorventes, tais como carvão ativado, sílica gel, bauxita, madeira, entre outros. Novas tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade de efluentes industriais têm sido realizadas no intuito de remover ou até mesmo mineralizar essas substâncias contaminantes.

A adsorção com carvão ativado é muito utilizada no tratamento de efluentes e corantes têxteis; tal utilização justifica-se pelo baixo custo, associado a elevadas taxas de remoção.

2.6.1.1 Azul de metileno (AM)

O AM é um corante catiônico, pouco tóxico, utilizado como composto modelo em reações de oxidação, por apresentar forte absorção na região de UV-visível ($\lambda = 665 \text{ nm}$), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação. Na Figura 1 verifica-se a representação estrutural do AM.

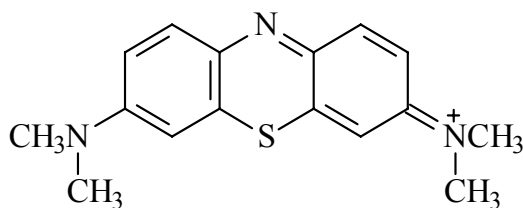


FIGURA 1. Representação estrutural do corante AM.

2.6.2 Processos utilizados na remoção de contaminantes em efluentes aquosos

2.6.2.1 Adsorção

Entre os processos físicos mais utilizados no tratamento de efluentes, a adsorção com carvão ativado é intensamente estudada.

De acordo com Gomide (1980), a adsorção é uma operação de transferência de massa em que as moléculas de um fluido (adsorbato) entram em contato e aderem à superfície de um sólido (adsorvente).

O fenômeno de adsorção, segundo Ruthven (1984, citado por Romaniello, 1999), foi descoberto por Scheele e Fontana, na segunda metade do século XVIII, quando observavam o comportamento de alguns gases na presença de carvão. Porém, sua aplicação só foi desenvolvida bem mais tarde, na Segunda Guerra Mundial, em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativado como adsorvente. Já as aplicações industriais da adsorção são relativamente recentes. Os primeiros processos industriais visavam à purificação de gás natural e água, por meio da remoção de H_2S e mercaptanas, no primeiro caso, e de componentes orgânicos, no segundo caso. No entanto, a aplicação da adsorção como um meio de separação de misturas em duas ou mais correntes, cada uma enriquecida em um componente desejável, é ainda mais recente, por volta de 1950, sendo aplicada inicialmente na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos.

Desde então, a adsorção tem se destacado como um processo de separação, principalmente por ser um processo com alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar um baixo consumo energético, características muito importantes nos dias atuais (Ruthven, 1984, 1996).

2.6.2.2 Natureza da adsorção

O processo de adsorção pode ocorrer por dois mecanismos: físico ou químico.

Na adsorção física, a força de atração entre as moléculas do fluido e o sólido são mais fortes do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (Claudino, 2003). As forças que regem esse tipo de adsorção são as de Van der Waals, não havendo transferência nem mesmo compartilhamento de elétrons, sendo geralmente reversível; ocorre em baixas temperaturas e libera pequena quantidade de energia.

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

A capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido vai depender basicamente de fatores como: natureza do adsorvente, natureza do adsorbato e as condições do processo, como temperatura, pH, agitação e a relação entre o adsorvente e o adsorbato (Haghseresht et al., 2002).

2.6.2.2.1 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas de adsorção, que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente.

2.7 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os POA's têm como principal característica a formação de um radical altamente oxidante, que é capaz de oxidar compostos orgânicos. Nesses processos, a matéria orgânica em solução é oxidada por uma série de reações iniciadas, nas quais três tipos de reações podem ocorrer: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons ou adição do radical hidroxila (Lin et al., 1998). Os POA's mais utilizados são: (O_3/UV); ($O_3/H_2O_2/UV$); (catalisador/ UV); (O_3/H_2O_2); (O_3/OH); (H_2O_2/UV); (catalisador/ H_2O_2/UV); (TiO_2/UV); (H_2O_2/Fe^{2+} , conhecido por Reagente de Fenton). O reagente de Fenton destaca-se em relação a outros processos, pois é capaz de gerar radical OH^{\cdot} mesmo na ausência de luz ultravioleta para catalisar a reação.

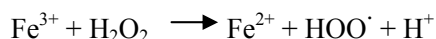
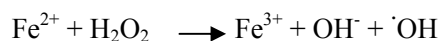
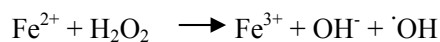
O processo de oxidação pode gerar produtos de massa molecular maiores, menores ou até mesmo mineralizar a substância presente no meio reacional, formando, assim, CO_2 e H_2O .

2.7.1 Processo Fenton

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons Fe^{2+} (Fenton, 1876). Utilizando esse reagente, muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo.

Investigações posteriores levaram à descoberta do mecanismo de reação presente. O poder oxidativo do reagente de Fenton provém da decomposição do H_2O_2 em OH^{\cdot} e radicais OH^{\cdot} , sendo o passo chave do processo para a formação desses radicais. O H_2O_2 é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, passando a ser utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (Neyens & Baeyens, 2003).

As reações que levam à formação de radicais hidroxila e recuperação do ferro são as seguintes:



O radical hidroxila pode oxidar o contaminante ou, na ausência desse, oxidar outro íon Fe^{2+} , formando o ânion hidroxila ou reagir com o H_2O_2 , formando o radical hidroperóxido. O H_2O_2 pode atuar como um agente redutor, reduzindo o Fe^{3+} a Fe^{2+} , gerando um radical hidroperóxido. Esse radical hidroperóxido possui um poder oxidante menor do que o radical hidroxila, mas é importante para fechar o ciclo catalítico durante o processo de regeneração do Fe^{2+} .

O sistema Fenton convencional é bastante empregado no tratamento de efluentes. Porém, apresenta alguns inconvenientes, como a necessidade de acidificação do meio reacional para valor de pH próximo a três e a neutralização posterior para descarte em cursos d'água. Diante disso, novos estudos têm apresentado o emprego de catalisadores em que os íons de ferro estejam suportados numa matriz porosa, como uma alternativa à utilização de ferro em solução. Desse modo evita-se o problema de formação de lamas, cujo sistema dispensa passos de acidificação e neutralização do efluente, evitando a formação de lodo de deposição, além da facilidade de recuperação do catalisador ao final do processo (Guimarães, 2007).

Por ser um processo de transferência de elétrons, vários outros compostos metálicos podem ser utilizados em reações chamadas tipo Fenton.

2.8 Poluentes atmosféricos

O ar é um dos elementos mais importantes do nosso meio ambiente. É um elemento essencial para os organismos vivos. Poluentes presentes no ar têm importância negativa sobre o desenvolvimento e a vida das plantas, pessoas e animais e coloca em perigo o sistema climático global.

No Brasil, os esforços para controlar a qualidade do ar começaram em 1976, quando foram estabelecidos padrões nacionais para o monóxido de carbono, o dióxido de enxofre, as partículas em suspensão e os oxidantes fotoquímicos. Entretanto, apenas em 1986 foram promulgadas leis, por meio da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb) e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (Ibama), visando ao controle da qualidade do ar, sendo criado um programa (Proconve – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos automotores), que estabelecia limites de emissões para o monóxido de carbono, os hidrocarbonetos e os óxidos de nitrogênio (Cavalcanti, 2003).

2.8.1 Compostos nitrogenados

Óxidos de nitrogênio são um dos mais importantes grupos que causam a poluição do ar. Por isso, é muito importante limitar suas emissões para o ambiente.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) provêm de fontes naturais tais como: atividade vulcânica, queima de biomassa e atividade bacteriana. Porém, o tráfego automobilístico, assim como a combustão em caldeiras e fornos, constituem as principais fontes formadoras desses óxidos, que são considerados importantes contaminantes ambientais (Alloway & Ayres, 1994).

Os compostos nitrogenados presentes nos derivados do petróleo são classificados em duas classes distintas: compostos básicos e neutros. A classe básica é composta por piridinas, quinolinas, pirróis substituídos, e a classe neutra é formada por compostos de indol e carbazol, presentes em menores

quantidades. Na Figura 2 verifica-se a representação estrutural da quinolina (QN).

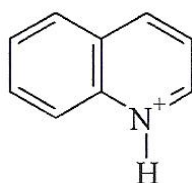


FIGURA 2. Representação estrutural da QN.

A presença de compostos nitrogenados em combustíveis derivados do petróleo tem importância relacionada aos problemas que poderão acarretar ao produto final, tais como: estabilidade das substâncias presentes no combustível durante eventual estocagem, formação de gomas por meio de polimerização desses compostos, ocasionando possíveis problemas ao motor dos veículos, envenenamento do catalisador utilizado nos carros e a possível formação de compostos nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (NHPA) ou mesmo um aumento de NO_x provenientes da combustão incompleta desses combustíveis fósseis (Okumura, 2008).

Onde quer que um combustível fóssil de qualquer tipo seja queimado em uma refinaria, os NO_x serão formados. Tal fato ocorre a partir de duas formas distintas: pela combinação do nitrogênio e do oxigênio que compõem o ar utilizado nas reações de combustão, quando esse é submetido a elevadas temperaturas; e pela oxidação do nitrogênio, que está naturalmente presente no combustível, sob forma de compostos orgânicos nitrogenados (Parker, 1977).

O tráfego rodoviário é uma das principais fontes de compostos nitrogenados reativos (CNR). As emissões veiculares de CNRs, tais como o óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e amônia (NH₃) têm um impacto substancial sobre a qualidade do ar urbano. NO e NO₂ propiciam a formação da destruição fotoquímica do ozônio, e NH₃ está envolvido na formação de aerossóis secundários atmosféricos. NO veicular é formado principalmente na câmara de combustão dos motores, enquanto NO₂ e NH₃ são poluentes secundários de catalisadores. A implementação de catalisadores de três vias à base de metais nobres foi o grande passo para a redução de poluentes, como o CO, hidrocarbonetos e NO, e constituiu um incentivo para o agravamento gradual dos limites de emissão para veículos (Heeb et al., 2008).

O monitoramento de espécies químicas de importância ambiental, como o dióxido de nitrogênio, é uma prática que tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, principalmente devido à necessidade de controlar a poluição atmosférica. A liberação de nitrogênio reativo para o ambiente resulta em desequilíbrios de seu ciclo natural, e o conhecimento mais complexo das reações químicas que envolvem compostos de nitrogênio é um passo essencial para o entendimento e controle dos efeitos das atividades humanas sobre o meio ambiente (Logan, 1983).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 320-330, Maio/jun. 1996.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Blackie academic & Professional, 1994.

ALMUSAITEER, K.; KRISHNAMURTHY, R. CHUANG, S. S. C. In situ infrared study of catalytic decomposition of NO on carbon supported Rh and Pt catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 55, n.3, p. 291-299, June 2000.

BERALDO, H. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e seus usos clínicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 461-471, Maio/jun. 2004.

BONIRE, J. J.; FRICKER, S. P. The in vitro antitumour profile of some 1,2-diaminocyclohexane organotin complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 83, p. 217-221, Sep. 2001.

BRATTON, D.; BROWN, M.; HOWDLE, S. M. Tin (II) ethyl hexanoate catalyzed precipitation polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide. **Macromolecules**, Washington, v. 38, n. 4, p. 1190-1195, Feb. 2005.

CATALYTRAA, Y.; BURGER, B.; WEITKAMP J. Zeolite-based materials for the selective reduction of NO_x with hydrocarbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam v. 30, n. 1, p.3-41, Aug. 1999.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 77, n. 4, p. 299-314, Jan. 2003.

CANNATA, M. G. **Síntese e caracterização do complexo formado através da reação entre o dicloreto de difenilestanho e ácido cítrico e sua atividade fungicida**. 2008. 51 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CAVALCANTI, P. M. S. **Avaliação dos impactos causados na qualidade do ar pela geração termelétrica**. 2003. Dissertação (Mestrado), COPPE/UFRJ - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CBMM. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br/portug/index.html>>. Acesso em: 28 jul. 2008.

CHOFFAT, F.; SMITH, P.; CASERI, W. Poystannanes: polymers of a molecular, jacketed metal-wire structure. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 20, n. 11, p. 2225-2229, June 2008.

CHOI, J. W.; YANG, K. S.; KIM, D. J.; LEE, C. E. Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. **Current Applied Physics**, New York, v. 9, n. 3, p. 694-697, May 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CULP, G. L.; CULP, R. L. *New concepts in water purification*. New York: Reinhold, 1974.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, Maio/jun. 2005.

DEBIEMME-CHOUVY, C.; HASKOURI, S.; FOLCHER, G.; CACHET, H. An original route to immobilize an organic biocide onto a transparent tin dioxide electrode. **Langmuir**, Washington, v. 23, n. 7, p. 3873-3879, Mar. 2007.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL: Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 2 fev. 2009.

DROGUETT, S. **Elementos da catálise heterogênea**. Washington, D. C.: OEA, 1983.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. L., 1987. 347 p.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 176-192, Mar./Abr. 1998.

FU, Q. J.; TSANG, S. C. Tin and ti-titanium as catalyst component for reversible hydrogen storage of sodium aluminium hydride. **Fuel**, Oxford, v. 85, n. 14/15, p. 2141-2147, Apr. 2006.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 52, n.2, p. 69- 78, Oct. 2002.

GERVASINI, A.; BENNICI, S.; AUROUX, A.; GUIMON, C. Surface acidic properties of supported binary oxides containing CuO coupled with Ga₂O₃ and SnO₂ studied by complementary techniques. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 331, p. 129-137, Aug. 2007.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the element**. Oxford: Pergamon Press, 1984.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./ fev. 2000.

GUIMARÃES, I. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal Physics Chemistry**, Washington, v. 106, n. 42, p. 10935-10943, Oct. 2002.

HANAOKA, T. A.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAKI, T.; SUGI, Y. Niobic acid as a solid acid catalyst for ring-opening reactions of phenyloxirane. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 8, n. 1, p. 123-132, Oct. 1990.

HAZARIKA, P.; SHARMA, S. D.; KONWAR, D. Tin (IV) hydrogen phosphate nanodisks: a mild and efficient catalyst for the protection of carbonyl compounds as 1, 3-oxathiolanes. **Catalysis Communication**, Amsterdam, v. 9, n. 14, p. 2398-2402, Aug. 2008.

HEEB, N. V.; SAXER, C. J.; FORSS, A. M.; BRÜHLMANN, S. Trends of NO, NO₂ and NH₃ emissions from gasoline-fueled Euro-3-to Euro-4-passengers cars. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 42, n. 10, p. 2543-2554, Mar. 2008.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, Oxford, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, Dec. 2007.

JEHNG, L. M.; WACHS, L. E. The molecular structure and reactivity for supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 8, n. 1, p. 37-55, Oct.1990.

JORDÁ-BENEYTO, M.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 112, n. 1-3, p. 235-242, July 2008.

JUANG, R. S.; TSENG, R. L.; WU, F. C.; LEE, S. H. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Sussex, v. 70, n. 4, p. 391-399, Dec. 1997.

JÚNIOR, A. R.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 263-275, Jul./set. 2007.

KO, E. I.; WEISSMAN. Structure of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 8, n. 1, p. 27-36, Oct. 1990.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, Jan./fev. 2002.

LIN, Q.; JIANG, Y.; GENG, J.; QIAN, Y. Removal of organic impurities with activated carbons ultra-pure hydrogen peroxide preparation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 139, n. 2, p. 264-271, June 2008.

LIN, S. S.; GUROL, M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide: kinetics, mechanism and implicatiopns. **Environmental Science Technology**. Washington, v. 10, n. 32, p. 1417-1423, Apr. 1998.

LOGAN, J. A. Nitrogen oxides in the troposphere – global and regional budgets. **Journal Geophysical-Oceans Research Atmospheres**, Washington, v. 88, n. 10, p. 10785-10807, Dec. 1983.

MENDONÇA, D. R. Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações de transesterificação: obtenção de biodiesel. 2008. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

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

NIMMO, W.; SINGH, GIBBS, B. M.; WILLIAMS, P. T. The evaluation of waste tyre pulverized fuel for NO_x reduction by reburning. **Fuel**, Oxford, v. 87, n. 13/14, p. 2893-2900, Oct. 2008.

NO, H. K.; MEYERS, S. P. Applications of Chitosan for treatment of wasterwater. **Review Environmental Contamination Toxicology**, New York, v. 163, p. 1-28, 2000.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: Preparation, Characterization and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review**, Washington, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, Dec. 1999.

OKANISHI, T.; MATSUI, T.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 298, p. 181-187, Jan. 2006.

