

**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE
ÓXIDOS DE NIÓBIO PARA USO COMO
CATALISADORES EM REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO: ESTUDOS POR CÁLCULOS
TEÓRICOS E EVIDÊNCIAS
EXPERIMENTAIS**

KELE TATIANE GOMES CARVALHO

2009

KELE TATIANE GOMES CARVALHO

**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO PARA USO
COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO: ESTUDOS
POR CÁLCULOS TEÓRICOS E EVIDÊNCIAS EXPERIMENTAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

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

Carvalho, Kele Tatiane Gomes.

Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais / Kele Tatiane Gomes Carvalho. – Lavras : UFLA, 2009.

87 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

1. Nióbia. 2. Oxidação. 3. Composto orgânico. 4. ESI-MS. 5. Cálculos teóricos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 546.52455

KELE TATIANE GOMES CARVALHO

**SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO PARA USO
COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO: ESTUDOS
POR CÁLCULOS TEÓRICOS E EVIDÊNCIAS EXPERIMENTAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 16 de fevereiro de 2009

Profa. Sibebe Berenice Castella Pergher URI

Profa. Zuy Maria Magriotis UFLA

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

A Deus, minha fortaleza e refúgio, por todas as oportunidades que sempre coloca em minha vida.

Ao professor Luiz Carlos, com muito respeito e admiração, pela forma criativa e objetiva com que orientou este trabalho; pela paciência em muitos momentos e pela confiança que depositou em mim, além do crescimento pessoal e intelectual que me proporcionou.

Ao professor Teodorico, pelo interesse com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho, participando ativamente da sua realização. Sua participação fez deste trabalho muito mais rico.

Às professoras Zuy Magriotis e Sibeles Pergher, pelas várias contribuições.

A todos os professores do Departamento de Química, em especial, Guerreiro, Malu, Walcleé, Jonas e Adelir, pelos ensinamentos ao longo deste trabalho.

Aos amigos do laboratório, em ordem alfabética, Adilson (Zé Galinha), Aline, Amanda, André (Dedé), Anelise, Cíntia, Cristian (Cris), Elaine, Eliane, Érika, Fabiane, Guilherme (Gui), Iara, Lilian, Maraisa, Marcelle, Nayara, Paulize, Paulo Fabrício, Priscila (Pri), Roberta, Sarah e Valéria pelas contribuições e por tornarem o ambiente de trabalho extremamente agradável.

A minha amiga Natália, pela amizade, apoio e, principalmente, paciência com que ouviu meus intermináveis desabafos.

Aos funcionários do Departamento de Química, Xulita, Mirian e Joalis, pela ajuda e paciência.

Ao CNPq, pelo financiamento concedido.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Enfim, a toda a minha família, principalmente meus queridos pais, meus irmãos e cunhados, pelo amor incondicional, carinho e por todos os esforços que já realizaram para que eu pudesse chegar onde estou. E também aos meus amados sobrinhos, que me trazem sempre muita alegria.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Nióbio: histórico e aplicações	3
2.2 Nióbia (Nb_2O_5).....	4
2.3 Processos oxidativos avançados (POA)	6
2.3.1 Fotocatalisador	7
2.3.2 Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	11
2.4 Corantes	13
2.5 Modelos teóricos	14
2.5.1 A aproximação de Born-Oppenheimer	16
2.5.2. Aproximação de Hartree	18
2.5.3 Método de Hartree-Fock	19
2.5.4 Teoria do funcional da densidade.....	22
2.5.5 NBO (Natural Bond Orbitals)	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Preparação dos materiais.....	27
3.1.1 Síntese	27
3.1.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio	27
3.2 Caracterização dos materiais.....	28
3.2.1 Acidez	28
3.2.2 Difratomia de raios X (DRX).....	28
3.2.3 Espectroscopia por transmitância na região do infravermelho (FTIR)	29
3.2.4 Espectrometria por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	29
3.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	29
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	30
3.2.7 Área superficial específica (BET)	30
3.2.8 Espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (UV-vis DRS)	30
3.2.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	30

3.3 Testes catalíticos	31
3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	31
3.3.2 Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de compostos orgânicos	32
3.3.3 Oxidação do corante azul de metileno (AM)	33
3.3.3.1 Oxidação na presença de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	34
3.3.3.2 Oxidação na presença de radiação ultravioleta	34
3.3.4 Monitoramento dos processos de oxidação	35
3.3.5 Testes de reutilização dos catalisadores	35
3.4 Métodos computacionais	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Caracterização dos materiais	37
4.1.1 Acidez	38
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX)	39
4.1.3 Espectrometria na região do infravermelho por transmitância (FTIR) e reflectância difusa (DRIFTS) com transformada de Fourier	41
4.1.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	42
4.1.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	44
4.1.6 Propriedade textural: área superficial específica (BET) e distribuição de poros	45
4.2 Testes catalíticos	47
4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio	47
4.2.2 Oxidação do corante azul de metileno na presença de H ₂ O ₂	49
4.2.3 Oxidação do corante azul de metileno na presença de radiação UV (fotocatálise)	58
4.3 Estudos teóricos	65
4.3.1 Proposta para os intermediários de reação: evidências por medidas de ESI-MS e cálculos teóricos	65
4.3.2 Modificações na superfície da nióbia pelo tratamento prévio com peróxido de hidrogênio: formação do grupo “peroxo” e alteração do “band gap”	68
5 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

RESUMO

CARVALHO, Kele Tatiane Gomes. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação**: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais. 2009. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

Neste trabalho, estudou-se uma rota simples de síntese de óxido de nióbio, baseada na precipitação de um sal de nióbio com NaOH. Além da síntese, foi feito um estudo de modificação da superfície do material sintético com peróxido de hidrogênio, visando maximizar sua propriedade catalítica em reações de oxidação. Esses materiais foram testados na oxidação de uma molécula modelo, o corante azul de metileno, na presença do agente oxidante H₂O₂ e radiação ultravioleta. Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) e espectroscopia UV-visível foram técnicas utilizadas para monitorar as reações. A utilização de diversas técnicas de caracterização e os testes catalíticos evidenciou a formação de espécies altamente reativas (peroxo-metal) na superfície da nióbia com o tratamento prévio com H₂O₂. Além disso, estudos teóricos no nível DFT foram realizados, a fim de elucidar as alterações na superfície do material com o pré-tratamento e o mecanismo de reação envolvido.

¹Comitê orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Orientador); Teodorico de Castro Ramalho – UFLA (Coorientador).

ABSTRACT

CARVALHO, Kele Tatiane Gomes. **Synthesis and modification of niobium oxide for use as catalyst in the oxidation reactions:** studies by theoretical calculations and experimental evidence. 2009. 87 p. Dissertation (Master's degree in Agroquímica) - Federal University of Lavras, Lavras, MG.²

In this work was studied a simple route for the synthesis of a niobium oxide, based on the precipitation of a soluble niobium salt with NaOH. Furthermore, a study on the surface modification of niobium oxide with hydrogen peroxide (H₂O₂) was made in order to maximize its catalytic properties in the oxidation reactions. These materials were tested in the oxidation of methylene blue (MB), with H₂O₂ or ultraviolet radiation. The reactions were monitored by UV-vis spectroscopy and ESI-MS. The characterization techniques and catalytic tests showed a formation of highly reactive species (peroxo-metal) on the surface of niobium oxide with H₂O₂ treatment. Theoretical quantum DFT calculations were carried out in order to understand the possible formed structures with H₂O₂ treatment and oxidation mechanism.

²Guidancee Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Adviser); Teodorico de Castro Ramalho – UFLA (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais geram elevadas quantidades de resíduos e efluentes que são, muitas vezes, dispostos diretamente em cursos naturais, os quais podem danificar consideravelmente o meio ambiente (Britto & Rangel, 2008).

Os efluentes industriais são formados por uma grande variedade de substâncias e compostos inorgânicos e/ou orgânicos, que podem ser altamente perigosos ao meio ambiente. Dentre essa ampla gama de poluentes, os compostos orgânicos vêm chamando a atenção devido à grande quantidade e à diversidade de espécies com alto potencial deletério à biota aquática.

As moléculas orgânicas que compõem os corantes têxteis apresentam elevado poder de modificação do ambiente, pois sua forte coloração provoca, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente processos de fotossíntese. Além desse fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Kunz et al., 2002).

Muitos estudos têm sido realizados no intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade desses efluentes industriais, de forma a permitir não somente a sua remoção, mas também sua completa mineralização (Almeida et al., 2004).

Entretanto, em muitos casos, remediar a poluição industrial é tecnicamente fácil, mas nem sempre barato. Nesse sentido, os compostos de nióbio têm recebido especial atenção, principalmente nos últimos 20 anos, devido à sua abundância relativa na crosta terrestre e à sua versatilidade como catalisador. Esses compostos apresentam características especiais, tais como propriedade redox, fotossensibilidade e elevada acidez (Petre et al., 2003). Além

disso, o Brasil possui a maior reserva de nióbio do mundo, o que justifica o interesse deste estudo sobre os compostos desse elemento.

Nesse contexto, os principais objetivos deste trabalho foram:

(i) desenvolver uma nova rota de síntese de óxidos de nióbio com elevada capacidade de oxidação;

(ii) modificar quimicamente a superfície desses óxidos pelo tratamento prévio com H_2O_2 , visando maximizar suas propriedades catalíticas;

(iii) realizar a caracterização físico-química dos óxidos de nióbio;

(iv) monitorar a oxidação do composto orgânico modelo azul de metileno (AM) em água pelos sistemas catalisador/AM/ H_2O_2 e catalisador/AM/luz ultravioleta;

(v) estudar o mecanismo da reação pelo monitoramento por ESI-MS e cálculos teóricos empregando DFT.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nióbio: histórico e aplicações

Nióbio (Nb) é um metal prateado brilhante do grupo VB que possui número atômico 41 e massa atômica relativa 92,9064. Foi descoberto em 1801, por Charles Hatchett em um minério (columbita), em Massachusetts e enviado para a Inglaterra. Foi chamado, na época de colúmbio, sendo posteriormente nomeado nióbio em homenagem à deusa Níobe, filha do mitológico rei Tântalo. O nome nióbio foi oficialmente adotado pela IUPAC somente em 1950 (Nowak & Ziolk, 1999).