OKUMURA, L. L. Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para determinação de compostos nitrogenados em combustíveis derivado do petróleo. 2008. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP.

OLIVEIRA, S. H. F. Novos fungicidas e programas de pulverização para o controle da antracnose e da mancha angular do feijoeiro. **Summa Phytopathologica**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 45-48, jan./mar. 2003.

OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONÇALVES, M.; CEREDA, F.; CARVALHO, K. T.; NAZARRO, M. S.; SAPAG, K. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Chemical Physics Letter**, Amsterdam, v. 446, n. 1/3, p. 133-137, Sep. 2007.

OLIVEIRA, S. H. F. Novos fungicidas e programas de pulverização para o controle da antracnose e da mancha angular do feijoeiro. **Summa Phytopathologica**, Sao Paulo, v. 29, n. 1, p. 45-48, jan./mar. 2003.

PARKER, A. Industrial air pollution handbook. London: McGraw-Hill Book Company, 1977.

PEARSON, R. G. Hard an soft acids and bases. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, Nov. 1963.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 34, n. 3 / 4, p. 281-305, Feb.1997.

PINNA, F. Supported metal catalyst preparation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, p. 129-137, Oct. 1998.

ROMANIELLO, L. L. Modelagem matemática e termodinâmica da adsorção de gases multicomponente. Campinas. 1999. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption: theory & practise**. Houston: Gulf publishing company, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; PASSOS, F. B. Interações hiperfinas em catalisadores metálicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 529-534, Maio/Jun. 2005.

SANTINI, A.; FUMIKOITO, M.; CASTRO, J. L.; AKIRAITO, M.; GOTO, J. C. Ação fungicida do acaricida azocyclotin sobre a antracnose no feijoeiro comum. **Bragantia**, Campinas, v. 64, n. 2, p. 241-248, Abr./maio/jun.2005.

SCHETTINO JR., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, Nov. 2007.

SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; CAMORIM, V. L. L. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 157-163, mar./abr. 1998.

SILVA, M. S.; GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 708-716, set./out. 2003.

STALNIONIS, G.; TAMASAUSKAITE-TAMASIUNAITE, L.; PAUTIENIENE, V.; JUSYS, Z. Modification of a Pt surface by spontaneous Sn depositions for electrocatalytic applications. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 8, n. 11, p. 900-907, Oct. 2004.

SZABÓ, Z.; KALLÓ, D. Contact catalysis. New York: Elsevier Scientific Publishing, 1976.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.133, n. 2, p.191-218, Dec. 1995.

TEIXEIRA, A. R. Síntese, caracterização e aplicação antifúngica de um complexo organoestânico sacarinato.. 2007. 51p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

TWIGG, M. V. **Catalyst handbook**. London; Mason Publishing, 1997.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wetprocessing industry: review of emerging technologies. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, Sussex, v.72, n. 4, p. 289-302, Aug. 1998.

ZAMUDIO-RIVERA, L. S.; GEORGE-TELLEZ, R.; LÓPEZ-MENDONZA, G.; MORALES-PACHECO, A.; FLORES, E.; HÖPFL, H.; BARBA, V.; FERNÁNDEZ, F. J.; CABIROL, N.; BELTRÁN, H. I. Synthesis, characterization, biocide and toxicological activities of di-*n*-butyl and diphenyl-tin^{IV}-salicyliden- β -amino alcohol derivatives. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 44, n. 15, p. 5370-5378, July 2005.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts: the state of the art. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, Feb. 2003.

CAPÍTULO 2

1 RESUMO

Síntese e caracterização do compósito Sn/Nb₂O₅ para adsorção e oxidação de azul de metileno e quinolina

Neste trabalho, foram preparados catalisadores utilizando óxido de nióbio como suporte catalítico impregnado com diferentes teores de estanho (1%, 5% e 10% em massa). A caracterização do estanho metálico produzido na superfície do suporte foi avaliada por DRX e XPS, mostrando que o estanho metálico foi formado, mas que ocorreu oxidação parcial do metal. Foram testadas suas propriedades catalíticas na adsorção e oxidação de compostos orgânicos. A adsorção de compostos orgânicos foi mais eficiente utilizando-se 5% do metal apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 184,73 mgg⁻¹ para o AM, e 190,57 mgg⁻¹ para a QN. Estudos por eletrospray mostraram que a amostra contendo 10% em massa de Sn na superfície do óxido de nióbio apresentou maior capacidade de descoloração da solução contendo o corante AM em todo o intervalo de tempo estudado, material esse que apresentou baixa adsorção do corante orgânico. Para a QN, estudos com o compósito Sn/Nb₂O₅-10% por eletrospray revelaram hidroxilações da sua estrutura, sugerindo um mecanismo radicalar semelhante ao processo Fenton. Para os compósitos Sn/Nb₂O₅-1% e Sn/Nb₂O₅-5%, não foram observadas formações de intermediários de oxidação, o que permitiu inferir que ocorreu apenas adsorção na superfície do catalisador.

2 ABSTRACT

Synthesis and characterization of Sn/Nb₂O₅ composite for adsorption and oxidation of methylene blue and quinoline.

In this work catalysts were prepared using niobium oxide as a catalytic support impregnated with different tin levels (1, 5 and 10% in mass). The characterization of the metallic tin produced in the surface of the support was evaluated by XRD and XPS showing that the metallic tin was formed, but also showing that partial oxidation of the metal took place. Its catalytic properties were tested on the adsorption and oxidation of organic compounds. The adsorption of organic compounds was more efficient using 5% of the metal presenting a maximum adsorption capacity of 184.73 mgg⁻¹ for MB and 190.57 mgg⁻¹ for QN. Studies using electrospray showed that the sample containing 10% in mass of Sn on the surface of the niobium oxide presented a higher capacity for the discoloration of the MB dye solution over the entire time interval studied, this material presented low adsorption of the organic dye. For QN, studies of the Sn/Nb₂O₅-10% composite by electrospray revealed hydroxylations of its structure, suggesting a radicalar mechanism, similar to the Fenton process. For the Sn/Nb₂O₅-1% and Sn/Nb₂O₅-5% composites, they were no oxidation intermediate formations observed which allowed to infer that only surface adsorption on the catalyst occurred.

3 INTRODUÇÃO

Processos catalíticos são aplicados na solução de diversos problemas ambientais, pois proporcionam reações mais rápidas, de baixo custo e com maior seletividade. O interesse em materiais que contêm óxido de nióbio (Nb_2O_5) aumentou nos últimos anos pelo fato de esse material poder ser aplicado em diversos campos de estudo, sendo utilizado como catalisador e como suporte catalítico (Ziolek, 2003). Além disso, o uso de óxido de nióbio no Brasil torna-se recorrente devido à sua abundância (Oliveira et al., 2005, 2007).

Na procura de novos materiais com propriedades catalíticas, tem aumentado o interesse no estudo dos efeitos dos metais suportados em óxidos. A interação metal-óxido induz importantes modificações nas propriedades de adsorção e catálise do metal em diferentes reações (Noronha, 2000). Portanto, seu uso justifica-se por uma maior área de contato entre o metal e a molécula orgânica, o que não é observado quando se utiliza apenas o metal.

A introdução de metais, como o estanho, na superfície de diferentes suportes, resulta em elevada atividade e seletividade para catálise (Nowak & Ziolek, 1999). A presença de metal disperso na superfície atua como centros que apresentam características de ácido de Lewis, que é desejada para um reforço da atividade catalítica. Na investigação das propriedades catalíticas das superfícies, destaca-se a acidez-basicidade, pois promove alterações na capacidade de adsorção, relacionando-se às propriedades dos sítios expostos (Gervasini et al., 2007).

Nesse contexto, com este trabalho objetivou-se o preparo de compósitos de óxido de nióbio impregnado com diferentes proporções de estanho (1, 5 e 10% em massa). Esses materiais foram tratados termicamente para a formação de Sn^0 (estanho metálico) visando ao uso como catalisadores para adsorção e

oxidação do corante azul de metileno e quinolina. Os materiais foram caracterizados por redução à temperatura programada (RTP), difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e métodos

Os experimentos foram conduzidos no Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ) – Bloco I do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

4.2 Preparação do precursor de estanho (nitrato)

Foi preparado adicionando-se cloreto de estanho ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) e ácido nítrico (1 molL^{-1}) em um béquer para solubilização do cloreto de estanho. Após a solubilização, foi adicionado nitrato de prata ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) aos poucos, até que não houvesse formação de precipitado. A solução de nitrato de estanho obtida foi centrifugada, filtrada e o sobrenadante foi armazenado para posterior utilização.

4.2.1 Óxido de nióbio

Foi utilizado nesta parte do trabalho, como suporte catalítico, óxido de nióbio natural, cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), utilizado sem tratamento prévio.

4.3 Métodos

4.3.1 Síntese do catalisador $\text{Sn/Nb}_2\text{O}_5$

Os catalisadores foram preparados por impregnação dos suportes, de modo a obter proporções de 1%, 5% e 10% do metal (Sn). Para isso, diferentes quantidades de nitrato de estanho recém-preparadas (1%, 5% e 10% em massa) foram incorporadas a 2 gramas de óxido de nióbio, conduzindo a amostras contendo diferentes teores do metal. O óxido de nióbio (suporte) foi colocado

em contato com a solução de nitrato de estanho e completou-se o volume com água, para 100 mL; em seguida, o material ficou sob agitação constante a $100 \pm 1^\circ\text{C}$, até obtenção de uma pasta homogênea. O sólido produzido foi levado à estufa a 60°C para secagem completa do material e calcinado em ar a 500°C por três horas, em uma mufla.

Para a obtenção do estanho metálico na superfície do óxido de nióbio os materiais foram tratados com N_2/H_2 (5%) em temperaturas predeterminadas por análises de redução à temperatura programada (RTP). Na Figura 1 ilustra-se o procedimento empregado na preparação, testes catalíticos e caracterização dos catalisadores.

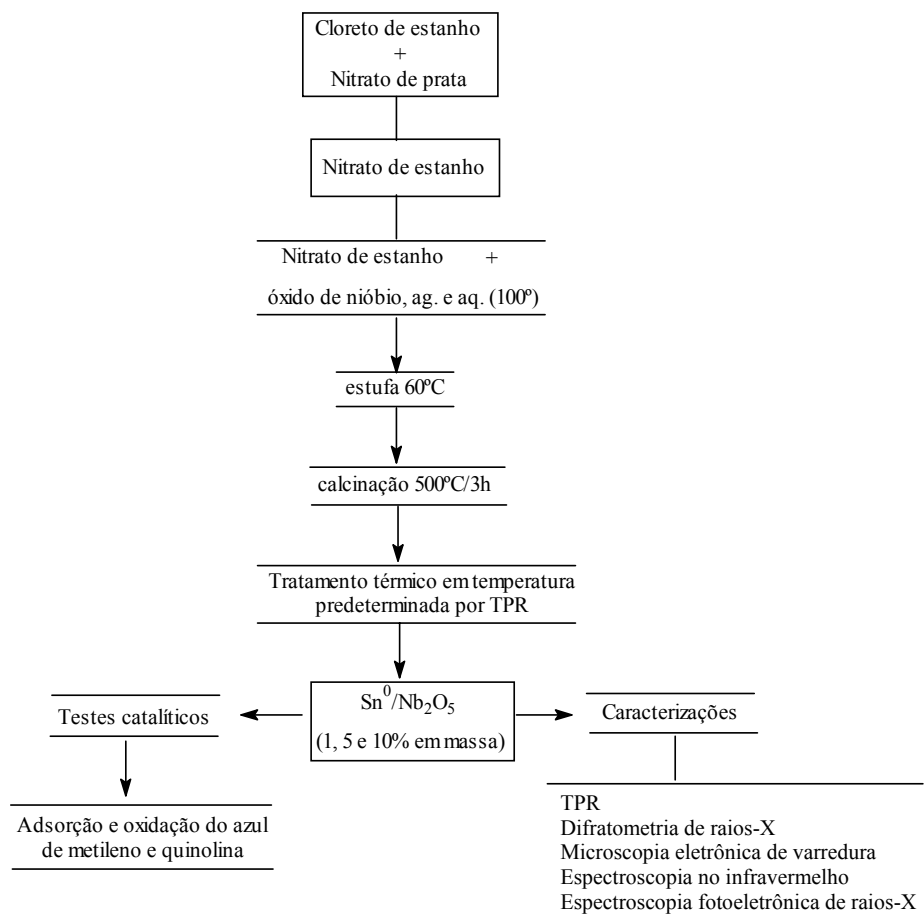


FIGURA 1. Fluxograma representativo do método experimental utilizado na preparação dos compósitos Sn⁰/Nb₂O₅ (1, 5 e 10%).

4.3.2 Tratamento térmico dos compósitos sob fluxo de H₂

Dois gramas dos diferentes compósitos SnO₂/Nb₂O₅ (1%, 5% e 10%) triturados em almofariz e pistilo foram inseridos em forno tubular. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de 10°C min⁻¹, de 50°C a 700°C. Durante os tratamentos, para uma maior homogeneidade dos materiais a serem reduzidos, realizaram-se algumas rotações de 180° no tubo de quartzo. O resfriamento dos materiais até a temperatura ambiente foi realizado sob fluxo de hidrogênio. Os materiais reduzidos foram acondicionados em frascos de vidro. Na Figura 1 está representado um esquema do forno tubular utilizado para a redução térmica dos compósitos acima citados.

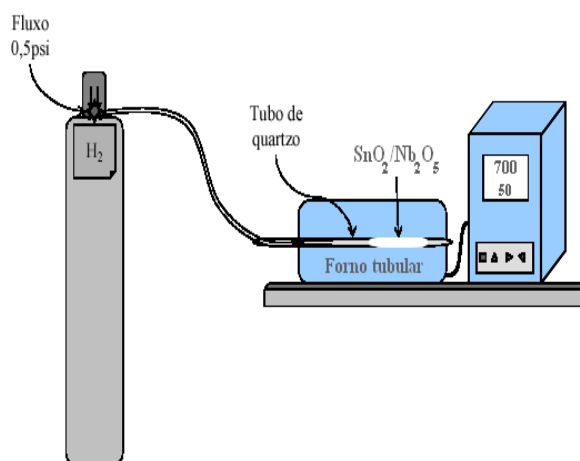


FIGURA 2. Esquema do forno tubular utilizado para redução dos compósitos, adaptado de Guimarães (2007).

Após o tratamento térmico, os materiais foram designados conforme a Tabela 1.

TABELA 1. Prováveis compósitos de Sn⁰/Nb₂O₅ formados após tratamento térmico.

Compósito	Teor de estanho	Temperatura de tratamento/°C
Sn⁰/Nb₂O₅ – 1%	1% em massa	700
Sn⁰/Nb₂O₅ – 5%	5% em massa	700
Sn⁰/Nb₂O₅ – 10%	10% em massa	700

4.4 Caracterização dos compósitos

4.4.1 Redução à Temperatura Programada

Os testes de redução à temperatura programada (RTP) foram feitos em um equipamento Chembet 3000, Quantachrome, sendo realizados pelo monitoramento de consumo de hidrogênio por meio de um detector de termocondutividade. Foram empregados 40 mg de amostra, mistura de 5% de H₂ em N₂, sob fluxo de 80 mLmin⁻¹. A atenuação de trabalho foi ajustada para 16, a corrente do equipamento calibrada em 150 mA. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de 10°C min⁻¹, de 25°C a 980°C.

4.4.2 Difratomia de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de Raios-X Rigaku Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação K α do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), corrente de 35 mA e tensão de 40 kV. A velocidade

de varredura foi de 1° min^{-1} , usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 20° a 80° . Para efeito de calibração, foi usado cloreto de sódio (NaCl) como padrão interno.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25kV. A amostra foi colocada sobre a superfície de um suporte de alumínio sendo essa coberta com uma fita de carbono dupla-face. O material foi coberto com uma camada delgada de ouro de poucos Å de espessura em um evaporador Balzers SCD 050.

4.4.4 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas com brometo de potássio (KBr).

4.4.5 Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foram obtidos em um equipamento KRATOS Analytical XSAM 800 cpi ESCA, equipado com um anodo Mg (radiação Mg $K\alpha$, 1253.6 eV) e um analisador de elétrons hemisféricos operando em 15 kV e 15 mA.

4.5 Testes catalíticos

4.5.1 Adsorção de Azul de metileno (AM) e Quinolina (QN)

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se, como adsorbato AM e QN, de procedências Proquímios e Sigma, respectivamente, como moléculas orgânicas modelo.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, 10 mg dos materiais adsorventes foram colocados em contato com 10 mL das soluções de AM e QN em diferentes concentrações 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mgL⁻¹ e mantidas sob agitação constante, por 24 horas, à temperatura de 25 ± 1°C. Após o tempo de contato, as soluções foram centrifugadas a 9500 rpm, e os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia de absorção UV-vis.