As informações mais antigas sobre o uso de nióbio datam de 1925, referindo-se à substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço. No início da década de 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção de processos corrosivos em aços inoxidáveis.

A partir da década de 1950, com o início da corrida espacial, ligas de nióbio, como Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr, foram desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade. Ligas de nióbio têm excelente resistência à corrosão em uma ampla variedade de meios corrosivos, como ácidos minerais, ácidos orgânicos e meios salinos (Graham & Sutherlin, 2006).

Pequenas adições de nióbio conferem ao aço propriedades especiais, tais como resistência mecânica e tenacidade que antes só poderiam ser conseguidas com aços ligados muito caros. Atualmente, a aplicação mais importante desse metal é como elemento de liga. Os aços microligados respondem por 75% do consumo de nióbio, destinados, principalmente, à fabricação de automóveis, tubulações para transmissão de óleo e gás sob altas pressões, tanques de estocagem e aços estruturais de pontes, edifícios e navios.

O nióbio também é utilizado na produção do aço inoxidável, ligas supercondutoras utilizadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética. Encontra aplicação, da mesma forma, em cerâmicas eletrônicas, em lentes para câmeras e na indústria ferroviária.

Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em aços, ligas, superligas, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e, até mesmo, como catalisadores.

Sua ocorrência natural na crosta terrestre é de, aproximadamente, 20 mg kg⁻¹. Não ocorre no estado livre, sendo usualmente encontrado com tântalo presente no mineral (Fe, Mn)M₂O₆ (M=Nb, Ta), conhecido como columbita (Nowak & Ziolk, 1999). O Brasil é líder das reservas mundiais de nióbio (98 %), seguido pelo Canadá (1,5 %) e pela Austrália (0,5 %); é 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%). A exploração das jazidas de nióbio (pirocloro), em Araxá, MG, é realizada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e, no estado de Goiás (Catalão), pela empresa Anglo American Brasil Ltda., subsidiária da Anglo American plc (<http://www.dnpp.gov.br>).

2.2 Nióbia (Nb₂O₅)

O pentóxido de nióbio, ou nióbia (Nb₂O₅), possui propriedades físicas e químicas que tornam esse óxido promissor para aplicação em catálise, fotoeletroquímicas e dispositivos eletrocromáticos, entre outras (Leite et al., 2006).

O Nb₂O₅ é um sólido branco, estável em ar, insolúvel em água e com elevada acidez, principalmente na sua forma hidratada, conhecida como ácido nióbico (Nb₂O₅.nH₂O) (Sun et al., 2007). Nos últimos anos, sistemas baseados em Nb₂O₅ têm recebido especial atenção, devido à sua atividade catalítica em

vários processos químicos importantes, particularmente quando alta acidez e tolerância à água são necessárias nesses processos. O Nb_2O_5 tem sido extensamente utilizado como catalisador em reações de desidratação, hidratação, esterificação, eterificação, hidrólise, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e reações de oxidação (Nowak & Ziolk, 1999; Tanabe, 2003; Abdel-Rehim et al., 2006; Prado et al., 2008).

Os compostos de nióbio exibem propriedades especiais, importantes para a boa qualidade do catalisador, como estabilidade, forte interação metal suporte (SMSI), que os compostos de elementos vizinhos (V, Zr, Mo) na tabela periódica não possuem. Além disso, óxidos de nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica, a seletividade e prolongam o tempo de vida do catalisador, quando pequenas quantidades são adicionadas aos diferentes catalisadores. Em geral, são empregados óxidos mistos, incluindo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Nb-Zeólita, Nb-MCM-41 (Tanabe, 2003).

Tem sido observada também, em diversos estudos, elevada influência do suporte, tanto na atividade quanto na seletividade de muitas reações. Um pronunciado efeito do suporte do catalisador $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, por exemplo, foi evidenciado na reação de formação de hidrocarbonetos a partir de CO e H_2 . A conversão de CO utilizando $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi de quase 76%, em contraste com a insignificante conversão de 1,4% utilizando o catalisador $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tanabe, 2003).

O efeito promotor e o efeito suporte do nióbio no desempenho catalítico de muitas reações são surpreendentes, nas quais as propriedades redoxes e ácidas dos compostos de nióbio desempenham papéis importantes.

2.3 Processos oxidativos avançados (POA)

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “processos oxidativos avançados” (POA) se destacam como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características diversas, sendo extremamente úteis no caso de substâncias resistentes a tecnologias convencionais (Freire et al., 2000; Sarria et al., 2003; Costa, 2005).

Na literatura, são inúmeros os relatos de tratamentos de efluentes de natureza variada, como aqueles gerados pelas refinarias de petróleo, curtumes, indústrias têxteis e farmacêuticas, utilizando os POA (Espulgas et al., 2002; Chidambara Raj & Quen, 2005; Dalmázio et al., 2005; Schrank et al., 2005).

Os POA são tecnologias inovadoras que se baseiam na geração, principalmente de radicais hidroxila (OH^\bullet). Esse radical apresenta um elevado poder oxidante ($E^\circ=2,8\text{V}$) que permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes levando à sua oxidação completa. Ainda que ocorra apenas a oxidação parcial, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico, extração com solvente, etc. (Bull & Zeff, 1991).

A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, Equações 1, 2 e 3, respectivamente (Kunz et al., 2002).



Os radicais hidroxila podem ser gerados *in situ* por reações envolvendo oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), semicondutores (TiO_2 , ZnO) e radiação (UV). Os principais tipos de POA se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, com geração de radicais com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 1 (Domenech et al., 2001; Sarria et al., 2003).

TABELA 1 – Sistemas de tratamentos por processos oxidativos avançados (POA).

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O_3/UV	O_3/H_2O_2	Sc/UV	Cat/ H_2O_2
H_2O_2/UV	O_3/OH^-		
$O_3/H_2O_2/UV$	H_2O_2/Fe^{2+}	Sc/ H_2O_2/UV	
UV			

Sc: semicondutor; Cat: catalisador

Dentre estes processos que podem ser utilizados para a geração de radicais hidroxila, os sistemas que utilizam um Sc/radiação e catalisador/ H_2O_2 serão estudados com ênfase neste trabalho.

2.3.1 Fotocatalisador

Um fotocatalisador é um material que, ao ser sensibilizado pela luz (ou alguma outra radiação eletromagnética), acelera processos de transformações moleculares. Se realizada em compostos orgânicos, a fotocatalise pode gerar substâncias termodinamicamente mais estáveis em um tempo apreciavelmente mais curto. Isso significa que é possível decompor certos resíduos orgânicos em

gás carbônico e água, por exemplo, eliminando, assim, poluentes (Silva Filho, 2006).

O princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogênea pode ser resumido na excitação eletrônica de um semiconductor, visando à geração de sítios oxidantes e redutores em sua superfície. Um semiconductor é caracterizado por apresentar uma estrutura em que a banda de menor energia (preenchida) é chamada de banda de valência (BV) e outra (mais energética) desocupada é chamada de condução (BC). A diferença de energia que separa as bandas de valências e de condução é conhecida como energia de “band gap”. Quando um fóton ($h\nu$) de energia maior ou igual à energia de “band gap” incide sobre a partícula do semiconductor e é absorvido pela mesma, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, levando à geração simultânea de uma lacuna na banda de valência e de um excesso de elétrons na banda de condução (Figura 1).

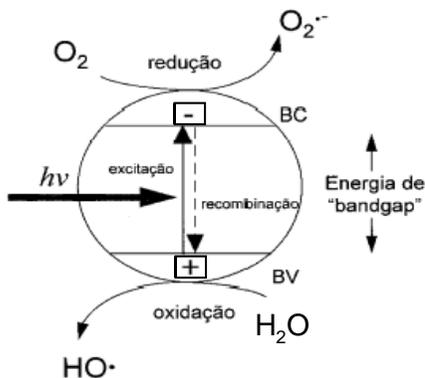


FIGURA 1 – Esquema representativo da partícula de semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Essa excitação eletrônica leva à formação do par elétron e^- /lacuna h^+ , o qual pode oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos alvos ou interagir com o

meio por meio de diferentes vias reacionais para promover a remoção indireta do poluente pela geração de radicais hidroxila (Silva, 2007).

As lacunas \square apresentam potencial suficientemente positivo para gerar radicais OH^\bullet a partir de moléculas de água do meio (Equações 4-5) (Nogueira & Jardim, 1998):



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente por meio do radical hidroxila, mas também por outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O_2^\bullet , HO_2^\bullet , etc.), formadas pela captura de elétrons foto gerados (Equações 6-7) (Lu et al., 1995; Wong et al., 1995):



Alguns semicondutores podem ser utilizados como sensibilizadores na fotocatalise heterogênea, devido à sua estrutura eletrônica, dentre os quais podem-se citar: sulfeto de cádmio (CdS), óxido de estanho (SnO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de tungstênio (WO_3), óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2) (Silva, 2007). Idealmente, um semicondutor empregado como catalisador no processo de fotocatalise heterogênea, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser quimicamente e biologicamente inerte, fotocataliticamente estável na condição aplicada, de fácil produção e uso.

Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como, por exemplo, o semicondutor CdS que, apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre (Nogueira & Jardim, 1998). Nesse contexto, o TiO_2 , devido, principalmente, à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, tem sido amplamente estudado por diversos grupos de pesquisa (Nogueira & Jardim, 1998).

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos, como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros, na presença de TiO_2 iluminado com luz solar (Nogueira & Jardim, 1998). Entretanto, devido ao seu elevado “band gap” de 3,2 eV, maiores rendimentos do processo são limitados pela absorção, por este semicondutor, de radiações até 385 nm, que corresponde a, aproximadamente, 3% do espectro solar ao nível do mar. Novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar (Nogueira & Jardim, 1998; Ferreira, 2005).

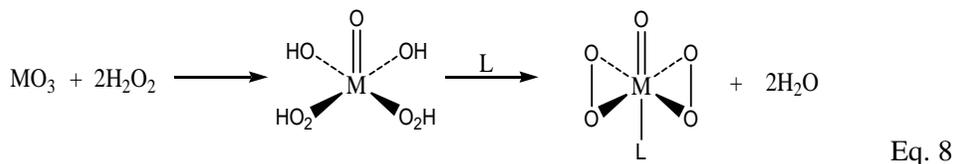
Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando CO_2 , H_2O e íons de heteroátomos presentes. Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos, como HCN e H_2S , também são passíveis de foto-oxidação, sendo destruídos com boa eficiência em relação aos métodos de oxidação convencionais.

2.3.2 Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Inicialmente, os materiais orgânicos eram oxidados utilizando-se principalmente compostos inorgânicos e metálicos como agentes oxidantes. Por razões ecológicas, nos últimos anos, esses agentes têm sido substituídos principalmente por H₂O₂ e O₂ (Mandelli, 1999).

O H₂O₂ é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há algumas décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (Neyens & Baeyens, 2003). É relativamente estável em solução, sendo necessária uma espécie orgânica, um metal de transição ou radiação para ativá-lo. Esta ativação pode ser feita de diferentes maneiras: (i) reagindo-se H₂O₂ com espécies metálicas capazes de gerar espécies metal-peroxo ou metal-hidroperoxo, como Ti(IV), V(V), Mo(VI), Nb(V), W(VI) e Re(VII); (ii) utilizando H₂O₂ como doador de oxigênio, produzindo espécies metal-oxo, que são muito reativas. Nesses casos, utilizam-se sistemas baseados em Fe(III), Mn(II) e Ru(II) e (iii) por meio da decomposição radicalar de H₂O₂, utilizando pares redox do tipo Fe(II)/Fe(III) ou Ti(III)/Ti(IV). Esses sistemas são conhecidos como Fenton e Udenfriend, e levam à formação de radicais [•]OH, os quais apresentam aplicações importantes.

Mimoun et al. (1970) prepararam, pela primeira vez, uma série de complexos pela reação de MoO₃ e WO₃ com H₂O₂, na presença de bases, como indicado na Equação 8.

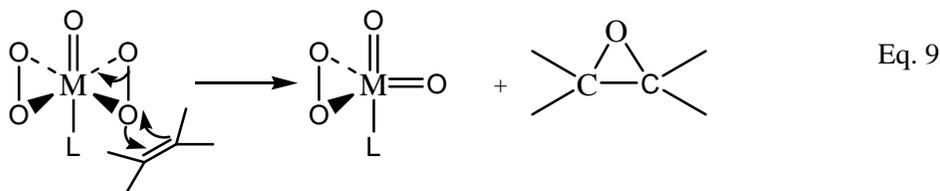


em que M = Mo, W; L = py.

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

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

Na Equação 9 é apresentada uma representação simplificada da transferência de um átomo de oxigênio na epoxidação de olefinas (Mandelli, 1999).



Os complexos metal-peroxos descritos na literatura contêm um ou mais ligantes O_2^{2-} . No caso particular do Nb, todos os complexos peroxo-Nb relatados contêm a espécie peroxo ligada em um modo de coordenação η^2 (Bayot & Devillers, 2006).

Devido à coordenação metal-peroxo, tais compostos são, geralmente, solúveis em água, sendo, dessa forma, também estudados como precursores de novos processos de síntese de diversos materiais, tais como óxidos mistos para aplicações catalíticas (Maniatakou et al., 2008).

2.4 Corantes

Mais de 70.000 toneladas de corantes e pigmentos são produzidas anualmente no mundo, representadas por mais de 10.000 diferentes produtos (Spadaro et al., 1992; Nigam & Marchant, 1995; Nigam et al., 1996). No Brasil, a indústria têxtil se destaca entre os setores mais importantes da atividade industrial, com, aproximadamente, 27.000 toneladas de corantes utilizados por ano, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento (Conchon, 1999; Kunz et al., 2002).

No entanto, a indústria têxtil apresenta grande potencial de poluição dado o elevado consumo de corantes e aditivos (Ferreira, 2001). Uma característica do efluente têxtil é a elevada quantidade de águas residuárias, mas a característica mais notória é a coloração intensa (Hamesser & Senz, 2002). Aproximadamente 30% do corante aplicado se perde no efluente, devido ao fato de os corantes não aderirem às fibras dos tecidos nas operações de acabamento (a eficiência de fixação varia com a classe do corante utilizado), gerando, dessa forma, resíduos altamente coloridos que podem causar mudanças no ecossistema ao qual serão lançados (Kunz et al., 2002). A poluição de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, afetando diretamente mecanismos fotossintéticos. Esses efluentes também possuem grandes potencialidades carcinogênicas e mutagênicas (Chung & Cerniglia, 1992).

A molécula de um corante pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação do corante à fibra (Kunz et al., 2002). Dentre os constituintes do primeiro grupo, o mais representativo e largamente empregado no setor industrial pertence à família dos azocorantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Existem, atualmente, várias classes de corantes

classificados pelo modo de fixação, como corantes reativos, diretos, ácidos, dispersos, sulfurosos e básicos (Ferreira, 2001).

Em geral, os métodos para tratamento de efluentes contendo corantes podem ser divididos em dois grupos principais: (i) químicos ou físicos e (ii) biodegradação, que se refere à degradação por meio de microrganismos. O método físico inclui diferentes processos: precipitação (coagulação, floculação, sedimentação), adsorção (com carvão ativado, lamas biológicas, sílica gel), filtração e osmose reversa, entre outras. Entre os métodos químicos de remoção de corante, há processos como redução, oxidação, complexação, troca iônica, etc. O tratamento biológico pode ser um processo aeróbico (presença de oxigênio) ou anaeróbico (ausência de oxigênio) (Slokar & Majcen Le Marechal, 1997).

Recentemente, novas tecnologias de tratamento de águas e efluentes, que destroem os compostos orgânicos tóxicos, tais como os “processos de oxidação avançados” (POA), têm sido desenvolvidas para criar estratégias nas quais o tratamento de poluentes seja o mais efetivo e econômico possível (Morais, 1999).

2.5 Modelos teóricos

Com o advento da química quântica e a solidificação de seus princípios, após a constatação de que a mecânica clássica é inadequada para descrever o comportamento de partículas, os cientistas entraram em contato com uma maneira mais adequada de tratar átomos e moléculas. Isso propiciou que fizessem proposições fundamentais em cálculos matemáticos, aliados aos seus conhecimentos preliminares sobre as ciências naturais.

Com essa perspectiva, os métodos de química quântica mais utilizados para investigar sistemas moleculares baseiam-se na resolução da equação de Schrödinger, independente do tempo, empregando aproximações, como o

método *ab initio* de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) ou fundamentam-se nas relações entre as propriedades dos sistemas com a densidade eletrônica, como a teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory, DFT).

Somente é possível encontrar soluções exatas da equação de Schrödinger independente do tempo (Equação 10) para o átomo de hidrogênio e sistemas hidrogenoides. Em função da complexidade do tratamento das repulsões intereletrônicas em sistemas multieletrônicos, são utilizados métodos aproximados que tentam solucionar a equação Schrödinger para caracterizar adequadamente o sistema tratado, dentro das possibilidades matemáticas e computacionais disponíveis. Na Equação 10, o termo $|\psi\rangle$ é a função de onda do sistema, H corresponde ao operador hamiltoniano do problema e ε refere-se à energia de um dos estados do sistema.

$$H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \quad \text{Eq. 10}$$

No caso de átomos, moléculas e sólidos que são sistemas quânticos de nosso interesse, a função de onda $|\psi\rangle$ será função de todas as coordenadas nucleares e eletrônicas (indicadas por \vec{R} e \vec{r} , respectivamente). O hamiltoniano H para um sistema de N elétrons e M núcleos pode ser escrito como na Equação 11.

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Eq. 11}$$

em que M_A e Z_A são a massa e o número atômico do núcleo A , respectivamente. Os operadores ∇_i^2 e ∇_A^2 envolvem diferenciações em relação às coordenadas

eletrônicas e nucleares nessa ordem, de tal maneira que o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo, a energia cinética dos núcleos; o terceiro corresponde à atração coulombiana entre os elétrons e núcleos e $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ e o quarto e o quinto termos representam as repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Essa equação, escrita em unidades atômicas, em que \hbar, e, m_e e $4\pi\epsilon_0$ assumem valores unitários, poderia ser resolvida com certa facilidade, caso não existissem os acoplamentos entre as diferentes variáveis. Assim, o cerne do modelo de partículas independentes é a construção de um modelo físico-matemático que permita, tanto quanto possível, que as dificuldades criadas por estes acoplamentos de variáveis sejam contornadas (Lino, 2007).

Nas seções seguintes serão mencionadas e discutidas as aproximações utilizadas na resolução da equação de Schrödinger.

2.5.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

A solução da equação de Schrödinger (Equação 10) torna-se inviável devido aos inúmeros acoplamentos existentes no sistema. Dessa forma, torna-se necessário recorrer a aproximações para que seja possível resolvê-la. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer (Szabo & Ostlund, 1982), responsável pela separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos. Basicamente, ela parte do princípio de que os elétrons movem-se bem mais rapidamente que os núcleos, de maneira que estes podem ser considerados como fixos. Portanto, do ponto de vista dos elétrons, é uma boa aproximação considerá-los sob um campo de núcleos fixos e suas posições dependerem das diferentes configurações desses núcleos. Com isso, anula-se a energia cinética dos núcleos na Equação 11 e a repulsão núcleo-núcleo torna-se uma constante.

O hamiltoniano resultante é o hamiltoniano eletrônico, que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos, dado pela Equação 12.