A quantidade de material adsorvida por unidade de massa do adsorvente q_{eq} (mgg⁻¹) foi calculada utilizando-se a equação [3]:

$$q_{eq} = \left(\frac{C_o - C_{eq}}{m} \right) V$$

na qual C_o (mgL⁻¹) e C_{eq} (mgL⁻¹) representam as concentrações iniciais e, após o equilíbrio, V (L), o volume de amostra e m a massa em grama do material adsorvente.

Com esses resultados, foi possível construir as isotermas, que permitiram visualizar todo o processo de adsorção.

4.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra-violeta-Visível (UV-Vis)

Os espectros na região do visível foram monitoradas por um equipamento UV-visível Shimadzu-UV-1601 PC no comprimento de onda de absorção máxima 665 nm e 225 nm para azul de metileno (AM) e quinolina (QN), respectivamente.

4.5.3 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da degradação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O sistema consiste no deslocamento da coluna de água em uma proveta invertida oriunda da formação de oxigênio gasoso promovido pela reação entre o H₂O₂ e o catalisador, conforme ilustração da Figura 3. Nesse processo, foram utilizados 2,0 mL de solução 50% de H₂O₂, 5,0 mL de água destilada e 30 mg dos catalisadores Sn⁰/Nb₂O₅-1%, Sn⁰/Nb₂O₅-5%, Sn⁰/Nb₂O₅-10%, sob agitação magnética constante em temperatura ambiente.

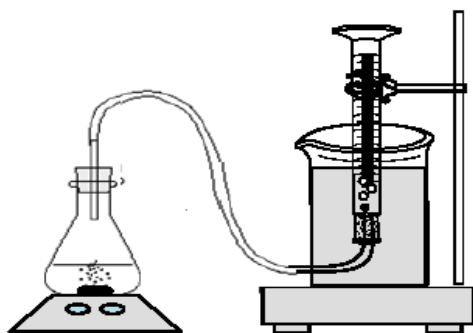


FIGURA 3. Esquema representativo da decomposição Do H₂O₂.

A decomposição de H₂O₂ foi realizada também na presença do composto orgânico AM na concentração de 50 mgL⁻¹.

4.5.3 Oxidação do AM

Os testes de degradação do composto orgânico foram realizados utilizando-se 9,9 mL de solução de azul de metileno da solução na concentração de 25 mgL⁻¹, 0,1 mL de solução de H₂O₂ 30% e 10 mg dos compósitos, sob agitação constante de 100 rpm.

A degradação do corante pelos catalisadores foi monitorada por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível, em comprimento de onda de absorção máxima do AM: 665 nm. Os produtos de degradação foram analisados por espectrometria de massas com ionização por eletrospray em um equipamento Agilent-1100. As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de 5 μLmin⁻¹, com controle de carga no quadrupolo (ICC), ajustado para 30000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N₂) foi de 320°C e fluxo de 4 Lmin⁻¹, com potencial de extração de íons de -3500 V.

4.5.4 Oxidação da QN

Os estudos de oxidação de quinolina foram realizados utilizando-se 9,9 mL de solução de azul de metileno na concentração 25 mgL⁻¹, 0,1 mL de solução de H₂O₂ 30% e 10 mg dos compósitos Sn/Nb₂O₅ (1%, 5% e 10% em massa), sob agitação constante de 100 rpm.

O monitoramento da oxidação foi realizado por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (Agilent-1100) para acompanhar a possível formação de intermediários. A metodologia utilizada foi a mesma descrita no item 4.5.3. Vale lembrar que não foram realizadas análises espectrométricas UV-visível, devido à sobreposição de bandas de absorção do peróxido de hidrogênio e da quinolina.

4.6 Testes de lixiviação

Os testes de lixiviação foram realizados utilizando-se 30 mg dos compósitos e 30 mL de água destilada em contato por 3 horas. Após esse período, os materiais foram filtrados e, a partir da solução remanescente, foram preparadas soluções de 50 mgL⁻¹ de azul de metileno. Em seguida, foram adicionados a essa solução 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 50%. Alíquotas foram retiradas dessa solução em intervalos pré-determinados e as concentrações remanescentes de AM foram monitoradas por espectroscopia de UV-VIS em um equipamento Shimadzu-UV-1601PC no comprimento de onda de 665 nm.

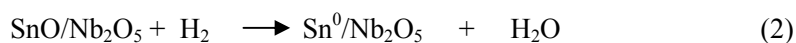
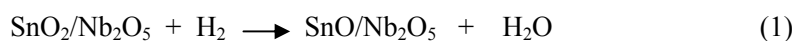
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos compósitos

5.1.1 Redução à Temperatura Programada

O método consiste em monitorar o consumo de hidrogênio (o agente redutor) associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando essa é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. Geralmente a técnica utiliza uma mistura de hidrogênio e gases inertes como agente redutor, o que faz com que seja possível medir o consumo de hidrogênio por meio de um detector de termocondutividade, sendo possível identificar a temperatura na qual há a transição de fases.

Para a determinação da temperatura de tratamento para a obtenção de estanho metálico sobre óxido de nióbio, o material impregnado com SnO₂, após ter sido calcinado (impregnado com nitrato), foi caracterizado por RTP. Os perfis de redução à temperatura programada para a amostra de SnO₂ impregnado na superfície do óxido de nióbio (SnO₂/Nb₂O₅, 10% em massa de estanho), Sn⁰ em óxido de nióbio (Sn⁰/Nb₂O₅) e do suporte (Nb₂O₅) são mostrados na Fig.4. As reações observadas foram as descritas pelas equações [1] e [2] (Park et al.,1999):



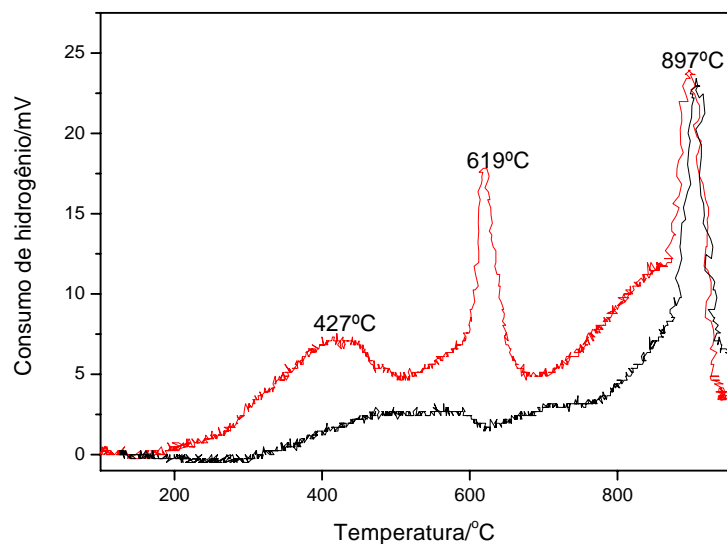


FIGURA 4. Perfil de redução à temperatura programada para os compostos $\text{SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 .

Essa foi uma análise de muita utilidade, pois permitiu identificar as fases de estanho presentes no suporte e a qual temperatura o material deveria ser tratado.

De acordo com o gráfico esboçado na Figura 4, há três regiões de consumo de hidrogênio. Na Tabela 2 são apresentados os materiais formados desde o precursor até a formação do estanho metálico e suas respectivas temperaturas de redução.

TABELA 2. Compósitos formados e temperatura de redução apresentada por esses materiais.

Materiais	Temperatura de redução
$\text{SnO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\approx 427^\circ\text{C}$
$\text{SnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\approx 619^\circ\text{C}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Nb}^0$	$\approx 897^\circ\text{C}$

Observou-se um início de consumo de hidrogênio próximo a 200°C em um aumento na taxa de redução, evidenciado pelo pico centrado aproximadamente em 427°C , correspondente à redução de Sn^{+4} para Sn^{2+} , como esquematizado na Eq. [1]. A redução da fase ativa para Sn^0 iniciou-se em uma segunda região de consumo de hidrogênio próximo a 600°C e, posteriormente, houve um aumento da taxa de redução mostrado pelo intenso sinal centrado próximo a 619°C , como mostrado na Eq. [2], indicando a temperatura de tratamento para a obtenção do material contendo estanho metálico.

Em relação ao suporte (Nb_2O_5), pôde-se observar sua redução, na terceira região de consumo de hidrogênio mostrada pelo sinal centrado próximo a 900°C , conforme reportado na literatura (Ziolek, 2003).

5.1.2 Análises por DRX

Os resultados das análises por DRX dos três materiais $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 1%, $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 5 e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 10% são mostrados na Figura 5.

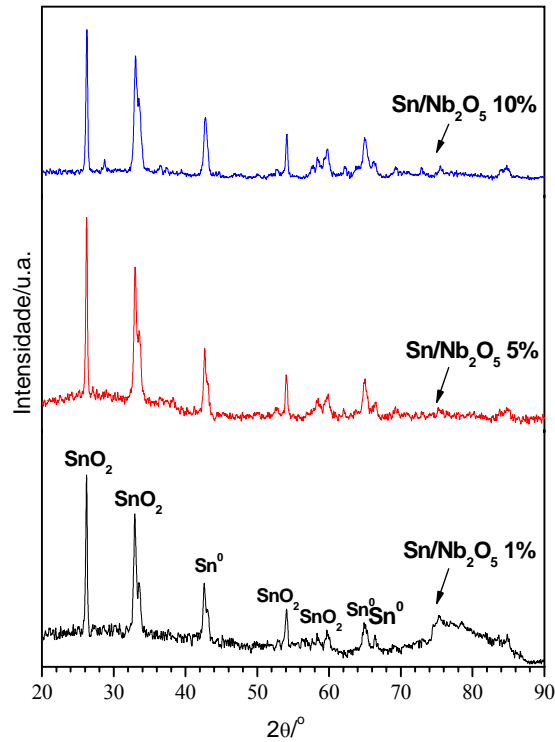


FIGURA 5. Difratomogramas de raios-X para SnO₂ e Sn⁰.

Os difratogramas das amostras com diferentes teores de estanho (1%, 5% e 10%) na superfície do óxido de nióbio apresentaram reflexões semelhantes. Pela análise dos difratogramas, percebeu-se que a redução térmica proporcionou a formação de duas fases de estanho presente na superfície do óxido de nióbio. Reflexões referindo-se à presença de SnO₂ e da fase metálica Sn⁰ foram observadas; esses resultados mostraram que após a redução na temperatura fornecida pela análise RTP, ocorreu oxidação de parte da fase metálica. Por esses resultados, infere-se que a oxidação parcial do estanho

metálico na superfície do óxido de nióbio ocorreu conforme ilustra o esquema da Figura 6.

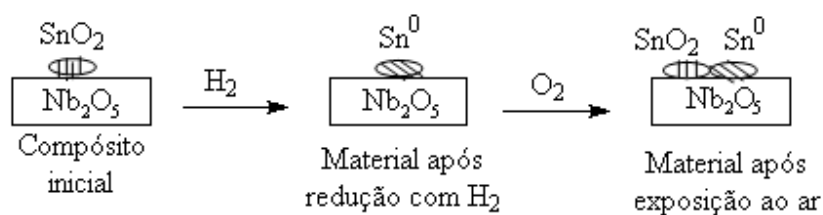


FIGURA 6. Esquema de oxidação parcial do estanho metálico na superfície do Nb_2O_5 .

O tamanho médio de cristalito para as diferentes fases de estanho e dos melhores picos de SnO_2 ($2\theta = 26,95^\circ$) e Sn^0 ($2\theta = 66,3$ e 67°) foram calculados com base na equação Scherrer (Klug & Alexander, 1954), $d = k/\beta\cos\theta$, em que d representa o diâmetro médio das partículas; k é a constante de Scherrer, que depende da morfologia dos cristais; λ é o comprimento da radiação X utilizada, nesse caso, $K\alpha$ do Cu ($1,5418 \text{ \AA}$), β corresponde ao valor da largura máxima a meia altura da reflexão de interesse. Na Tabela 3 apresentam-se os resultados para o tamanho médio de partícula para o SnO_2 e Sn^0 tratados termicamente.

TABELA 3. Diâmetro médio dos materiais presentes na superfície do Nb₂O₅.

Material	Tamanho de partícula (nm)
SnO ₂ /Nb ₂ O ₅	0,64
Sn ⁰ / Nb ₂ O ₅	0,81

Não foram observadas reflexões referentes ao óxido de nióbio (Nb₂O₅) sugerindo, dessa forma, a ocorrência de um material amorfo.

As fases de Sn presentes foram também caracterizadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Na Figura 7, é apresentado o espectro obtido para o composto Sn⁰/Nb₂O₅-5%.

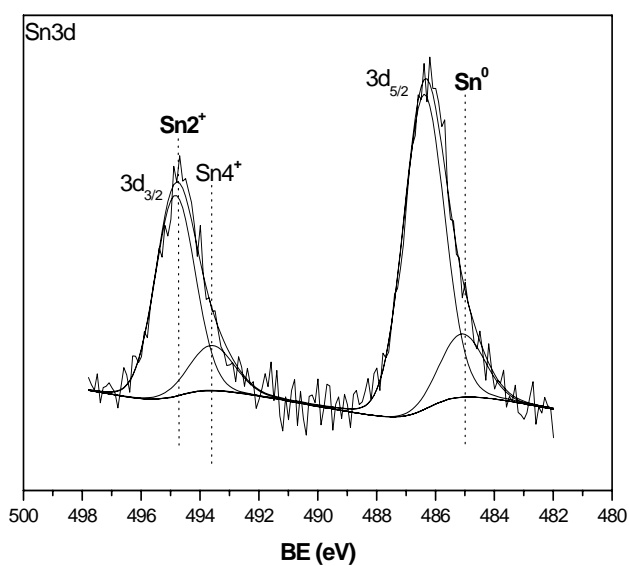


FIGURA 7. Espectro XPS de SnO₂/Nb₂O₅ e Sn⁰/Nb₂O₅.

Pela análise de XPS, verificou-se a presença da espécie reduzida Sn^0 (BE = 485,1 eV) e dos estados oxidados Sn^{2+} (BE = 494,8) e Sn^{4+} (BE = 493,7 eV) (Aguire et al., 2003).

5.1.3 Análises por Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização da morfologia do óxido de nióbio puro, do óxido de nióbio impregnado com estanho, antes e após o tratamento térmico, foi estudada por MEV e as micrografias são mostradas na Figura 8.

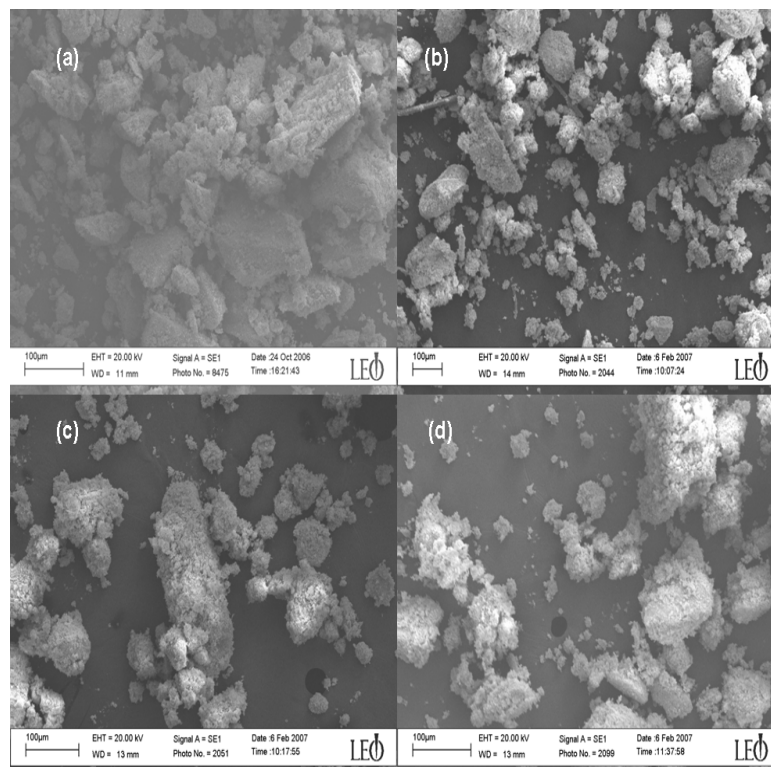
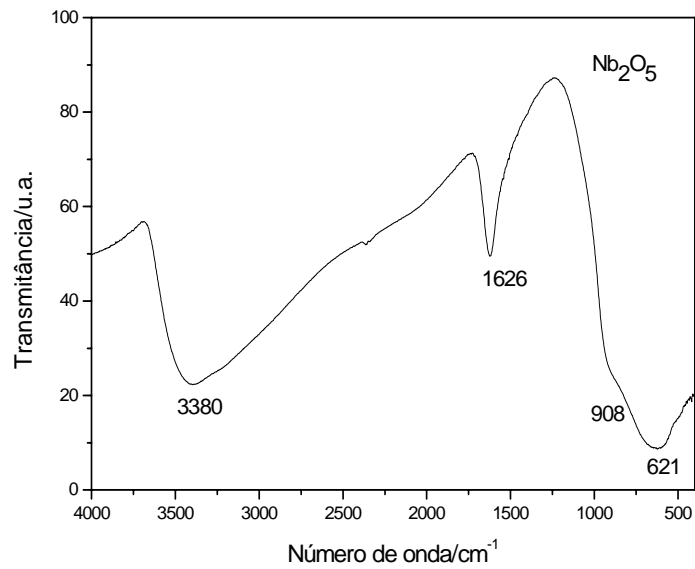


FIGURA 8. Micrografias eletrônicas de varredura do Nb_2O_5 puro (a), dos compostos $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -1% (b), $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5% (c) e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -10% (d).