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 12}$$

A função de onda eletrônica $|\psi_{elec}\rangle$, solução da equação de Schrödinger para esse hamiltoniano, dependerá explicitamente das coordenadas eletrônicas \vec{r}_i e parametricamente das coordenadas nucleares \vec{R}_A , $|\psi_{elec}\rangle = \psi(\vec{r}_i; \vec{R}_A)$. Obedece, portanto, à Equação 13.

$$H_{elec} |\psi_{elec}\rangle = \varepsilon_{elec} |\psi_{elec}\rangle \quad \text{Eq. 13}$$

A energia total, ε_{total} , para uma configuração nuclear \vec{R}_A , é dada pela Equação 14.

$$\varepsilon_{total}(\vec{R}_A) = \varepsilon_{elec}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Eq. 14}$$

Para o movimento nuclear, mostra-se, em Baym (1969), que $\varepsilon_{total}(\vec{R}_A)$ é a energia potencial efetiva para o hamiltoniano nuclear. Assim, temos a Equação 15.

$$H_{nuclear} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{total}(\vec{R}_A) \quad \text{Eq. 15}$$

2.5.2. Aproximação de Hartree

Nessa aproximação, considera-se que a interação elétron-elétron sentida por um elétron i seja a de um potencial de campo médio devido a todos os outros elétrons, de maneira que o hamiltoniano H seja aproximado por um hamiltoniano de campo médio (Ashcroft & Mermin, 1976) (Equação 16).

$$H \cong H_{CM} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \text{Eq. 16}$$

em que $h(i)$ é o hamiltoniano para um elétron. Dessa maneira, a tentativa de solução mais simples para a autofunção total pode ser escrita como um produto de autofunções de um elétron, que dependem das coordenadas espaciais \vec{r}_i (Equação 17).

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_N(\vec{r}_N) \quad \text{Eq. 17}$$

Assim, aplicando-se o método variacional, adotando-se a Equação 17 como função tentativa, pode-se obter a equação de Hartree, quando se faz uma pequena variação arbitrária em Ψ , com a restrição de manter $\int \psi^* \psi dr = 1$.

Procura-se, então, o mínimo de energia fazendo: $\delta[E(\psi) - \sum_i \varepsilon_i \int |\phi_i(\vec{r})|^2 dr] = 0$,

o que resultará na Equação 18.

$$h_i \phi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq. 18}$$

Nessa equação, o último termo em parênteses é o potencial de Hartree V_H , indicando que cada elétron interage com a distribuição eletrônica $|\phi_j|^2$ de cada um dos demais elétrons. Esta maneira de propor a função de onda total como um produto simples de funções de um elétron é totalmente não correlacionada, ou seja, a probabilidade de achar simultaneamente o elétron 1 em \vec{r}_1 , o elétron 2 em \vec{r}_2 , etc., é dada simplesmente pelo produto da probabilidade de achar o elétron 1 em \vec{r}_1 vezes a probabilidade de achar o elétron 2 em \vec{r}_2 e etc. Além disso, não é antissimétrica com relação à troca de coordenadas \vec{r} de dois elétrons (princípio da exclusão de Pauli). Como estamos lidando com um sistema de muitos elétrons (férmions), a função de onda total deve ser antissimétrica, e a forma de contornar esse problema é tratada no método de Hartree-Fock.

2.5.3 Método de Hartree-Fock

Como mencionado antes, a aproximação de Hartree não leva em conta a indistinguibilidade de partículas quânticas. E uma maneira de incluir esse postulado foi proposta por John Slater, mostrando que as propriedades exigidas para a função de onda são observadas escrevendo-se essa função como um determinante, cujos elementos são os spin-orbitais (Szabo & Ostlund, 1982). A função escrita nesse formato recebe o nome de determinante de Slater (Equação 19).

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{x}_n) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \phi_n(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad \text{Eq. 19}$$

Em \vec{x} estão incluídas as coordenadas espaciais \vec{r} e de spin s , $\phi_i(\vec{x})$ é o spin-orbital do elétron i , dado pelo produto do orbital espacial $\phi_i(\vec{r})$ com as funções de spin “up” $\alpha(s)$ ou “down” $\rho(s)$, sendo estas completas e ortonormais. Com a função tentativa na forma de um determinante de Slater, pode-se aplicar o princípio variacional para se obter as equações que descrevem o movimento do elétron independente. De forma análoga ao que se fez para os simples produtos de Hartree (Equação 17), minimizando-se a energia total E do sistema com relação aos spins-orbitais, obtém-se um conjunto de equações, conhecidas como equações de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_j \int \frac{|\phi_j(\vec{x}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' \right) \phi_i(\vec{x}) +$$

$$- \sum_j \phi_j(\vec{x}) \int \frac{\phi_j^*(\vec{x}')\phi_i(\vec{x}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{x}' = \varepsilon_i \phi_i(\vec{x}),$$

Eq. 20

que tem forma de uma equação de autovalores:

$$f(i)\phi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{x})$$

Eq. 21

com $f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V^{HF}(i)$. E, em $V^{HF}(i)$, está o potencial efetivo sentido por um elétron i , devido a todos os outros. Além do potencial de Hartree, esse potencial efetivo inclui o termo de *Exchange*, que surge da antissimetria da função de onda e que leva à correlação entre elétrons de spins paralelos. As equações de Hartree-Fock podem ser resolvidas por uma metodologia autoconsistente:

- define-se um conjunto $\{\phi_i\}$ inicial;
- calcula-se $V^{HF}(i)$;
- resolve-se a equação de autovalores (Equação 12), obtendo-se um novo conjunto de spins-orbitais;
- utilizando-se estes novos spins-orbitais, obtêm-se novos $V^{HF}(i)$ e repete-se o procedimento até a autoconsistência ser alcançada.

A aproximação de Hartree-Fock não inclui efeitos de correlação entre elétrons de spins opostos. Para isso, é necessário considerar a função de onda exata, pelo fato de um único determinante de Slater não ser o suficiente para expandir a função de onda multieletrônica.

Uma base completa (Szabo & Ostlund, 1982) para a expansão da função de onda exata é formada pelo conjunto de determinantes que podem ser obtidos, quando também se levam em conta os estados excitados (Equação 22).

$$|\psi_i\rangle = C_0|\psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a\langle b, r\langle s} C_{ab}^{rs} |\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a\langle b\langle c, r\langle s\langle t} C_{abc}^{rst} |\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad \text{Eq. 22}$$

em que $|\psi_a^r\rangle$ é o determinante no qual o spin orbital ϕ_a foi substituído pelo spin orbital excitado ϕ^r . Quando essa série é truncada em algum termo, temos a chamada interação de configurações (*configuration interaction*, CI). Este método leva a um problema de alto custo computacional e praticável somente para sistemas muito simples. Para esse efeito e o de *exchange*, será utilizado um método que seja viável computacionalmente, a Teoria do Funcional da Densidade.

2.5.4 Teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) é o método mais utilizado nos dias de hoje para cálculos de estrutura eletrônica. Esta teoria teve sua formulação em um artigo escrito por P. Hohenberg e W. Kohn, em 1964 (Kohn & Hohenberg, 1964) e valeu, a este último, o prêmio Nobel de química, em 1998. Estes autores mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: a densidade pode ser considerada como variável básica, isto é, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único da densidade eletrônica.

Pouco tempo depois, em 1965, Kohn e Sham propuseram uma aproximação (Kohn & Sham, 1965), a substituição de um problema de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes. Dessa forma, para um sistema de átomos, moléculas ou sólidos, obteve-se uma teoria que introduz os efeitos de troca e correlação entre os elétrons de maneira formalmente exata, porém, mantendo a simplicidade do modelo de partícula independente. Vejamos como isso pode ser feito.

A partir do parágrafo anterior, pode-se afirmar que, para um sistema de N elétrons sujeitos a um potencial externo $v(r)$, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$ (Equação 23).

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}), \quad \text{Eq. 23}$$

em que o somatório é feito sobre todos os estados ocupados desse sistema hipotético de N elétrons não interagentes. Com isso, pode-se estabelecer um princípio variacional para o funcional energia $E[n]$, segundo o qual o mínimo de $E[n]$ ocorre para o valor correto de $n(r)$ para um sistema com o número fixo de

partículas. Dentro do formalismo de partícula independente, o funcional energia pode ser escrito exatamente como a Equação 24.

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[n], \quad \text{Eq. 24}$$

O primeiro termo é a contribuição do potencial externo $v(r)$. O segundo termo é energia clássica de Coulomb (termo de Hartree) e o terceiro termo é definido como:

$$G[n] = T[n] + E_{xc}[n], \quad \text{Eq. 25}$$

Nessa equação, $T[n]$ é a energia cinética de um sistema fictício de partículas não interagentes, dada por:

$$T[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq. 26}$$

e E_{xc} é a energia restante para completar $E[n]$, definida nesse formalismo como a energia de *exchange*-correlação do sistema original com densidade $n(\vec{r})$. Para obter as equações que descrevem o estado fundamental do sistema, aplica-se o princípio variacional, como foi feito para se obter as equações de Hartree-Fock, mas considerando a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ como variável básica. Assim, devemos procurar o mínimo de energia $E[n]$, com a restrição de manter fixo o número N de partículas. Matematicamente, devemos fazer $\delta E[n]/\delta n = 0$, mantendo $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$. Utilizando o método de Lagrange,

esse problema é equivalente a encontrar o mínimo do funcional de Lagrange $L[n]$:

$$L[n] = E[n] - \varepsilon_i \left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \quad \text{Eq. 27}$$

na qual ε_i são os multiplicadores de Lagrange. Fazendo $\delta E[n]/\delta n = 0$ com $E[n]$ dado pela Equação 24, obtêm-se as equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq. 28}$$

A equação acima foi obtida de maneira formalmente exata. Nota-se que essa é análoga à equação de Schrödinger de uma partícula, sob um potencial efetivo dado pela Equação 29.

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad \text{Eq. 29}$$

A obtenção da energia total e da densidade de carga é realizada pela solução iterativa do sistema de equações. Parte-se de uma densidade de carga inicial, obtêm-se o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores e autovetores, uma nova densidade eletrônica é obtida, e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Então, a energia total obtida por meio das Equações 24, 25, 28 é dada pela Equação 30.

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}(b(\vec{r})) - \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} n(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{Eq. 30}$$

Para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida, é necessário fazer aproximações em $E_{xc}[n]$. Uma aproximação comumente usada na aproximação da densidade local (LDA). Nessa aproximação, E_{xc} toma a forma (Kohn & Sham, 1965):

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]d\vec{r} \quad \text{Eq. 31}$$

na qual ε_{xc} é a energia de *exchange*-correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons que tem a mesma densidade em \vec{r} que o gás original.

Nessa aproximação, ignoram-se correções à energia de *exchange*-correlação, devido à inhomogeneidades da densidade eletrônica em pontos próximos de \vec{r} .

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r})[\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))]d\vec{r} \quad \text{Eq. 32}$$

sendo:

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{d}{dn}(\varepsilon_{xc}(n)n(\vec{r})) \quad \text{Eq. 33}$$

Pode-se melhorar a aproximação local se substituirmos a Equação 29 por uma função que dependa não só de $n(\vec{r})$, mas também do gradiente de n :

$$E_{xc} = \int f(n, \nabla n) d\vec{r} \quad \text{Eq. 34}$$

Essa é a chamada aproximação do gradiente generalizado (GGA) (Perdew et al., 1996).

2.5.5 NBO (Natural Bond Orbitals)

Localiza os orbitais canônicos e os transforma em orbitais de centro, orbitais de ligação, orbitais de caroço e de pares isolados, de acordo com a visão de estrutura de Lewis. Ainda são encontrados os orbitais de Rydberg, difusos, quando a função de base é maior que a base mínima. Os NBOs são compostos de orbitais naturais híbridos, NHOs, os quais são combinações lineares de orbitais atômicos naturais NAOs em um dado centro. A transformação geral para orbitais naturais de ligação também conduz à formação de orbitais antiligantes, formalmente desocupados. Pela análise NBO, a interação entre um orbital natural ocupado (i) e um antiligante vazio (j) é mensurável por meio da determinação de ΔE^2 (Equação 35), que representa a estabilização do sistema por uma interação de segunda ordem (Caramori, 2006).

$$\Delta E^2 = \frac{qF_{ij}^2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)} \quad \text{Eq. 35}$$

O termo ΔE^2 representa a energia de interação, q a ocupância, F a matrix Fock e $(\varepsilon_i - \varepsilon_j)$ a diferença de energia entre doador acceptor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos materiais

3.1.1 Síntese

A nióbia foi sintetizada gotejando lentamente 26,0 mL de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) em um béquer de Teflon contendo 100,0 mL de uma solução do sal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ ($0,26 \text{ mol L}^{-1}$) à temperatura de 70°C sob agitação constante. Em seguida, o sólido branco resultante foi lavado até a neutralização e seco em estufa, a 60°C , por 12 horas.

As amostras do sal precursor foram fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), Araxá, MG.

3.1.2 Tratamento com peróxido de hidrogênio

A fim de gerar sítios superficiais mais ativos para reações de oxidação, a nióbia sintética (nióbia pura) foi tratada à temperatura ambiente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 50 % v/v) por 30 (nióbia// H_2O_2 30) e 60 minutos (nióbia// H_2O_2 60). O tratamento foi conduzido utilizando-se 300,0 mg de nióbia pura, 8,0 mL H_2O_2 50 % (v/v) e 80,0 mL de água. Depois de cada tempo, os sólidos amarelos obtidos foram lavados com água destilada e secos em estufa, por 12 horas, a 60°C .

Um esquema geral do trabalho, síntese e tratamento com H_2O_2 da nióbia, caracterizações e testes catalíticos, é apresentado na Figura 2.

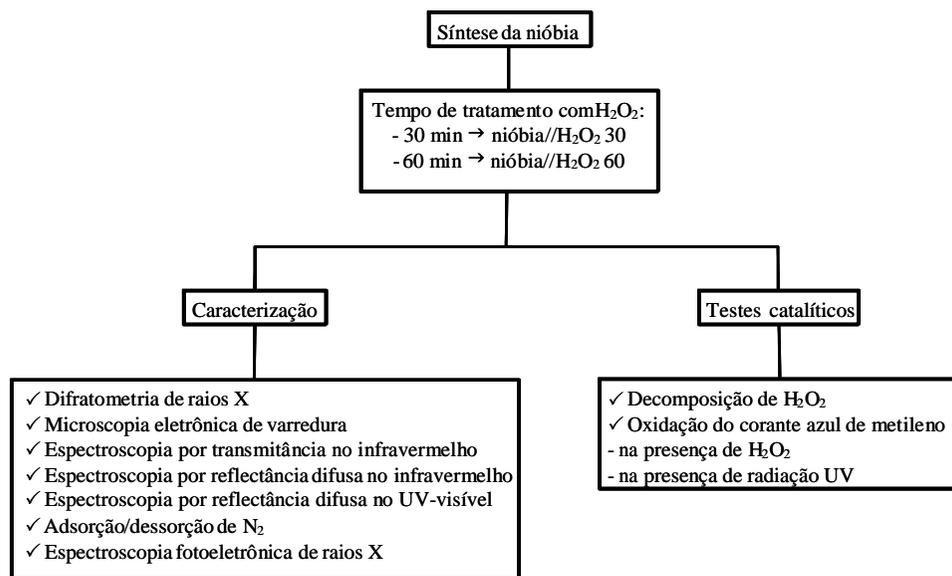


FIGURA 2 – Esquema geral do trabalho realizado.

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Acidez

A acidez de superfície das diferentes nióbias foi estudada por meio da reação ácido/base com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). Para isso, pesaram-se, aproximadamente, 100 mg do sólido e adicionaram-se 20 mL de NaOH 0,01 mol L⁻¹, deixando-se em contato, sob agitação constante (100 rpm), por 180 minutos. Após esse período, titulou-se com HCl 0,01 mol L⁻¹. Esse estudo foi realizado em triplicata.

3.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por DRX, utilizando-se um difratômetro de raios X da Rigaku Geigerflex, equipado com um monocromador de grafite e radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A velocidade de varredura utilizada foi de $1^\circ \theta \text{ min}^{-1}$, utilizando-se a contagem

de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 15° a 60°.

3.2.3 Espectroscopia por transmitância na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por FTIR, utilizando-se um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr, na proporção de 4:100 (amostra:KBr).

3.2.4 Espectrometria por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Os materiais foram analisados por DRIFTS, utilizando-se acessórios de reflectância difusa acoplados com espectrômetro interferométrico com transformada de Fourier (Digilab Excalibur, série FTS 3000), com resolução 8 cm^{-1} e 32 varreduras e faixa espectral de 600 a 4000 cm^{-1} . O sinal de referência (*background*) foi obtido utilizando-se um espelho. As amostras foram diluídas em uma matriz não absorvente, KBr, na proporção de 4:100 (amostra:KBr). Todos os dados apresentados foram obtidos pela equação Kubelka-Munk.

3.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS, sob ultra-alto vácuo (cerca de 10^{-9} Torr). Como fonte excitadora, foi empregada a radiação $K\alpha$ do magnésio, com energia $h\nu = 1253,6$ eV e potência de 225 W (emissão de 15 mA e voltagem de 15 kV). Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 160 eV, enquanto os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Para o ajuste dos picos, foi empregado o

software disponível no equipamento. Como referência de energia de ligação, foi utilizado o valor 284,6 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

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

3.2.7 Área superficial específica (BET)

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K, em um aparelho Autosorb 1, Quantachrome. A amostra foi previamente tratada a 300°C, sob fluxo de nitrogênio por três horas. A distribuição de tamanho de poros foi calculada a partir da isoterma utilizando-se o método BJH. A área superficial específica foi calculada utilizando-se a equação BET na região de baixa pressão relativa ($p/p_0 = 0,200$).

3.2.8 Espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (UV-vis DRS)

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

3.2.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros na banda X (frequência: 9,5 GHz) foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro Bruker ESP 300E, por meio

de colaboração com o Prof. Dr. Antônio S. Mangrich, na Universidade Federal do Paraná.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A decomposição de H_2O_2 , representada pela Equação 36, foi acompanhada à temperatura ambiente, pela medida volumétrica da quantidade de gás O_2 formado, utilizando-se o sistema mostrado na Figura 3.



A reação foi realizada, à temperatura ambiente, utilizando-se 2 mL de solução de H_2O_2 (50 % v/v), 5 mL de água e 30 mg do material. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética.

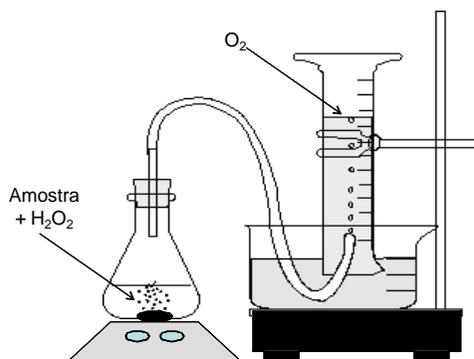


FIGURA 3 – Sistema utilizado para estudar a decomposição de H_2O_2 catalisada pelas nióbias.

3.3.2 Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de compostos orgânicos

A decomposição de H_2O_2 foi também estudada na presença de compostos orgânicos, tais como, fenol e quinolina. A estrutura química dos compostos orgânicos utilizados é mostrada na Figura 4. A reação foi conduzida utilizando-se 5 mL de solução de fenol ou quinolina 50 mg L^{-1} , 2 mL de solução de H_2O_2 e 30 mg de nióbia. Estes estudos foram realizados para identificar a presença de possíveis mecanismos competitivos.