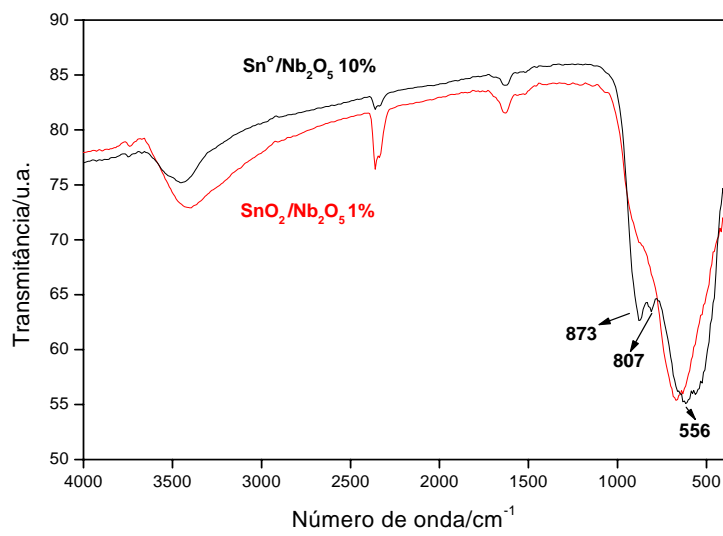
Com base nas micrografias, pode-se observar uma mudança na morfologia do material contendo diferentes teores de estanho, quando comparado ao óxido de nióbio puro (Fig. 8a). O óxido de nióbio puro apresentou partículas de diferentes dimensões, com superfície lisa e pouca porosidade. As morfologias mostradas nas Figuras 8b-d evidenciam aglomerados de partículas e sugerem a deposição de estanho no óxido de nióbio pelo desaparecimento da superfície lisa do suporte.

5.1.4 Análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para o óxido de nióbio e os materiais impregnados são mostrados na Figura 9.



(a)



(b)

FIGURA 9. Espectro vibracional na região do infravermelho para o óxido de nióbio (a) e os materiais contendo SnO_2 e Sn^0 (b).

Pelos resultados obtidos no espectro infravermelho do óxido de nióbio (Figura 9a), pode-se observar bandas características de óxido de nióbio amorfo, sendo os resultados coerentes com a literatura (Pawlicka et al., 1997), evidenciado principalmente pelas bandas centradas em 621 e 908 cm^{-1} , característica da ligação NbO (Pawlicka et al., 1997; Prasetyoko et al.; 2005). Pode-se observar também vibrações referentes a grupos OH de superfície e de H_2O adsorvida em 1626 e 3380 cm^{-1} .

Na Figura 9 (b), as vibrações em 807 e 873 cm^{-1} estão relacionadas à presença de estanho na superfície do óxido de nióbio. A banda centrada em 560 cm^{-1} é associada ao estiramento assimétrico Sn-O-Sn (Chang et al., 2005).

5.2 Testes de adsorção

Para os testes de adsorção que utilizam os diferentes compósitos, empregou-se inicialmente a molécula catiônica azul de metileno. Posteriormente, foi avaliada a adsorção de quinolina utilizando os mesmos materiais.

5.3 Avaliação da adsorção do AM

As isotermas de adsorção do AM pelos diferentes compósitos são mostradas na Figura 10.

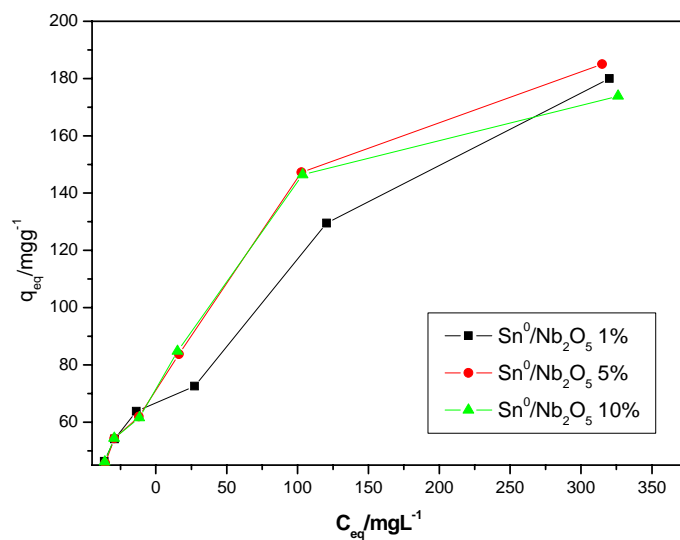


FIGURA 10. Isoterma de adsorção de AM para os diferentes materiais.

O compósito que apresentou maior capacidade de adsorção foi $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5%, com máximo de adsorção de $184,73 \text{ mgg}^{-1}$ quando esse foi comparado ao compósito $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -1% ($180,02 \text{ mgg}^{-1}$) e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -10% ($173,19 \text{ mgg}^{-1}$). A maior capacidade de adsorção do compósito $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5% pode ser atribuída a uma maior quantidade de estanho presente na superfície do Nb_2O_5 . A menor remoção do corante relativa ao material contendo 10% de estanho em massa pode ser devida à saturação de seus poros, sendo menos efetivo na adsorção.

5.3.1 Avaliação da adsorção da QN

As isotermas de adsorção do composto orgânico QN é mostrado na Figura 11.

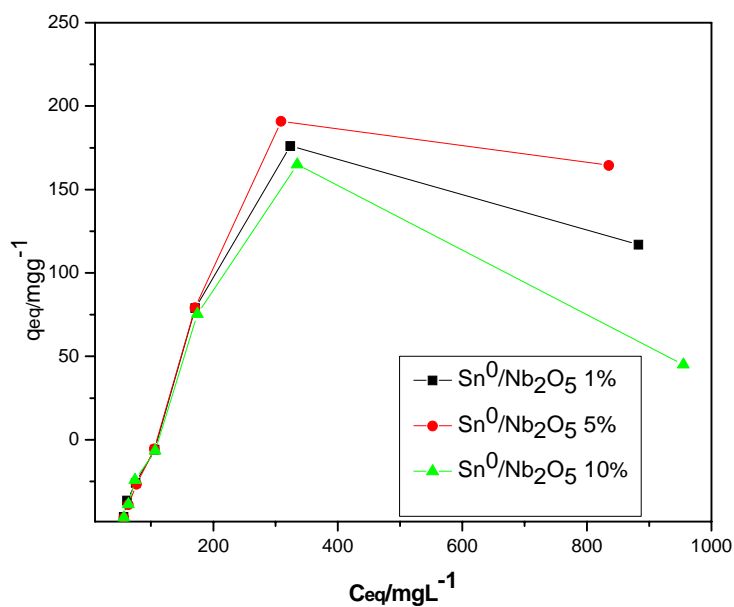


FIGURA 11. Isoterma de adsorção de QN para os diferentes materiais.

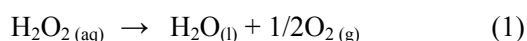
Da mesma forma que a adsorção do AM, o compósito Sn⁰/Nb₂O₅-5% apresentou maior capacidade de adsorção de QN, com máximo de adsorção de 190,57 mgg⁻¹, quando comparado aos compósitos Sn⁰/Nb₂O₅-1% (177 mgg⁻¹) e Sn⁰/Nb₂O₅-10% (164,89 mgg⁻¹).

5.4 Decomposição de H₂O₂

A decomposição do H₂O₂ foi realizada como primeira avaliação da atividade catalítica apresentada pelo material. Diante disso, o óxido de nióbio puro e os materiais obtidos pela redução térmica do óxido de nióbio impregnado com diferentes teores de estanho foram estudados como catalisadores na decomposição de peróxido de hidrogênio.

5.4.1 Decomposição de H₂O₂ em solução aquosa

A capacidade de decomposição de H₂O₂ é medida indiretamente pelo volume de O₂ formado, dado pela Equação 1:



A decomposição de H₂O₂ é acelerada à medida que se aumenta o teor de estanho na superfície do óxido de nióbio (Figura 12) até o teor de estanho 5%. Considerando-se que o início da reação é uma cinética de pseudoprimeira ordem em relação ao H₂O₂, tem-se que $V_{decomp.} = K_{decomp.} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$ e as constantes de velocidade exibidas pelos materiais foram 0,0006; 0,0017; 0,007 e 0,0001 min⁻¹, para as amostras: óxido de nióbio puro, Sn⁰/Nb₂O₅-1%, Sn⁰/Nb₂O₅-5%, Sn⁰/Nb₂O₅-10%, respectivamente.

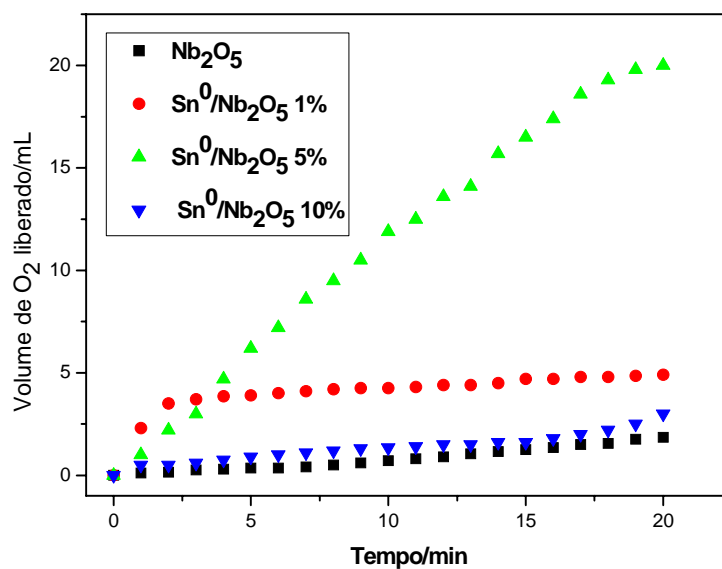


FIGURA 12. Perfil de liberação de O₂ pela decomposição de H₂O₂ para o óxido de nióbio e os diferentes materiais.

Com esses resultados, evidencia-se que a presença do estanho metálico na superfície do óxido de nióbio possui um papel importante na ativação do peróxido de hidrogênio. Para tentar elucidar o mecanismo de decomposição de H_2O_2 , a reação foi realizada na presença do composto orgânico azul de metileno.

5.4.2 Decomposição do H_2O_2 na presença de AM

A decomposição de H_2O_2 na presença de composto orgânico, espécie essa com afinidade por radicais, fornece informações sobre o mecanismo presente na oxidação com os compósitos e o H_2O_2 .

Tal estudo pode ser visto no gráfico da Figura 13.

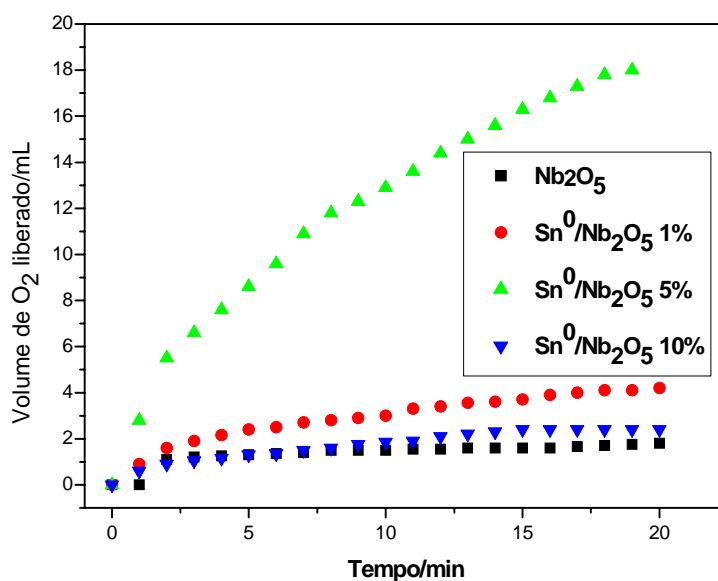


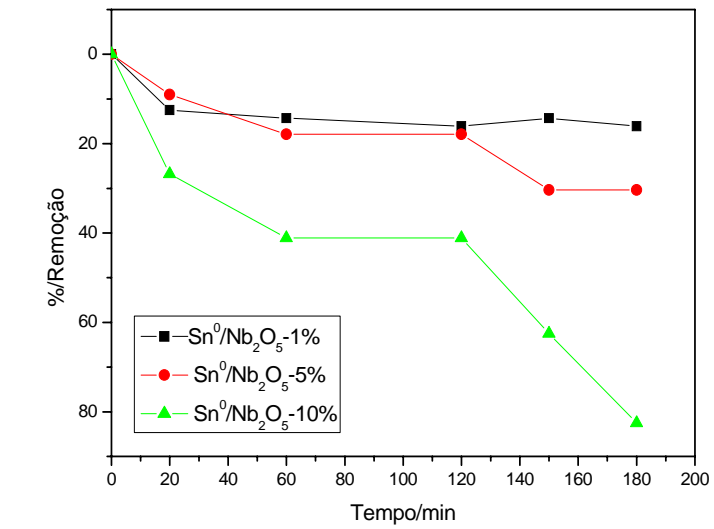
FIGURA 13. Perfil da liberação de O_2 catalisado pelos materiais óxido de nióbio e os compósitos na presença de AM.

Os resultados mostrados na Figura 13 indicaram uma inibição na decomposição do peróxido promovida pela adição de compostos que possuem afinidade por radicais hidroxilados, que seriam formados na decomposição do peróxido em um sistema tipo Fenton. Infere-se, com isso, que esses compostos orgânicos participam de processos competitivos durante a decomposição do H_2O_2 , na qual os compostos intermediários que promovem a formação de O_2 reagem com o composto orgânico presente, causando uma diminuição da constante de velocidade em 0,0005; 0,0014; 0,006 e 0,0005 min^{-1} de Nb_2O_5 , Sn^0/Nb_2O_5 -1%, Sn^0/Nb_2O_5 -5% e Sn^0/Nb_2O_5 -10%, respectivamente.

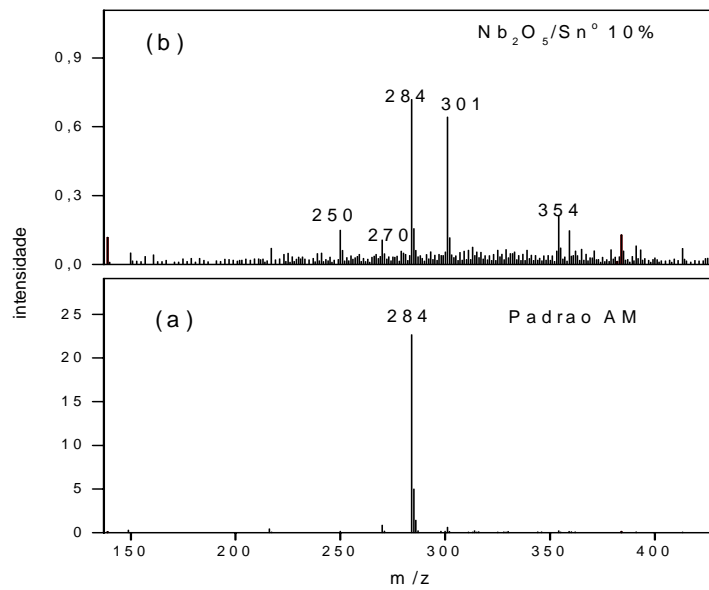
5.4.3 Oxidação do AM

Para investigar a presença de estanho metálico na superfície do óxido de nióbio, a atividade catalítica dos materiais foi estudada por meio da oxidação do composto orgânico azul de metileno, sendo esse empregado como molécula modelo.