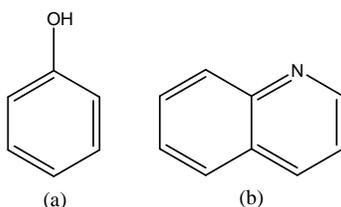
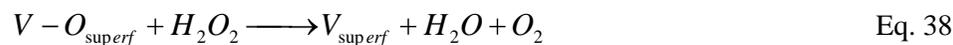
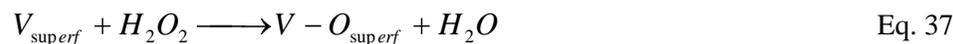


FIGURA 4 – Estruturas dos compostos orgânicos utilizados no estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio: (a) fenol e (b) quinolina.

A literatura científica propõe duas possíveis rotas para a decomposição do H_2O_2 promovida por óxidos de metais de transição: (i) via mecanismo de vacância de oxigênio presentes na superfície (V_{super}) e (ii) via intermediário radicalar. No primeiro mecanismo, as vacâncias de oxigênio presentes na superfície do óxido participam da reação de ativação da molécula de H_2O_2 produzindo O_2 (Equações 37 e 38).



Esse mecanismo foi proposto para diferentes óxidos, tais como perovskitas (Lee et al., 2001).

Para o segundo mecanismo, muitos óxidos de metais de transição são empregados para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio via processo radicalar. A mistura de óxido de ferro e peróxido de hidrogênio é conhecida como reação Fenton (Equação 39).



Essa combinação é um exemplo clássico de decomposição de H_2O_2 por meio do radical hidroxila.

3.3.3 Oxidação do corante azul de metileno (AM)

O azul de metileno é um corante catiônico solúvel em água, pouco tóxico, utilizado como composto modelo em reações de oxidação por apresentar forte absorção na região do UV-visível ($\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$), alta solubilidade em água e propriedades semelhantes às dos corantes têxteis, sendo de difícil degradação. A estrutura química do corante AM é mostrada na Figura 5.

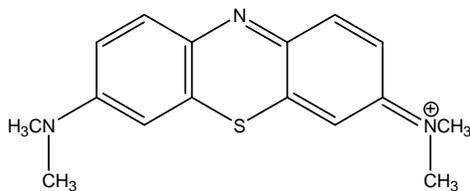


FIGURA 5 – Estrutura química na forma catiônica do corante azul de metileno.

3.3.3.1 Oxidação na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Os testes de oxidação foram realizados a 25°C, utilizando-se 9,9 mL de solução contendo 50,0 mg L⁻¹ de corante AM, 10,0 mg do material (catalisador) e 0,1 mL H₂O₂ 50%, como agente ativante.

3.3.3.2 Oxidação na presença de radiação ultravioleta

Os testes de oxidação utilizando radiação ultravioleta como ativante (fotocatálise) foram realizados a 25°C, utilizando-se 80,0 mL de solução contendo 10,0 mg L⁻¹ de corante AM, 60,0 mg do material (catalisador) e uma lâmpada de radiação UV (vapor de mercúrio, $\lambda = 275$ nm), com potência 15 W. A reação foi interrompida nos tempos de 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, para a retirada de uma alíquota. Uma representação simplificada do reator utilizado na realização desses testes é mostrada na Figura 6.

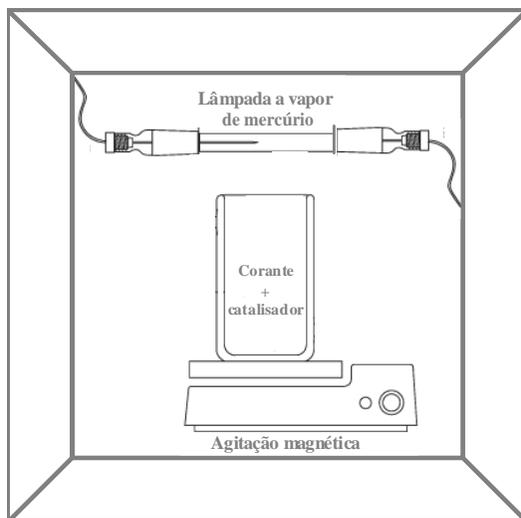


FIGURA 6 – Representação esquemática do reator utilizado na oxidação do corante AM na presença das nióbias e radiação UV.

3.3.4 Monitoramento dos processos de oxidação

A eficiência da oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), no comprimento de onda 665 nm, característico do corante AM.

Os produtos de degradação foram identificados por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI/MS) Trap (Agilent-1100). As amostras foram inseridas no aparelho por infusão, a um fluxo de $15 \mu\text{L min}^{-1}$, com controle de carga no quadrupolo (ICC) ajustado para 30.000 e modo positivo. A temperatura do gás de secagem (N_2) foi de 325°C e o fluxo de 5 L min^{-1} , com potencial de extração de íons de -3.500 V .

3.3.5 Testes de reutilização dos catalisadores

Os testes de reutilização dos catalisadores foram realizados utilizando-se: (i) 10,0 mg de catalisador, 9,9 mL de corante AM ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) e 0,1 mL de H_2O_2 e (ii) 60,0 mg de catalisador, 80,0 mL de corante AM ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) e radiação UV. Tanto em (i) quanto em (ii), a mistura reacional foi mantida em contato, sob agitação mecânica, por 150 minutos. Após esse período, centrifugou-se o material e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia de UV-visível. O sólido (catalisador) foi lavado com água até a completa remoção do corante AM. Esse sólido foi seco em estufa, a 60°C e, em seguida, repetiu-se o mesmo procedimento de reação, até que o material apresentasse menor atividade catalítica, ou seja, até desativação do catalisador.

3.4 Métodos computacionais

Os cálculos da energia livre de Gibbs para a estabilidade dos intermediários de oxidação foram realizados pelo método implementado no pacote *Gaussian98* (Frisch et al., 1998). Todas as geometrias e a estabilidade dos estados de transição, intermediários e precursores envolvidos foram

calculadas e otimizadas por DFT. As energias dos perfis selecionados ao longo da reação foram calculadas com funcional B3LYP, utilizando funções de base 6-31+G (d,p). O efeito do solvente foi avaliado utilizando-se Polarized Continuum Model (PCM), inicialmente proposto por Barone et al. (1998). As estruturas finais foram submetidas à análise Natural Bound Order (NBO) (Wang et al., 1991) com funcional de troca de Becke e funcional de correlação de Lee, Yang e Paar (B3LYP), utilizando-se a base 6-311G** (Neubauer et al., 2007). Todos os mínimos conectados por um dado estado de transição foram confirmados por *intrinsic reaction coordinate* (IRC) (Gonzalez & Schlegel, 1989).

Para todas as espécies estudadas, foram verificadas valores S2 para avaliar se a contaminação spin pode influenciar na qualidade dos resultados. Em todos os casos, verificou-se que os valores calculados diferem de S (S + 1) por valores 10%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho é apresentada uma discussão sobre a caracterização físico-química dos materiais e sobre a atividade catalítica das nióbias na decomposição de H_2O_2 , na oxidação do corante AM, empregando H_2O_2 como agente oxidante e, por fim, radiação ultravioleta.

4.1 Caracterização dos materiais

A primeira evidência de modificação da superfície da nióbia sintética após o tratamento com peróxido de hidrogênio foi obtida pela análise visual: houve alteração da cor do sólido de branco para amarelo (Figura 7). A formação de grupos superficiais oxigenados, conhecidos como “peroxo”, tem sido bastante relatada na literatura, sendo caracterizados pela coloração amarelada e são formados somente com alguns metais de transição dos grupos V e VIB, quando colocados em contato com H_2O_2 (Bayot & Devillers, 2006).



(A)

(B)

FIGURA 7 – Fotografia do óxido de nióbio sintetizado antes (a) e após (b) o tratamento com H_2O_2 .

4.1.1 Acidez

Os resultados de acidez para a nióbia pura e tratada com peróxido de hidrogênio por 30 (nióbia//H₂O₂ 30) e 60 minutos (nióbia//H₂O₂ 60) são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2 – Valores de acidez das nióbias.

Materiais	nióbia pura	nióbia//H ₂ O ₂ 30	nióbia//H ₂ O ₂ 60
Acidez (mmol H ⁺ /g _{nióbia})	1,63	1,50	1,43

Os materiais apresentaram valores de acidez de 1,63, 1,50 e 1,43 mmol H⁺/g_{nióbia} para a nióbia pura, nióbia//H₂O₂ 30 e nióbia//H₂O₂ 60, respectivamente. É interessante observar que a acidez diminui progressivamente com o tratamento prévio com peróxido de hidrogênio. Esses resultados reforçam a ideia de que o tratamento com H₂O₂ proporciona a formação de grupos “peroxo” na superfície das nióbias em substituição à parte dos grupos hidroxilas. Uma primeira proposta de um mecanismo simplificado da formação dos grupos “peroxo” é apresentada na Figura 8.



FIGURA 8 – Esquema especulativo da modificação superficial da nióbia após tratamento com peróxido de hidrogênio.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX)

As morfologias dos materiais foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias estão apresentadas na Figura 9.

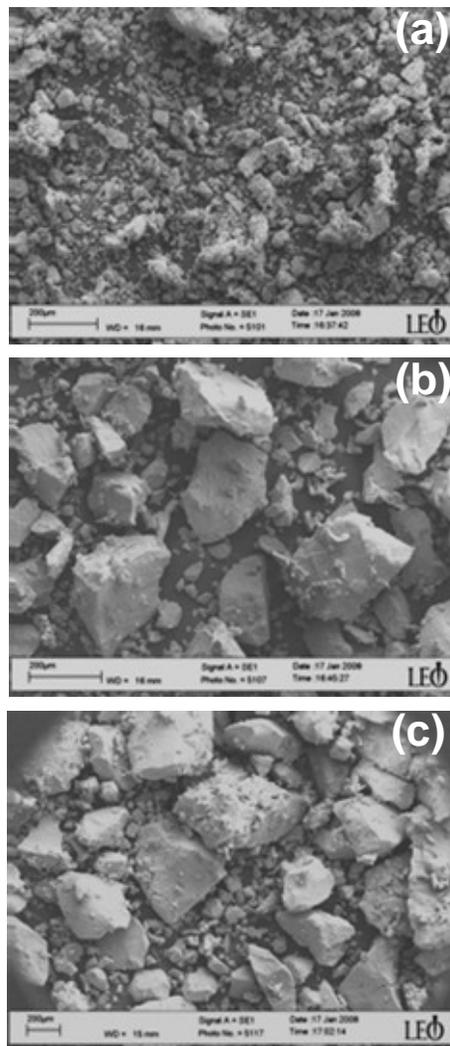


FIGURA 9 – Micrografias para (a) nióbia pura, (b) nióbia/H₂O₂ 30 e (c) nióbia/H₂O₂ 60.

Os resultados obtidos por MEV mostram a formação de cristais com tamanhos irregulares e, após o tratamento com peróxido de hidrogênio, verifica-se a aglomeração dos cristais.

Os difratogramas de raios X (DRX) das nióbias são mostrados na Figura 10.

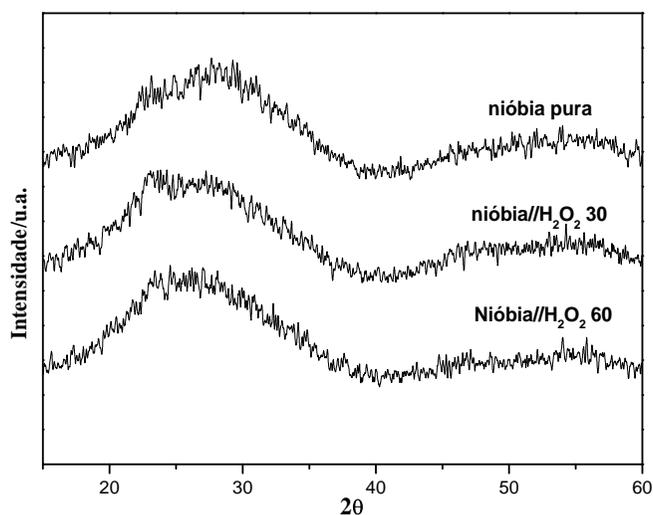


FIGURA 10 – Difratogramas de raios X para nióbia pura, nióbia/H₂O₂ 30 e nióbia/H₂O₂ 60.

Todos os materiais apresentam difratogramas com ausência de picos correspondentes à presença de fases cristalinas, comprovando que estes materiais são amorfos dentro da resolução desta técnica (Wojcieszak et al., 2006). O tratamento prévio com peróxido de hidrogênio não altera a estrutura cristalina da nióbia, ainda que o MEV tenha evidenciado uma aglomeração dos cristalitos.

4.1.3 Espectrometria na região do infravermelho por transmitância (FTIR) e reflectância difusa (DRIFTS) com transformada de Fourier

Os espectros de FTIR e DRIFTS dos materiais são mostrados na Figura 11, a e b, respectivamente.

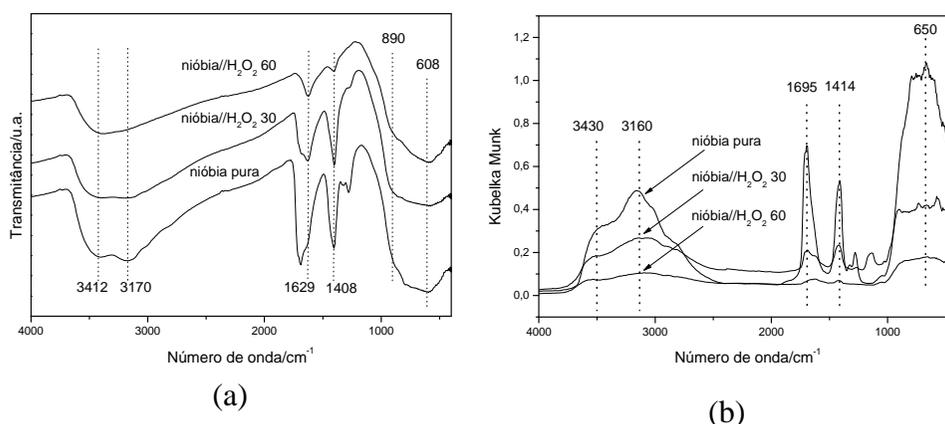


FIGURA 11 – Espectros de FTIR (a) e DRIFTS (b) para nióbia pura, nióbia//H₂O₂ 30 e nióbia//H₂O₂ 60.

Observa-se, pela Figura 11, que todas as amostras apresentam bandas largas entre 500 e 900 cm⁻¹ (vibração Nb-O), típicas de óxidos de nióbio amorfos (Ristic et al., 2004), corroborando as medidas de difratometria de raios X (DRX). O pico em 1.629 cm⁻¹, nos três materiais é devido às vibrações angulares de moléculas de H₂O adsorvidas na superfície. A banda larga em 3.412 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração de estiramento OH de moléculas de H₂O ou, ainda, referente a estiramento OH ligado à superfície. O sinal 3.170 cm⁻¹ refere-se à OH interno (Cornel & Schwertmann, 1998). O sinal em 1.408 cm⁻¹ pode ser associado ao componente orgânico residual do precursor (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n) da nióbia pura.

É possível observar, pela Figura 11b, com mais eficiência, a formação do óxido de nióbio pela banda característica de Nb-O em, aproximadamente,

650 cm^{-1} . Observam-se também bandas em 3.430 a 3.160 e 1.695 cm^{-1} , características de estiramento e vibrações OH. Para as nióbias tratadas com H_2O_2 observa-se ligeira diminuição na intensidade das bandas referentes às vibrações OH, sugerindo a alteração da superfície da nióbia pelo tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O sinal em 1.414 cm^{-1} pode ser associado ao componente orgânico residual do precursor $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n)$ da nióbia pura.

4.1.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os resultados de XPS na região Nb 3d para a nióbia pura e para a amostra com maior tempo de tratamento com H_2O_2 (nióbia// H_2O_2 60) estão apresentados na Figura 12.

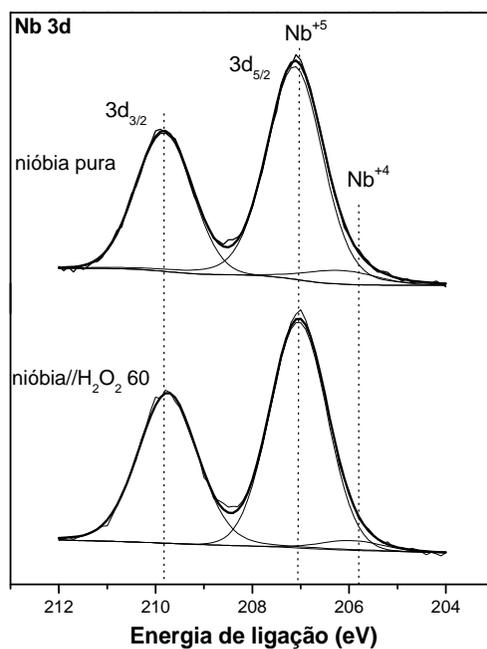


FIGURA 12 – Espectros XPS na região Nb 3d para nióbia pura e nióbia// H_2O_2 60.

Os espectros XPS (Nb 3d5/2) para a nióbia pura e nióbia//H₂O₂ 60 (Figura 12) apresentam perfis muito similares com dois picos bem definidos em 207,1 e 209,8 eV. Esses valores de energia de ligação mostram claramente a presença de espécies de Nb em seu mais alto estado de oxidação, 5+, provavelmente de Nb₂O₅ (Wojcieszak et al., 2006).

O espectro XPS para o O 1s também foi analisado para a nióbia pura e nióbia//H₂O₂ 60. Os resultados estão apresentados na Figura 13.

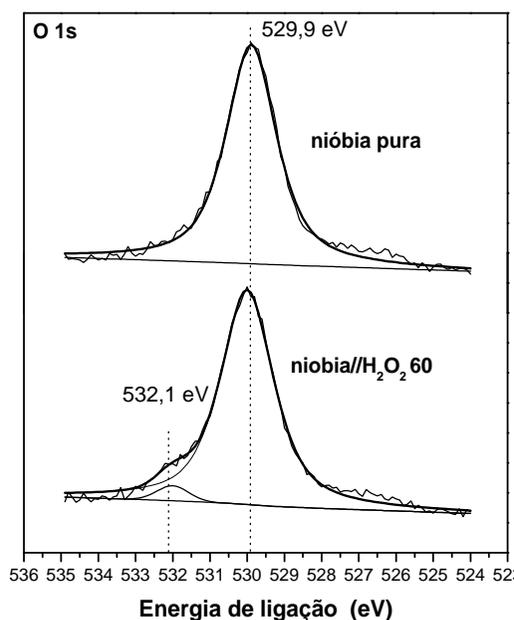


FIGURA 13 – Espectros XPS na região O 1s para nióbia pura e nióbia//H₂O₂ 60.

O espectro da nióbia pura apresenta somente um pico intenso centrado em 529,9 eV. Para a niobia//H₂O₂ 60, houve o aparecimento de um segundo pico com maior energia de ligação, 532,1 eV. Foi relatado, em vários trabalhos, que o pico com energia de ligação 529,9 eV é referente a ânions oxigênio, O²⁻, vinculados ao nióbio da superfície (Wojcieszak et al., 2006). O segundo pico em

532,1 eV pode ser atribuído aos grupos oxigenados na superfície da nióbia formados após o tratamento com H_2O_2 .

4.1.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Essa técnica é utilizada para investigar a presença de elétrons desemparelhados (radicais) presentes na superfície de catalisadores. Os espectros de EPR da nióbia antes (nióbia pura) e após tratamento com peróxido de hidrogênio (nióbia// H_2O_2) são mostrados na Figura 14.