A oxidação do corante orgânico pelos catalisadores do tipo Sn^0/Nb_2O_5 contendo diferentes teores de estanho podem ser observados na Figura 14 a. O óxido de nióbio puro não apresentou capacidade de remoção do corante. Na Figura 14b observa-se o estudo via ESI-MS apresentando sinais de hidroxilação e quebra do anel do corante.



(a)



(b)

FIGURA 14. Remoção do corante AM monitorados por espectroscopia UV-visível (a) e (b) ESI-MS na presença de H₂O₂ e dos compósitos.

Pode-se observar na Figura 14a que a amostra contendo 10% em massa de Sn na superfície do óxido de nióbio apresentou maior capacidade de descoloração da solução contendo o corante azul de metileno em todo o intervalo de tempo estudado, material esse que apresentou uma menor adsorção de corante orgânico do que os outros compósitos. Após 120 min de reação, observou-se um aumento brusco na descoloração até a total remoção do corante do meio aquoso; no entanto, a perda total de cor da solução de azul de metileno não significa total oxidação do composto orgânico. Estudos por eletrospray acoplado a um espectrômetro de massas (ESI-MS) mostraram que até 120 minutos ocorre apenas adsorção do corante na superfície do catalisador, sem a formação de intermediários de oxidação. Por outro lado, após 180 minutos de reação, mostrado na Figura 14 b, verificou-se a formação de intermediários hidroxilados com sinais $m/z = 300$ e 354 , além de sinais em $m/z = 250$ e 270 , possivelmente devido à quebra de anel aromático do corante. A formação desses intermediários de oxidação do azul de metileno é acompanhada da diminuição do sinal $m/z = 284$, referente ao corante orgânico. É importante ressaltar que para os catalisadores contendo 1% e 5% de Sn^0 , não foram observadas as formações de intermediários de oxidação nas análises por ESI-MS, mostrando que a baixa remoção do corante mostrada na Figura 16a por esses materiais ocorreu via processos de adsorção.

Na Figura 15 apresentam-se as possíveis representações estruturais responsáveis pelos sinais obtidos nos espectros ESI-MS. O sinal $m/z = 284$ (molécula do corante) é hidroxilado, formando a estrutura com $m/z = 300$ e o sinal $m/z = 354$, sugerindo sucessivas hidroxilações. Estão apresentadas ainda as estruturas com $m/z = 270$ e 250 , referentes à degradação do corante.

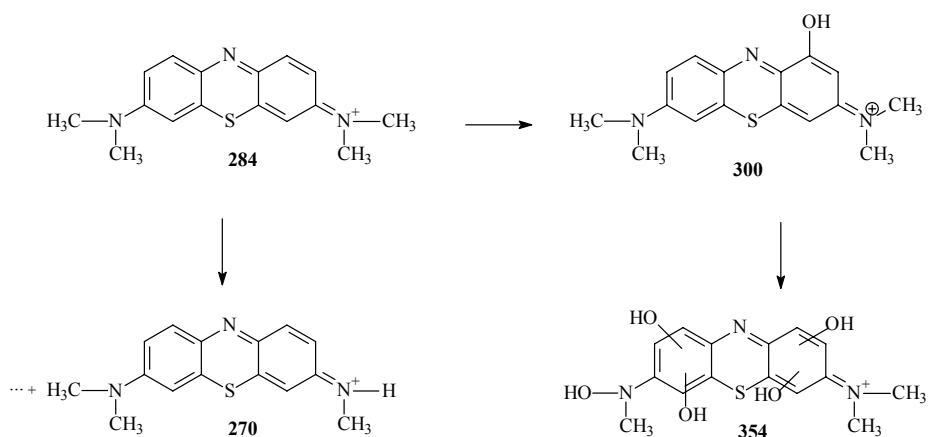
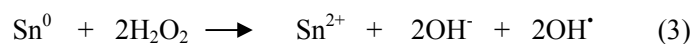


FIGURA 15. Esquema proposto para a formação de possíveis intermediários de oxidação do AM.

Pelos resultados obtidos, infere-se que o estanho impregnado na superfície do óxido de nióbio favorece a decomposição de peróxido de hidrogênio, segundo a Equação (5).



De acordo com a Equação (4), esse processo é termodinamicamente favorável.



Na Figura 16 observa-se um esquema do processo de oxidação do corante azul de metileno.

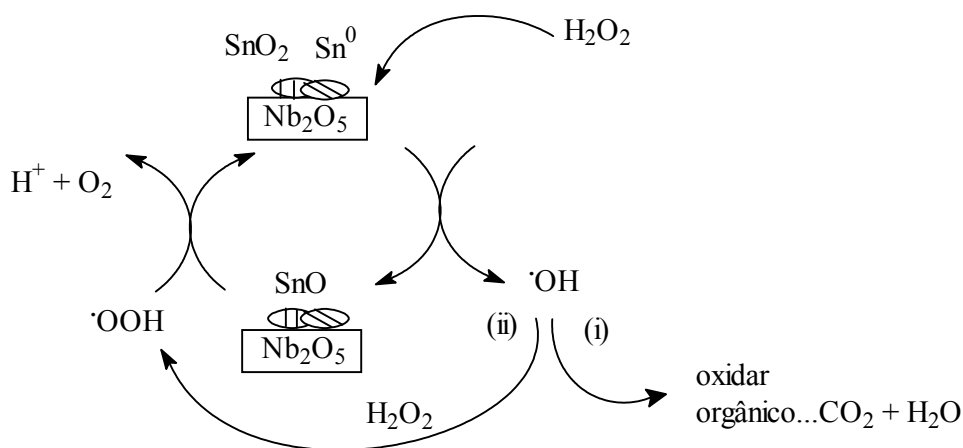
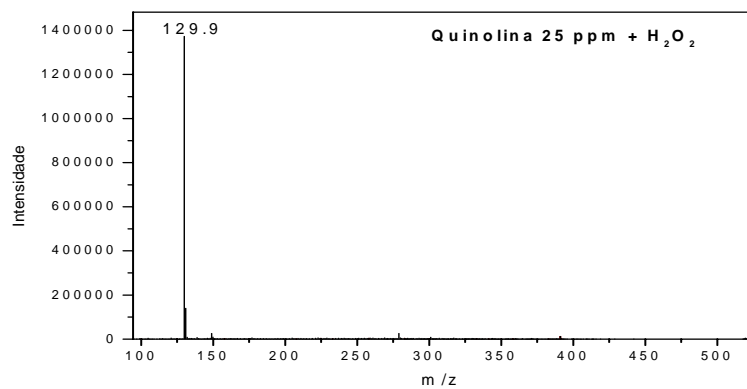


FIGURA 16. Esquema de formação de radicais a partir de H_2O_2 na presença de estanho.

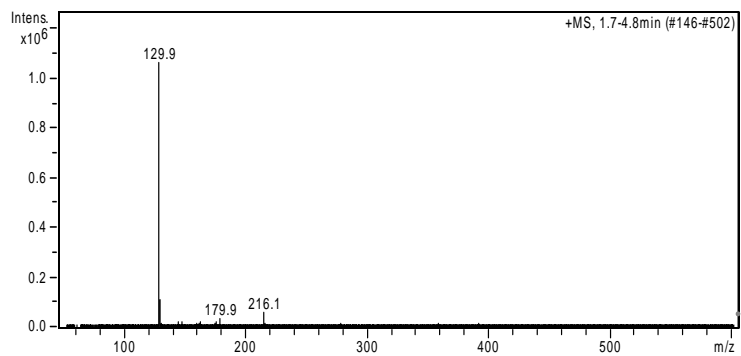
Esse processo é caracterizado pela reação entre o estanho metálico e o peróxido de hidrogênio, levando à formação do radical $\cdot\text{OH}$, com forte capacidade oxidante. Os radicais podem sofrer dois processos: (i) a oxidação do composto orgânico ou (ii) reagir com H_2O_2 para formar o radical $\cdot\text{OOH}$ (hidroperóxido), que pode regenerar o sítio reativo.

5.4.4 Oxidação da QN

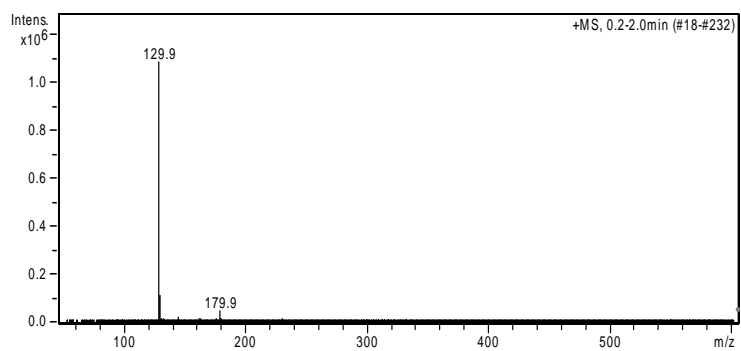
Nesta parte do trabalho, foi avaliada a eficiência dos catalisadores de óxido de nióbio impregnados com estanho para a oxidação de quinolina, sendo monitorada por eletrospray acoplado a um espectrômetro de massas. Esse estudo pode ser observado na Figura 17.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 17. Espectros de massas por ionização com eletrospray para o monitoramento de oxidação da QN.

As análises por eletrospray mostram um sinal em $m/z = 130$, referente à QN protonada (Figura 17a). Após 180 minutos de reação para o compósito $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5%, foi observado o surgimento de dois sinais, $m/z = 180$ e 216, e para o catalisador $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -10%, o sinal $m/z = 180$, relacionados a hidroxilações na estrutura da quinolina, mostrado na Figura 17b e 17c. Com esses resultados, sugere-se um mecanismo radicalar, semelhante ao processo Fenton. Para o compósito $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -1%, não foi observada formação de intermediários de oxidação, sugerindo que ocorre apenas adsorção na superfície do catalisador.

5.5 Análise do lixiviado

Testes de lixiviação foram realizados para verificar a atividade dos compósitos $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1 e 10%) na oxidação do composto modelo azul de metileno. A cinética de degradação está ilustrada na Figura 18.

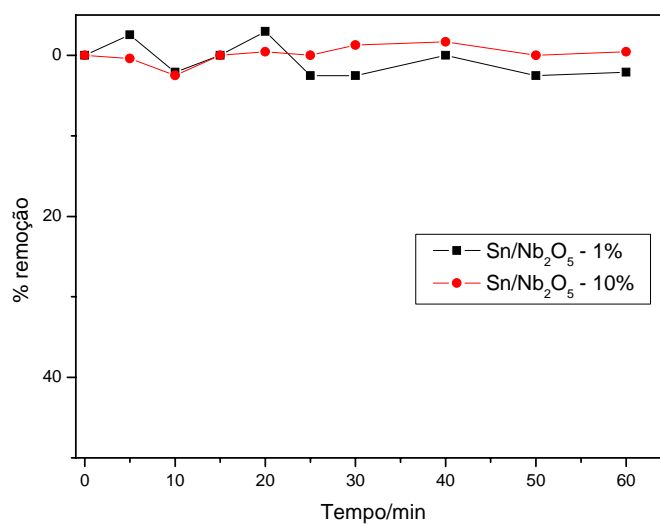


FIGURA 18. Cinética de oxidação de AM na presença dos compósitos $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -1% e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -10%.

Pelos dados mostrados na Figura 19, pode-se observar que a solução remanescente obtida dos compósitos $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -1% e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -10% não apresentou atividade na descoloração do AM quando esses foram adicionados ao peróxido de hidrogênio. Com esses resultados, é possível inferir que não havia na solução o catalisador estanho metálico, que proporcionaria atividade na oxidação do azul de metileno, demonstrando que ele não foi lixiviado.

6 CONCLUSÃO

- A parte inovadora deste trabalho consistiu da síntese compósitos de óxido de nióbio impregnado com estanho, que foram testados na oxidação e oxidação de AM e QN, usados como modelos de contaminantes orgânicos.
- Os compósitos de $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados demonstraram eficiência na adsorção e oxidação dos compostos orgânicos modelo AM.
- O compósito $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5% apresentou melhor capacidade de adsorção de azul de metileno, com máximo de adsorção de $184,73 \text{ mgg}^{-1}$, quando comparado aos compósitos $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -1% e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -10%, que obtiveram máximo de adsorção de $180,02 \text{ mgg}^{-1}$ e $173,19 \text{ mgg}^{-1}$, respectivamente.
- Em relação à quinolina, o catalisador $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5% também foi o mais eficiente na adsorção, apresentando máximo de adsorção de $190,57 \text{ mgg}^{-1}$ e os compósitos $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -1% e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -10% apresentaram máximo de adsorção de 177 mgg^{-1} e $164,89 \text{ mgg}^{-1}$, respectivamente.
- Estudos por eletrospray revelaram que tanto a degradação de azul de metileno quanto de quinolina ocorreu via radical, demonstrando que o estanho metálico presente na superfície do suporte foi capaz de formar o radical hidroxila na presença de H_2O_2 , oxidando os compostos orgânicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIRE, M. C.; REYES, P.; OPORTUS, M.; MELIÁN-CABRERA; F., J. L. G. Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over bimetallic Rh-Sn/SiO₂ catalysts: Effect of the Sn/Rh ratio. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 233, p. 183-196, Jul. 2003.
- CHANG; S. S.; YOON, O.; PARK, H. J. Characteristics of SnO₂ annealed in reducing atmosphere. **Ceramics International**, Oxford, v. 31, n. 3, p. 405-410, 2005.
- GERVASINI, A.; BENNICI, S.; AUEOUX, A., GUIMON, C. Surface acidic properties of supported binary oxides containing CuO couples with Ga₂O₃ and SnO₂ studied by complementary techniques. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 331, p. 129-137, Aug. 2007.
- GUIMARÃES, I. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 2007. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley & Sons, 1954. 716p.
- LEWANDOWSKI, M.; SARBAK, Z. Simultaneous HDS and HDN over supported PtSn catalysts in comparison to commercial NiMo/Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 79, n. 4, p. 313, Mar. 2008.
- MAJUMDAR, S.; CHAKRABORTY, S.; SUJATHA, P. D.; SEN, A. Room temperature synthesis of nanocrystalline SnO through sonochemical route. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, n. 8/9, p. 1249-1251, Mar. 2008.
- NORONHA, F. B.; ARANDA, D. G. A.; ORDINE, A. P. SCHMAL, M. The promoting effect of Nb₂O₅ addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on propane oxidation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 57, n. 3/4, p. 275- 282, Apr. 2000.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 12, p. 3603- 3624, Dec. 1999.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; FABRIS, J. D.; COUCEIRO, P. R. C.; SAPAG, K. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13., 2005, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2005. v. 1, 1094 p.

OLIVEIRA L. C. A.; RAMALHO T. C.; GONÇALVES M.; CEREDA F.; CARVALHO K. T.; NAZARRO M. S.; SAPAG, K. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. **Chemical Physics Letter**, Amsterdam, v. 446, n. 1/3, p. 133-137, Sept. 2007.

PARK, P. W.; KUNG, H. H.; KIM, D. W.; KUNG, M. C. Characterization of $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ lean NO_x catalysts. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 184, n.2, p. 440-454, June 1999.

PAWLICKA A., ATIK M., AEGERTER, A. S. Synthesis of multilayer Nb_2O_5 coatings for electrochromic devices. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 301, p. 236-241, June 1997.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, A.; NUR, H. Preparation and characterization bifunctional oxidative and acidic catalysts $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TS-1}$ for syntheses of diols. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 93, n. 2/3 p. 443- 449, Oct. 2005.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - the state of the art. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1 / 4, p. 47-64, Feb. 2003.

CAPÍTULO 3

1 RESUMO

Síntese e caracterização do compósito Sn/CA para adsorção e oxidação de azul de metileno e quinolina

Há atualmente uma preocupação muito grande com a contaminação ambiental. Diante disso, processos catalíticos têm sido estudados com o objetivo de conseguir materiais mais eficientes para a despoluição ambiental. Nesse contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de impregnar na superfície do carvão ativado (CA), diferentes proporções de estanho metálico (1%, 5% e 10% em massa). Após a síntese, os compósitos foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR), difratometria de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Mössbauer e área superficial específica (BET). O compósito Sn/CA-1% apresentou maior área superficial específica, sendo, portanto, o mais eficiente na adsorção dos compostos orgânicos: AM e QN. Em estudos por eletrospray, verificou-se a formação de intermediários de hidroxilação, indicando que o estanho metálico presente na superfície do suporte foi capaz de gerar espécies ativas para a oxidação do AM e QN.

2 ABSTRACT

Synthesis and characterization of Sn/CA composite for adsorption and oxidation of methylene blue and quinoline.

Currently there is a high degree of concern with environmental contamination. As a result, catalytic processes have been studied in the search for more efficient materials for environmental depollution. In this context, this work was carried out with the objective of impregnating different proportions of metallic tin (1, 5 and 10% in mass) in the surface of activated carbon (AC). After synthesis, the composites were characterized by temperature programmed reduction (TPR), X Ray Diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), Mössbauer spectroscopy and specific surface area (BET). The Sn/CA-1% composite presented higher specific surface area, therefore being the most efficient in the adsorption of the organic compounds: MB and QN. Studies by eletrospray showed the formation of hydroxilated intermediates, indicating that the metallic tin present in the surface of the support was capable of generating active species for the oxidation of MB and QN.

3 INTRODUÇÃO

Muitos processos industriais liberam para o meio ambiente um grande percentual de compostos orgânicos poluidores. O crescimento desordenado das grandes cidades e centros industriais tem levado a concentração de substâncias tóxicas a níveis inaceitáveis, pondo em perigo a saúde e a vida dos seres humanos (Yang et al., 2000).

Com isso, o desenvolvimento de novos catalisadores pode criar oportunidades para um progresso substancial nas tecnologias de despoluição, sobretudo o desenvolvimento de novos suportes catalíticos ativos para fases (Gervasini et al., 2007).

O carvão ativado (CA), por exemplo, é um material poroso com elevada área superficial específica, garantindo grande capacidade de adsorção física de líquidos e gases (Postole et al., 2007; Culp & Culp, 1974). Essa propriedade é de grande importância nas indústrias, permitindo sua utilização no tratamento de água, controle da emissão de poluentes, purificação de gases, armazenamento de gás, peneiras moleculares, catalisadores e também como suportes catalíticos (Ruthven, 1984; Schettino et al., 2007).

Diante dessas características atribuídas ao carvão, ele tem sido largamente utilizado como adsorvente e como suporte de catalisadores para uma variedade de processos industriais ou em aplicações ambientais para a remoção de poluentes (Gonçalves, 2008). A utilização de CA como suporte catalítico de uma variedade considerável de metais vem aumentando, sendo atribuída a algumas de suas propriedades já citadas anteriormente, como: elevada área superficial, porosidade desenvolvida, estabilidade térmica, entre outros (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006).

Dentro desse contexto, com este trabalho objetivou-se o preparo de catalisadores de Sn⁰/CA para testar sua adsorção e oxidação dos seguintes contaminantes orgânicos: AM e QN.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ) – Bloco I, do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

O suporte catalítico utilizado neste experimento foi carvão ativado comercial de procedência da Merck.

4.1 Métodos

4.1.1 Síntese do catalisador Sn/CA

Diferentes quantidades de nitrato de estanho (1%, 5% e 10% em massa) foram incorporadas a 2 gramas de CA, conduzindo a amostras contendo diferentes teores do metal. O CA foi colocado em contato com a solução de nitrato de estanho e completou-se o volume, com água, para 100 mL; em seguida, o material ficou sob agitação constante a $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ até a secura. O sólido produzido foi levado à estufa para secagem completa do material em temperatura de $60^\circ\text{C} \pm 1$, sendo posteriormente, calcinado em ar a 200°C por duas horas. Para a obtenção do estanho metálico na superfície do CA, os materiais foram tratados com N_2/H_2 (5%) em temperaturas predeterminadas por análises de redução à temperatura programada (RTP).

4.2 Caracterização dos compósitos Sn/CA

4.2.1 Redução à Temperatura Programada

Os testes de redução à temperatura programada (RTP) foram feitos em um equipamento Chembet 3000, Quantachrome, sendo os mesmos realizados pelo monitoramento de consumo de hidrogênio por meio de um detector de

termocondutividade. Foram empregados 40 mg de amostra, mistura de 5% de H₂ em N₂, sob fluxo de 80 mLmin⁻¹. A atenuação de trabalho foi ajustada para 16, a corrente do equipamento, calibrada em 150 mA, e a taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de 10°C min⁻¹, de 25°C a 980°C.

4.2.2 Tratamento térmico dos compósitos sob fluxo de H₂

Dois gramas dos diferentes compósitos, triturados com almofariz e pistilo, foram inseridos em forno tubular. A taxa de aquecimento do forno com controle de temperatura durante a análise foi de 10°C min⁻¹, de 50°C a 700°C.

Os materiais após o tratamento térmico foram designados conforme a Tabela 1.

TABELA 1. Prováveis compósitos formados de Sn⁰/CA após tratamento térmico.

Compósito	Teor de estanho	Temperatura de tratamento/°C
Sn⁰/CA-1%	1% em massa	700
Sn⁰/CA-5%	5% em massa	700
Sn⁰/CA-10%	10% em massa	700

Na Figura 1 verifica-se o procedimento realizado para obtenção dos compósitos de Sn/CA.

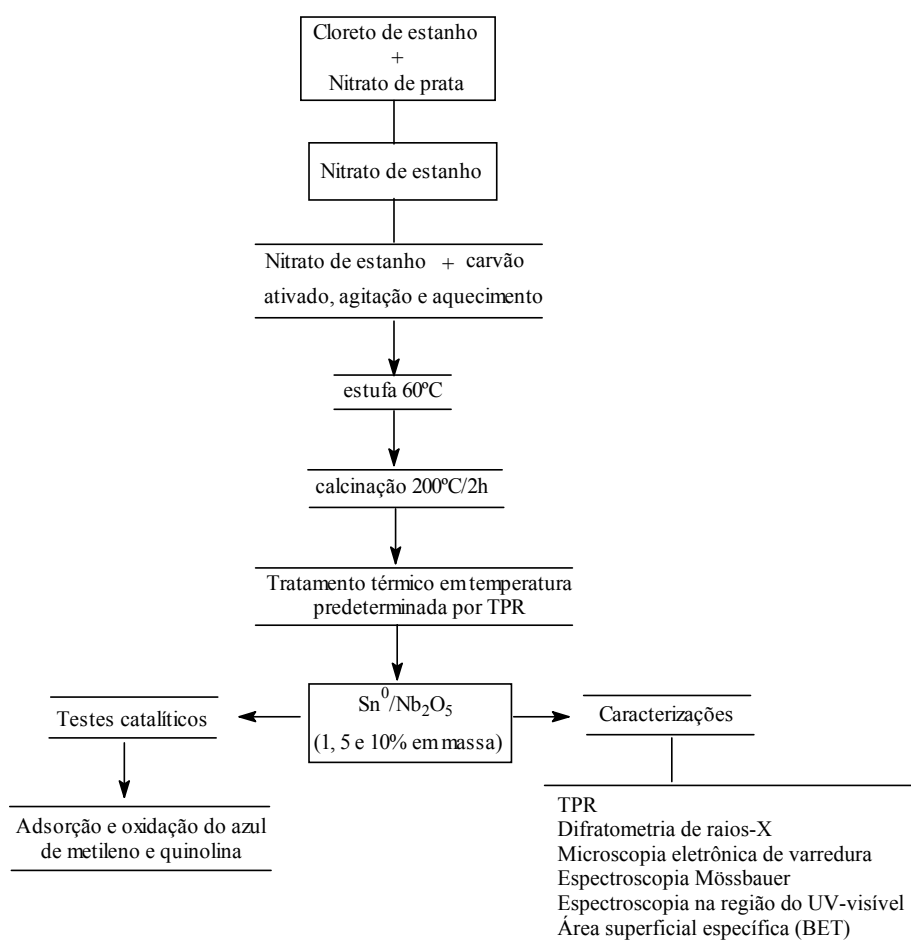


FIGURA 1. Fluxograma ilustrativo do procedimento utilizado na síntese dos catalisadores de Sn/CA

4.2.3 Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro de Raios-X Rigaku Geigerflex, munido de tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), corrente de 35 mA e tensão de 40 kV. A velocidade de varredura foi de 1° min^{-1} , usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 20° e 80° . Para efeito de calibração, foi usado cloreto de sódio (NaCl) como padrão interno.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico LEO EVO 40XVP, usando uma tensão de 25kV. A amostra foi colocada sobre a superfície de um suporte de alumínio, sendo essa coberta com uma fita de carbono dupla-face. O material foi coberto com uma camada delgada de ouro de poucos \AA de espessura, em um evaporador Balzers SCD 050.

4.2.5 Espectroscopia Mössbauer

Para os experimentos de Mössbauer de estanho, foi utilizada uma fonte de ^{119}Sn (que decai radioativamente ao nível de 23,88 keV) na matriz radioativa de CaSnO_3 ; os valores do deslocamento isomérico são expressos em relação a essa matriz. Os compósitos sintetizados foram submetidos à análise por espectroscopia Mössbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250. Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura de 25°C , à velocidade de $10,356 \text{ mms}^{-1}$. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.2.6 Área Superficial Específica (BET)

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77K em um aparelho Autosorb, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada a 300°C sob fluxo de nitrogênio por três horas. A distribuição de tamanhos de poros foi calculada a partir da isoterma de adsorção de N₂, usando o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação BET na região de baixa pressão ($p/p_0 = 0,200$). As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Adsorção de AM e QN

Para obtenção das isotermas de adsorção, utilizaram-se, 10 mL de soluções de azul de metileno e quinolina, nas concentrações 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mgL⁻¹ e 10 mg dos materiais (compósitos Sn⁰/CA-1%, Sn⁰/CA-5% e Sn⁰/CA-10% e do carvão puro), sob agitação constante, por um período de 24 h. Após o tempo de contato, as soluções foram centrifugadas a 9500 rpm, o sobrenadante foi analisado por espectroscopia UV-Vis (Shimadzu-UV-1601 PC), monitorando-se a absorção em comprimentos de onda de 665 nm para o AM e 225 nm para a QN.

Com esses resultados, foi possível construir as isotermas, que permitem visualizar todo o processo de adsorção.

4.3.2 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da degradação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Foram utilizados 2,0 mL de solução 50% de H₂O₂, 5,0 mL de água destilada e 30 mg dos catalisadores Sn⁰/CA-1%, Sn⁰/Ca-5%, Sn⁰/CA-10%, sob agitação magnética constante em temperatura ambiente.

4.3.3 Oxidação do AM

Para os testes de degradação do composto orgânico, foram utilizados 9,9 mL de solução de azul de metileno da solução na concentração de 25 mgL^{-1} , 0,1 mL de solução de H_2O_2 30% e 10 mg dos compósitos, sob agitação constante de 100 rpm.

A degradação do corante pelos catalisadores foi monitorada por medidas espectrofotométricas em um equipamento UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em comprimento de onda de absorção máxima do AM: 665 nm. Os produtos de degradação foram analisados por espectrometria de massas, com ionização por eletrospray em um equipamento (Agilent-1100). As amostras foram inseridas no aparelho por infusão a um fluxo de $5 \mu\text{Lmin}^{-1}$, com controle de carga no quadrupolo (ICC), ajustado para 30000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N_2) foi de 320°C , e fluxo, de $4,0 \text{ Lmin}^{-1}$, com potencial de extração de íons de -3500 V .

4.3.4 Oxidação da QN

Os estudos de oxidação de QN foram realizados utilizando-se 9,9 mL de solução de QN na concentração de 25 mgL^{-1} , 0,1 mL de solução de H_2O_2 30% e 10 mg dos compósitos $\text{Sn/Nb}_2\text{O}_5$ (1, 5 e 10% em massa), sob agitação constante de 100 rpm.

O monitoramento da oxidação foi realizado por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (Agilent-1100) para acompanhar a possível formação de intermediários. A metodologia utilizada foi a mesma descrita no item 4.5.3. As análises espectrométricas de UV-visível não foram realizadas devido à sobreposição de bandas de absorção do H_2O_2 e a QN.

4.4 Testes de lixiviação

Os testes de lixiviação foram realizados utilizando-se 30 mg dos compósitos e 30 mL de água destilada em contato por 3 horas. Após esse período, os materiais foram filtrados e, a partir da solução remanescente, foram preparadas soluções de 50 mgL⁻¹ de azul de metileno. Em seguida, foram adicionados a essa solução 0,2 mL de peróxido de hidrogênio 50%. Alíquotas foram retiradas dessa solução em intervalos predeterminados e as concentrações remanescentes de AM foram monitoradas por espectrofotometria de UV-VIS em um equipamento Shimadzu-UV-1601PC, no comprimento de onda de 665 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Estudos por Redução à Temperatura Programada

Nesta parte do trabalho, submeteu-se o material a uma varredura de temperatura, com taxa de aquecimento programada, sob fluxo de H_2/N_2 (5%), analisando o consumo de hidrogênio em relação à redução da amostra em temperaturas específicas.

Da mesma forma para o catalisador SnO_2/Nb_2O_5 , os catalisadores de Sn/CA-1%, Sn/CA-5% e Sn/CA-10% também apresentaram a redução da fase ativa para Sn^0 em aproximadamente $600^\circ C$, como mostrado na Eq. [1], indicando a temperatura de tratamento para a obtenção do material contendo estanho metálico. As amostras com 1% e 5% de estanho sobre óxido de nióbio apresentaram perfis de redução semelhantes ao observado na Figura 2. Além disso, não foi observada a redução do suporte carvão ativado.

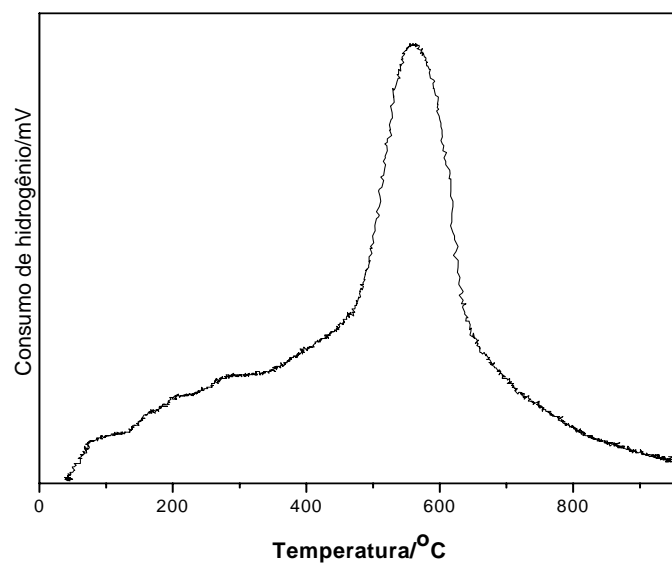


FIGURA 2. Perfis RTP do compósito Sn/CA-10%.

5.1.2 Difratometria de raios-X (DRX)

As análises de DRX para os compósitos Sn⁰/CA-1%, Sn⁰/CA-5% e Sn⁰/CA-10% em massa são mostrados na Figura 3.

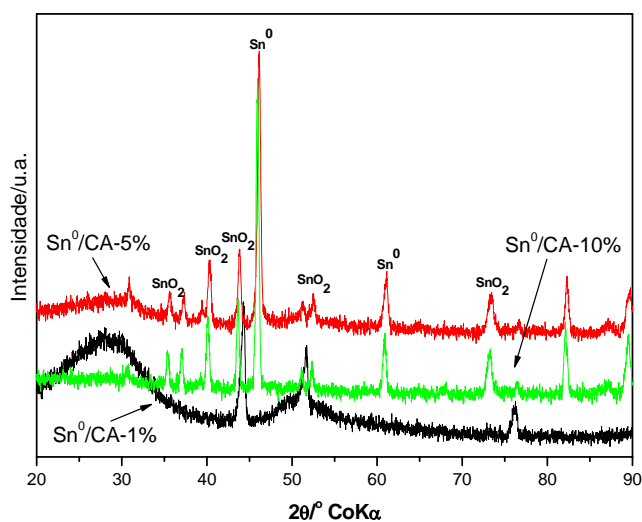


FIGURA 3. Difratoograma de raios-X dos compósitos Sn/CA.

As análises de DRX para os compósitos Sn⁰/CA-1%, Sn⁰/CA-5% e Sn⁰/CA-10% são mostrados na Figura 3. Observam-se reflexões referentes à presença de SnO₂ e à fase metálica Sn⁰. Pelos resultados observados no DRX, verifica-se que, após a redução na temperatura fornecida pela análise RTP, ocorreu oxidação parcial da fase metálica.

5.1.3 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica do CA comercial puro e dos compósitos é mostrada na Figura 4. Pode-se notar que a superfície do CA apresentou-se bastante irregular, na qual pequenas partículas de estanho podem ser observadas (Figuras 4b-d). Na Figura 4a, relacionada ao carvão puro, percebe-se uma superfície lisa e mais uniforme do suporte.

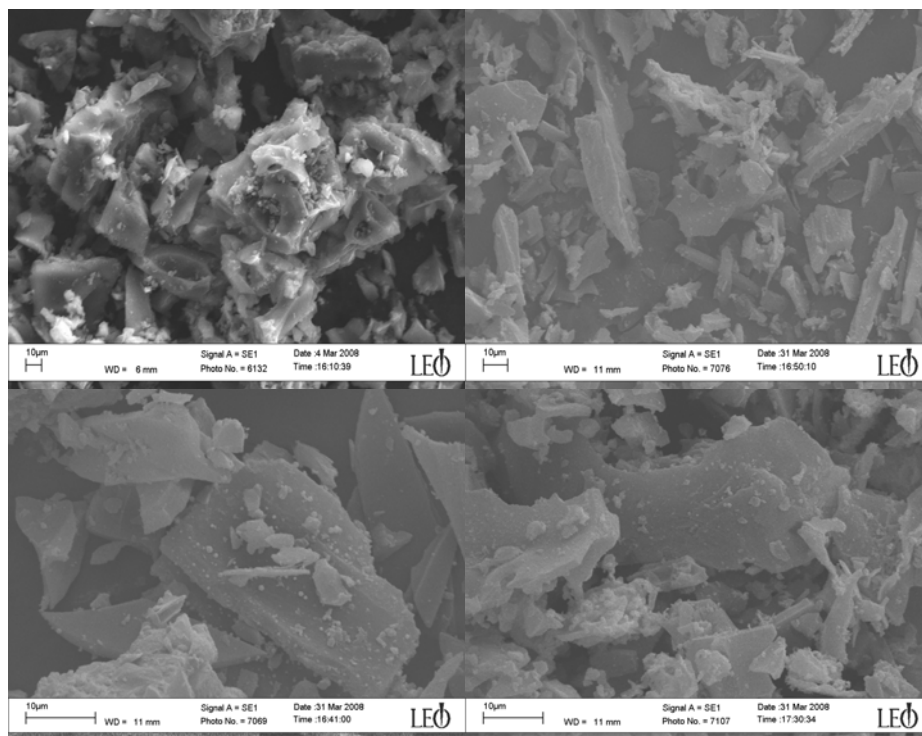


FIGURA 4. Micrografia do CA (a), do compósito contendo 1 (b), 5 (c) e 10% (d) em massa de estanho.

5.1.4 Espectroscopia Mössbauer

A fim de comprovar fases de estanho presente na amostra, foi realizada a caracterização por espectroscopia Mössbauer e os resultados encontrados são apresentados na Figura 5.

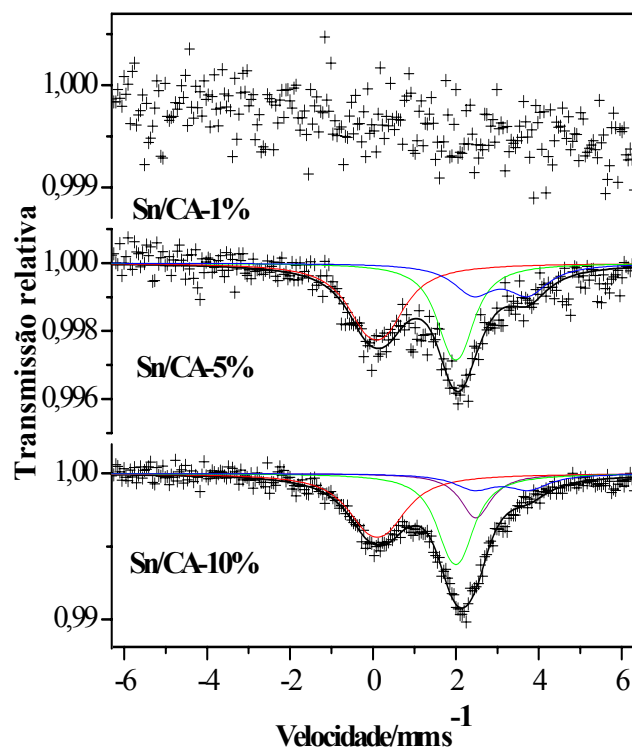


FIGURA 5. Espectro Mössbauer para as amostras de Sn⁰/CA.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros Mössbauer para os compósitos Sn/CA (5% e 10% em massa), além dos desvios isoméricos e os valores de desdobramento quadrupolar.

TABELA 2. Parâmetros Mössbauer obtidos à temperatura do ambiente (~298K) para os carvões impregnados com estanho.

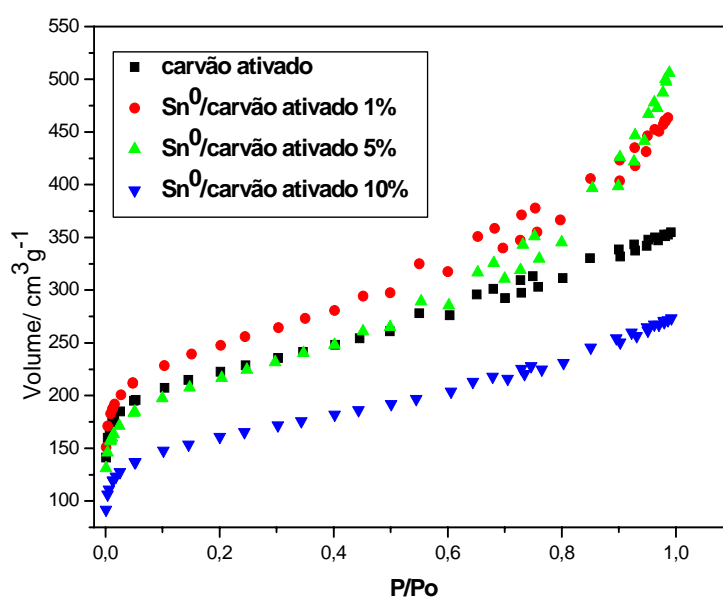
Amostra	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	AR /%	Sítio ¹¹⁹ Sn
Sn/CA-5%	0,08(4)	0,5**	1,2(1)	40(3)	SnO₂
	3,1(1)	1,31**	1,2**	25(3)	SnO
	2,00(3)	0,3**	0,9**	35(3)	Sn²⁺
Sn/CA-10%	2,48**	0**	0,9**	15(2)	Sn⁰
	0,10(2)	0,5**	1,31(9)	37(2)	SnO₂
	3,1**	1,31**	1,2**	13(2)	SnO
	1,99(2)	0,3**	0,9**	35(1)	Sn²⁺

** Parâmetros fixados; CA = Carvão ativado; δ = deslocamento isomérico relativo ao CaSnO₃; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha de ressonância ; AR = área relativa do subspectro.

Na amostra com o menor teor de estanho (Sn/CA-1%), não foi possível verificar ressonância, gerando grande incerteza nos pontos experimentais. Esse fato pode ser atribuído a uma grande dispersão do estanho na superfície do CA e baixo teor do metal no material (próximo ao limite de detecção). A amostra Sn/CA-5% apresentou três fases de estanho (SnO₂, SnO e uma fase de Sn²⁺ não identificada). A amostra Sn/CA-10% apresentou, além das três fases mencionadas, uma fase correspondente ao estanho metálico. Esses resultados não estão de acordo com as análises de raios-X, que apresentaram estanho metálico em todas as amostras; tal fato pode ser atribuído ao tempo de exposição das amostras ao ar, visto que as análises Mössbauer foram realizadas posteriormente às análises de raios-X.

5.1.5 Área Superficial Específica e distribuição de poros

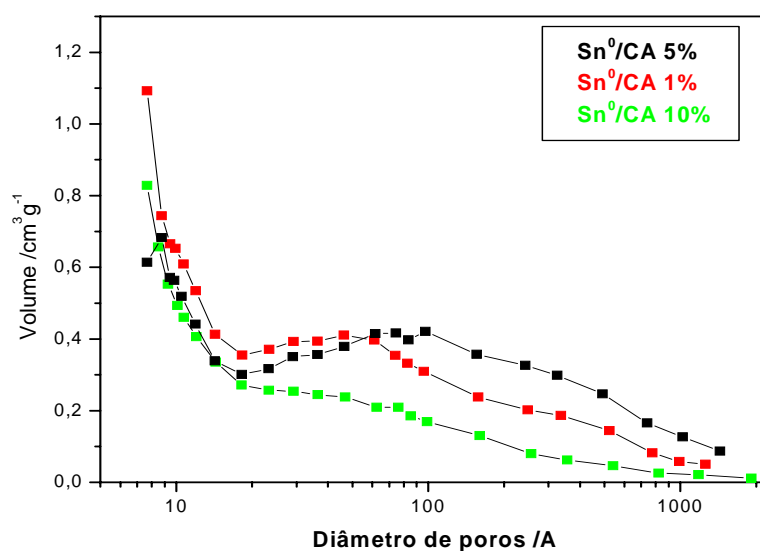
As propriedades texturais dos materiais foram analisadas por adsorção/dessorção de nitrogênio. Na Figura 6 apresenta-se a distribuição de poros do CA e dos compósitos tratados termicamente.



(a)

...continua...

FIGURA 6, Cont.



(b)

FIGURA 6. Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para os materiais: CA e os catalisadores impregnados com estanho metálico (a) e distribuição de poros dos materiais (b).

Pelos resultados, verifica-se uma significativa mudança na área superficial específica e do diâmetro do volume de poros do material devido à presença de diferentes teores de estanho na superfície do carvão.

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para os compostos analisados confirma a presença de microporos e mesoporos; isso pode estar relacionado à diferença na capacidade adsortiva exibida por esses materiais. Observa-se que ocorre adsorção em baixas pressões para o composto Sn⁰/CA10% e baixa capacidade de adsorção de N₂, indicando a presença de

microporos nesse material. O compósito Sn⁰/CA-1% apresentou maior área superficial específica, seguido do carvão ativado sem o catalisador, do compósito Sn⁰/CA-5%. O material que apresentou menor área superficial específica foi o compósito Sn⁰/CA-10% devido a uma saturação dos poros do material.

As áreas superficiais BET obtidas para o carvão ativado puro e para os compósitos são mostradas na Tabela 3. Pode-se observar que a adição de 1% de estanho ao carvão ativado ocasionou um aumento em sua área superficial. A adição de 5% e 10% em massa na superfície do CA proporcionou uma diminuição na sua área superficial específica, possivelmente devido a uma saturação dos poros do material.

TABELA 3. Área superficial BET para o CA puro e para os compósitos.

Compósito	Área superficial BET (m²g⁻¹)
Sn ⁰ /CA - 1%	868,13
CA puro	780,68
Sn ⁰ /CA - 5%	757,06
Sn ⁰ /CA - 10%	565,30

5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Avaliação da adsorção de AM

As isotermas de adsorção de AM pelos diferentes compósitos são apresentadas na Figura 7.

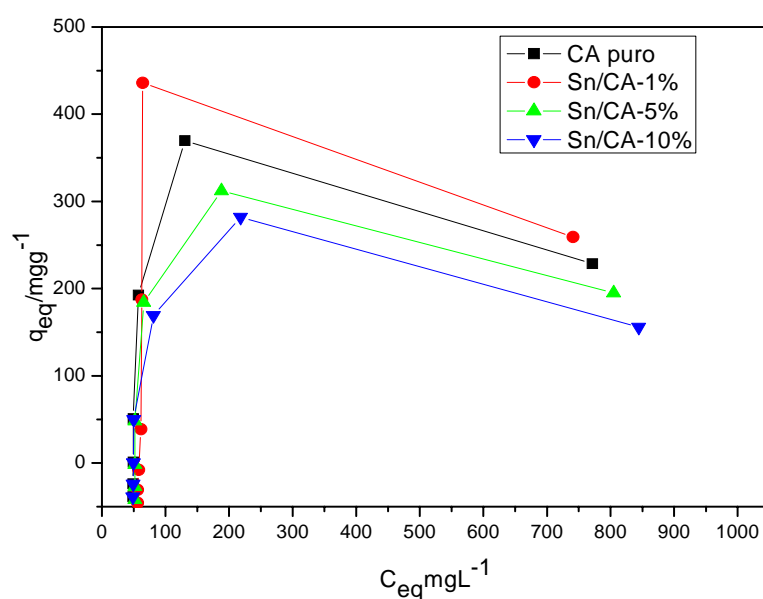


FIGURA 7. Isotermas de adsorção de AM em CA e compósitos.

A presença do estanho na superfície do CA teve uma resposta indireta na adsorção do corante. Para o compósito Sn⁰/CA-1%, o máximo de adsorção do corante foi de 441,92 mgg⁻¹, resultado esse bastante superior ao CA puro, que apresentou máximo de adsorção de 368,71 mgg⁻¹. Para os compósitos Sn⁰/CA-5% e Sn⁰/CA-10%, a capacidade máxima apresentada foi 312,18 mgg⁻¹ e 274,19 mgg⁻¹, respectivamente. A menor remoção do corante relativa aos materiais

contendo 5% e 10% de estanho em massa pode ser devida à saturação dos poros em sua superfície, sendo menos efetivo na adsorção.

5.2.2 Avaliação da adsorção da QN

As isotermas de adsorção do composto orgânico QN são mostradas na Figura 8.

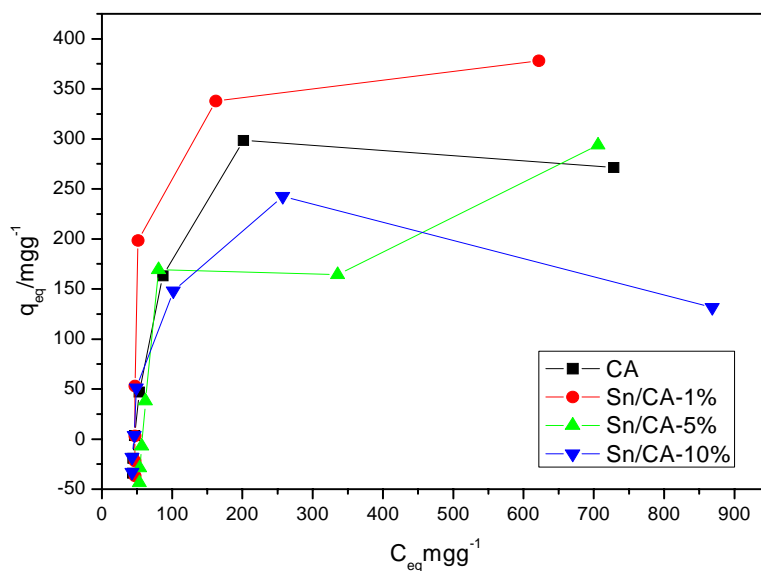


FIGURA 8. Isotermas de adsorção de QN em CA e compósitos.

O comportamento da adsorção para a QN foi diferente quando comparada ao corante AM. Para o compósito Sn⁰/CA-1%, o máximo de adsorção do corante foi de 382,27 mgg⁻¹, resultado esse bastante superior ao CA puro, que apresentou máximo de adsorção de 274,18 mgg⁻¹. Para os compósitos Sn⁰/CA-5% e Sn⁰/CA-10%, a capacidade máxima apresentada foi 296,01 mgg⁻¹ e 130,46 mgg⁻¹, respectivamente. Com esses resultados, é possível inferir que

devido a um menor tamanho da molécula de quinolina, esta foi mais acessível ao compósito Sn⁰/CA-5%, comparada ao CA puro, o que não foi possível com a molécula do corante. Com esses resultados, supõe-se a ocorrência de diferentes interações entre as moléculas de AM e QN com os compósitos.

5.2.3 Decomposição do H₂O₂

Pelos resultados apresentados na Figura 9, evidencia-se que o catalisador Sn⁰/CA-1% teve um papel importante na ativação do H₂O₂. Acredita-se que ocorreu uma melhor distribuição do catalisador com menor teor de estanho na superfície do CA, favorecendo tal decomposição.

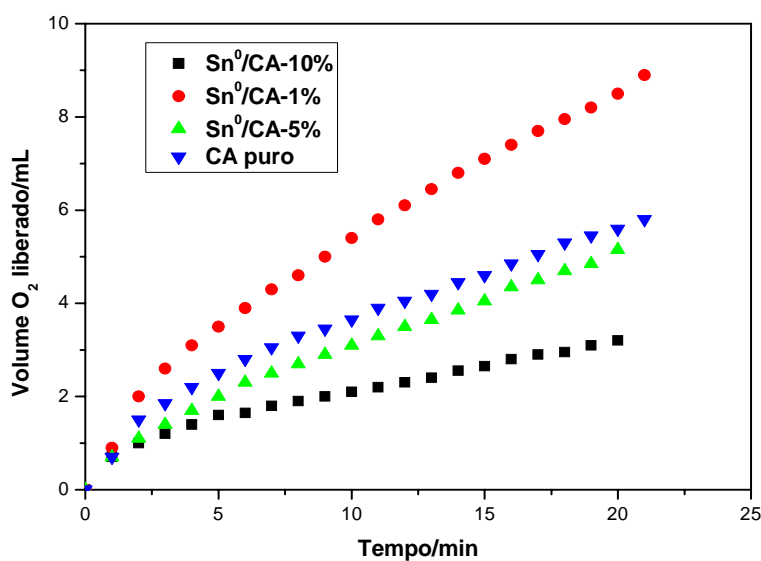
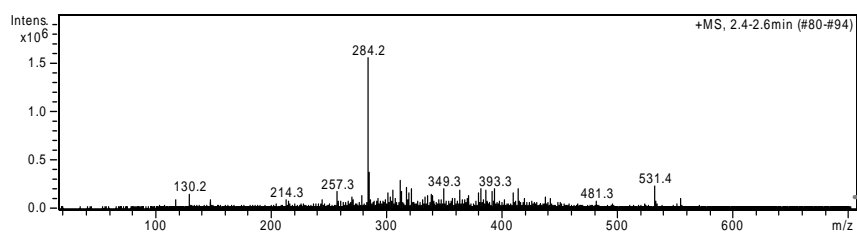


FIGURA 9. Perfil de liberação de O₂ pela decomposição de H₂O₂ para o CA e os compósitos.

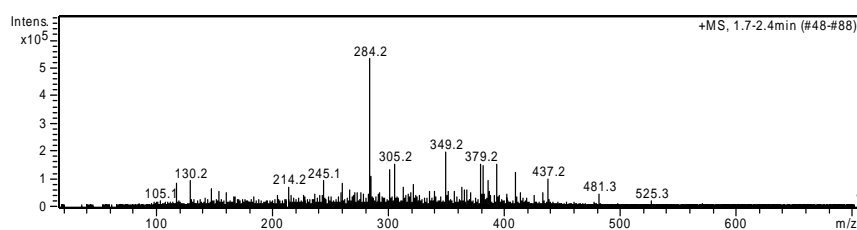
Tais resultados diferem daqueles apresentados pelo compósito de Sn⁰/Nb₂O₅, em que verificou que o compósito Sn⁰/Nb₂O₅-5% foi mais efetivo na ativação do H₂O₂.

5.2.4 Oxidação do AM

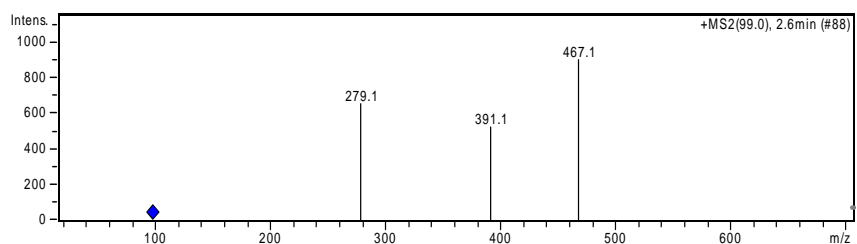
A análise por eletrospray acoplado a um espectrômetro de massas mostra a formação de vários intermediários. Os espectros de massas obtidos por ionização com eletrospray é mostrado nas Figuras 10a- c.



(a)



(b)



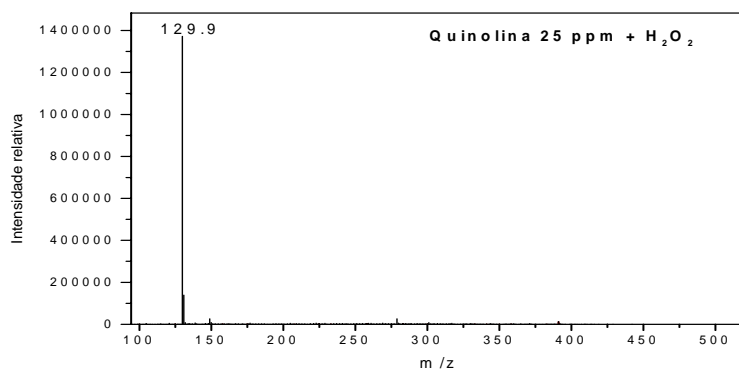
(c)

FIGURA 10. Espectros de massas para o compósitos Sn⁰/CA-1% 1h (a), Sn⁰/CA-1% 2h (b) e Sn⁰/CA-1% 3h (c).

A descoloração do corante têxtil azul de metileno pelo catalisador Sn⁰/CA-1% é acompanhada pela formação de vários intermediários de oxidação evidenciados após uma hora de reação. Após três horas de reação, observa-se o total desaparecimento do sinal m/z=284. Os catalisadores Sn⁰/CA- 5% e Sn⁰/CA-10% foram estudados, mas não apresentaram intermediários de oxidação nas análises por eletrospray. Os espectros para os catalisadores Sn⁰/CA- 5% e Sn⁰/CA-10% encontram-se no Anexo.

5.2.5 Oxidação da QN

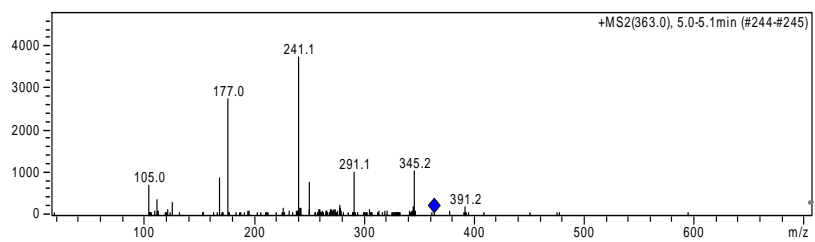
A eficiência dos catalisadores foi avaliada pela oxidação da QN, sendo monitorada por eletrospray acoplado a um espectrômetro de massas. Este estudo pode ser observado na Figura 11; a Figura 11a refere-se à QN e as Figuras 11b-10d representam, respectivamente, os compósitos Sn/CA-1%, Sn/CA-5% e Sn/CA-10%, em duas horas de reação.



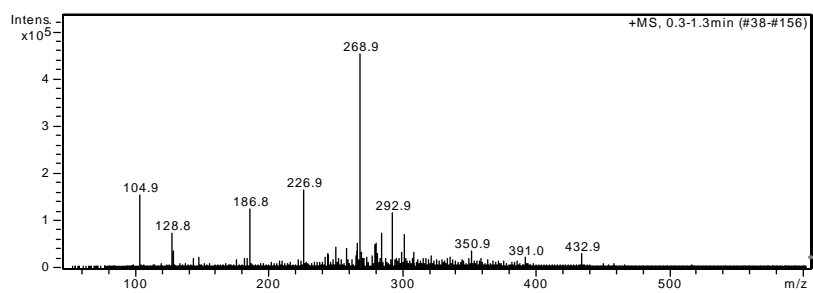
(a)

...continua...

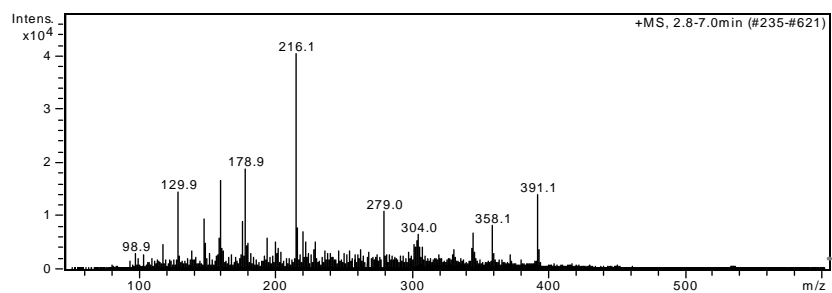
FIGURA 11, Cont.



(b)



(c)



(d)

FIGURA 11. Espectros de massa por ionização com eletrospray no monitoramento de oxidação da QN pelos catalisadores Sn⁰/CA-1% (b), Sn⁰/CA-5% (c) e Sn⁰/CA-10% (c).

As análises por eletrospray evidenciam um sinal em $m/z=129,9$ referente à QN. Após duas horas de reação para os compósitos $\text{Sn}^0/\text{CA}-1\%$, $\text{Sn}^0/\text{CA}-5\%$ e $\text{Sn}^0/\text{Nb}_2\text{O}_5$, observou-se o surgimento de sinais referentes a possíveis hidroxilações na estrutura da QN. A análise ainda revela o surgimento de sinais que indicam, além da oxidação do composto orgânico, a quebra do composto em $m/z=105$.

5.2.6 Teste do lixiviado

Foram realizados testes de lixiviação com o objetivo de verificar a atividade dos compósitos Sn^0/CA 1% e 10% na oxidação do AM. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 12.

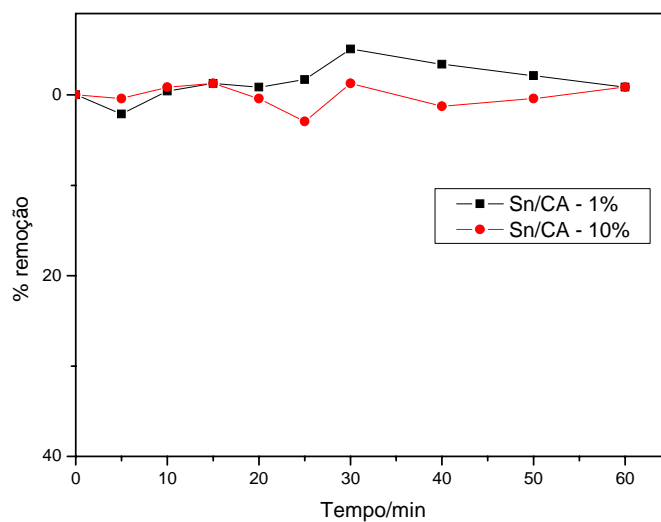


FIGURA 12. Cinética de oxidação do AM em Sn/CA-1% e Sn/CA-10%.

Pelos resultados obtidos pelos testes de lixiviação dos catalisadores, constata-se que estes não foram ativos na oxidação do AM. Resultados semelhantes foram obtidos por Ramos, 2008, que utilizou como precursores Fe(III) e ácido dipicolínico e esses materiais não apresentaram atividade de descoloração do AM, quando foram adicionados isoladamente na solução com H₂O₂.

6 CONCLUSÃO

- O catalisador Sn⁰/CA-1% apresentou maior área superficial que o CA puro e os compósitos Sn⁰/CA-5% e Sn⁰/CA-10%, apresentando capacidade máxima de adsorção de 441,92 mgg⁻¹ para o AM e 382,27 para a QN.
- Estudos por eletrospray revelaram que o compósito Sn⁰/CA-1% favoreceu a formação de vários intermediários de oxidação para o AM, após uma hora de reação. Os materiais Sn⁰/CA-5% e Sn⁰/CA-10% não apresentaram intermediários em nenhum dos tempos estudados. Para a QN, após 120 minutos de reação, observou-se o surgimento de alguns sinais indicando possíveis hidroxilações, além de um sinal m/z=105 relacionado à quebra do composto.
- Pequenas quantidades de estanho podem ser impregnadas na superfície do CA, melhorando, assim, sua atividade catalítica.

7 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS

Os Institutos e Departamentos de Química das Universidades, além de todas as unidades que utilizam produtos químicos em suas rotinas de trabalho, têm sido confrontados, ao longo de muitos anos, com o problema relacionado ao tratamento e à disposição final dos resíduos gerados em seus laboratórios de ensino e pesquisa.

Esses resíduos diferenciam-se daqueles gerados em unidades industriais por apresentarem baixo volume, mas grande diversidade de composições, o que dificulta a tarefa de estabelecer um tratamento químico ou uma disposição final padrão para todos.

Neste sentido, todo o resíduo gerado durante a execução do experimento foi estocado de maneira adequada para que, enfim, pudesse ser tratado.

7.1 Tratamento dos resíduos de AM e QN

Os resíduos de AM e QN recém-estocados foram primeiramente filtrados e o sólido remanescente foi seco em estufa e reservado. Para cada litro de sobrenadante, utilizaram-se 2,5 mL de peróxido de hidrogênio comercial (10V) para oxidação dos compostos orgânicos presentes. A solução que continha azul de metileno e o peróxido de hidrogênio ficaram sob luz solar e a descoloração total do composto orgânico foi verificada em um dia de reação.

Em seguida, as soluções de AM e QN foram neutralizadas e finalmente descartadas.

Em relação aos resíduos sólidos produzidos, serão verificadas futuramente a capacidade de adsorção e oxidação desses compósitos para, enfim, poderem ser descartados.

8 PROPOSTAS FUTURAS

Pelos resultados obtidos neste trabalho, constata-se que outros estudos devam ser realizados:

- ✓ síntese de catalisadores com menor proporção de estanho em massa na superfície dos suportes;
- ✓ uso de compostos bimetálicos visando a uma maior eficiência dos catalisadores;
- ✓ utilização desses compósitos preparados neste trabalho para a adsorção e oxidação de outros compostos, como, por exemplo, compostos sulfurados.
- ✓ realização da síntese, adsorção e caracterização dos compostos utilizados neste trabalho, em atmosfera totalmente inerte, utilizando para isso um reator.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CULP, G. L.; CULP, R. L. **New concepts in water purification**. New York: Reinhold, 1974.

GERVASINI, A.; BENNICI, S.; AUEOUX, A.; GUIMON, C. Surface acidic properties of supported binary oxides containing CuO coupled with Ga₂O₃ and SnO₂ studied by complementary techniques. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 331, p. 129-137, Aug. 2007.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 p. Tese (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Porosity in carbons: modeling. In: MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. New York: Elsevier, 2006.

POSTOLE, G.; GERVASINI, A.; CALDARURU, M.; BONNETOT, B.; AUROUX, A. Is BN an appropriate support for metal oxide catalysts? **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 325, n. 2, p. 227-236, June 2007.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparado a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso**. 2008. 88 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

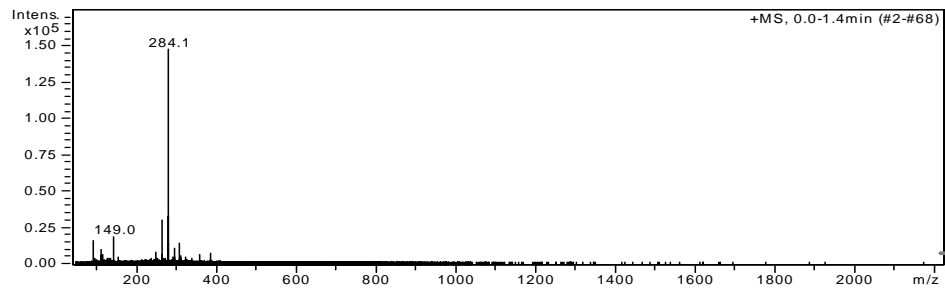
RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.

SCHETTINO, M. A. Jr.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, Nov. 2007.

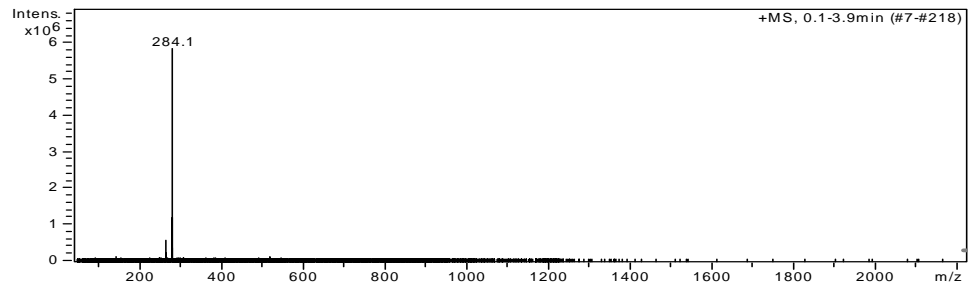
YANG, J.; MESTL, G.; HEREIN, D.; SCHLÖG, R.; FIND, J.; Reaction of NO with Carbonaceous Materials 1. Reaction and Adsorption of NO on Ashless Carbon Black. **Carbon**, Oxford, v. 38, n. 5, p. 715-727, Mar.2000.

ANEXO

Espectrometria de massas para os catalisadores Sn⁰/CA- 5% (a) e Sn⁰/CA-10% (b) após três horas de reação.



(a)



(b)