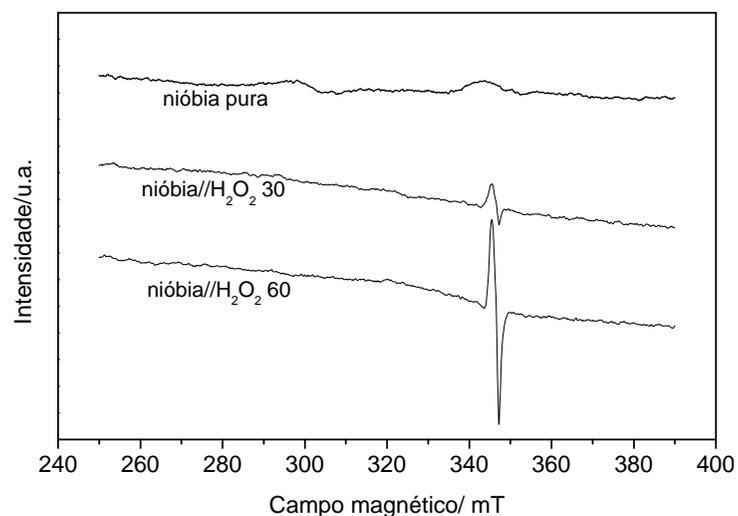


FIGURA 14 – Espectros de EPR para nióbia pura, nióbia// H_2O_2 30 e nióbia// H_2O_2 60.

Em todas as amostras, há a formação de radical livre em átomo leve (linha em campo magnético de ~ 350 mT). No entanto, nos materiais tratados com peróxido de hidrogênio, esse sinal é mais intenso, significando um número maior de elétrons desemparelhados na superfície.

Vários trabalhos na literatura envolvendo reações de oxidação de substratos orgânicos com H_2O_2 e metais de transição atribuem a atividade catalítica à formação do grupamento estável metal-peroxo, que pode estar parcialmente em equilíbrio com espécies radicalares metal- O_2^\bullet (Raj et al., 2005). Em todos esses trabalhos, há o aparecimento de um sinal em torno de 2 g (~ 350 mT), típico de espécies O_2^\bullet (Eimer et al., 2008; Fujii et al., 2008; Maurya et al., 2008).

Um esquema “especulativo” baseado nos dados de EPR e nas informações contidas nos trabalhos relatados na literatura (Maniatakou et al., 2008; Maurya et al., 2008) é mostrado na Figura 15. As espécies superficiais da nióbia pura interagem com o H_2O_2 formando espécies Nb(V) - peroxo em equilíbrio com o radical superoxo (Bordoloi et al., 2007).

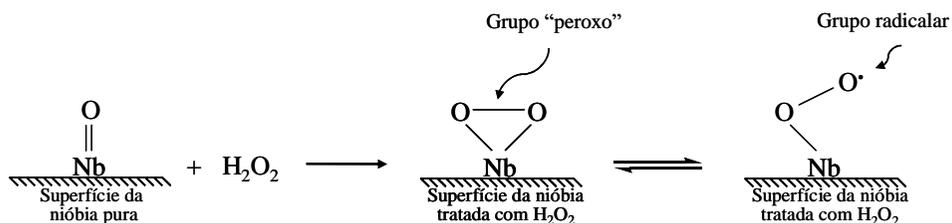


FIGURA 15 – Esquema simplificado da formação de grupo radicalar.

4.1.6 Propriedade textural: área superficial específica (BET) e distribuição de poros

As características texturais das nióbias foram determinadas por adsorção/dessorção de N_2 . As isotermas para a nióbia pura e nióbia/ H_2O_2 60 estão apresentadas na Figura 16.

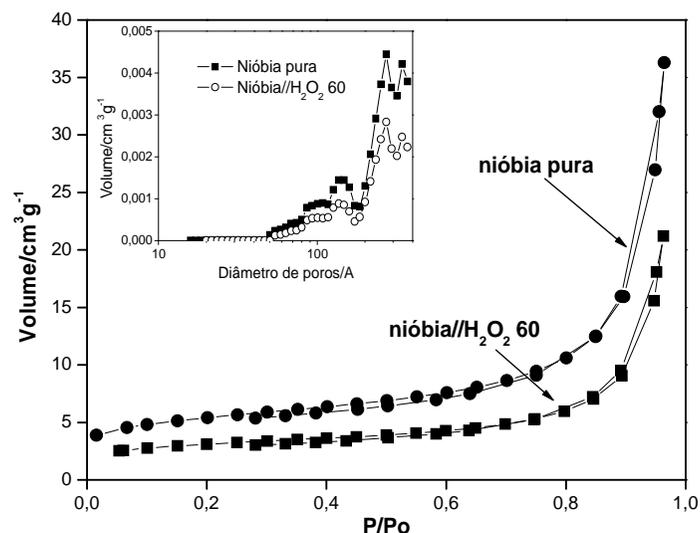


FIGURA 16 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K e distribuição do tamanho de poros das niobia pura e nióbia// H_2O_2 60.

Os materiais apresentaram valores de área superficial específica de 19, 15 e $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a nióbia pura, nióbia// H_2O_2 30 e nióbia// H_2O_2 60, respectivamente. O perfil das isotermas da Figura 16 sugere um material não poroso com isotermas do tipo II, segundo classificação BET (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC, 1982). É interessante observar que o prévio tratamento da nióbia com H_2O_2 provoca ligeira diminuição da área BET dos materiais, possivelmente devido ao recobrimento da superfície por grupos oxigenados gerados pelo tratamento. Esses dados corroboram os resultados de XPS e EPR. Observa-se, pela distribuição de poros, que não houveram modificações no diâmetro dos poros com o tratamento com H_2O_2 .

4.2 Testes catalíticos

A atividade catalítica das nióbias foi testada em três tipos de reação em meio aquoso:

- (i) decomposição de H_2O_2 ;
- (ii) oxidação do corante AM empregando-se H_2O_2 como agente oxidante;
- (iii) oxidação do corante AM com radiação ultravioleta.

4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

O H_2O_2 é um oxidante aplicado em tratamento de vários poluentes orgânicos e inorgânicos. Porém, apenas o uso do H_2O_2 não é eficiente, sendo necessário um ativador, catalisador ou promotor para tornar o processo eficiente (Bozzi et al., 2003; Neyens & Bayens, 2003). As cinéticas de decomposição do peróxido de hidrogênio na presença das nióbias são apresentadas na Figura 17.

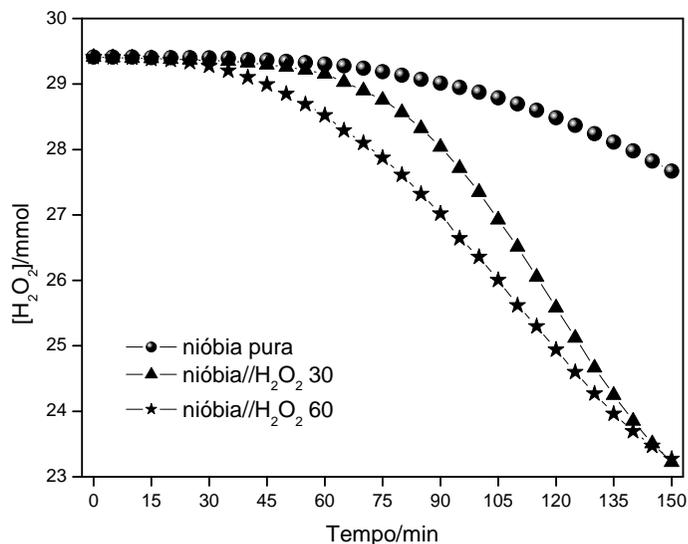


FIGURA 17 – Decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores: nióbia pura, nióbia/ H_2O_2 30 e nióbia/ H_2O_2 60.

Pode-se observar que as nióbias previamente tratadas com peróxido de hidrogênio apresentam maior atividade na decomposição do H_2O_2 , quando comparadas com a nióbia pura. Esses resultados indicam fortemente que esse tratamento leva à formação de sítios mais ativos na superfície das nióbias, favorecendo a ativação/decomposição de H_2O_2 . Observa-se, ainda, que a influência dos materiais na decomposição de H_2O_2 aumentou com o tempo de tratamento prévio, também com H_2O_2 (nióbia// H_2O_2 60 > nióbia// H_2O_2 30), indicando que há uma formação maior de sítios para a nióbia com maior tempo de tratamento.

A decomposição de H_2O_2 foi ainda testada na presença de compostos orgânicos, conhecidamente com afinidade por radicais oxidantes, visando o entendimento do mecanismo envolvido nas reações.

Na Figura 18 mostram-se os resultados obtidos para a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de compostos orgânicos (fenol e quinolina), para a nióbia pura e aquela previamente tratada com H_2O_2 , por 60 minutos.

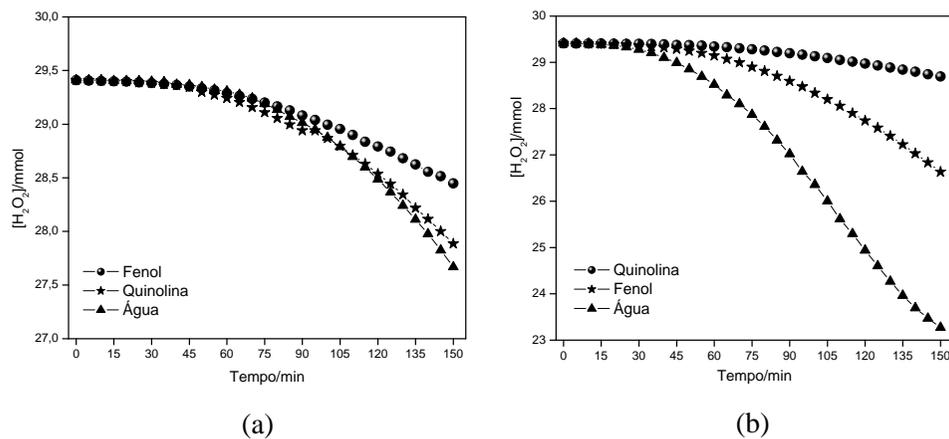


FIGURA 18 – Decomposição de H_2O_2 na presença de quinolina e fenol, catalisada por (a) nióbia pura e (b) nióbia// H_2O_2 60.

Pode-se observar que a decomposição de H_2O_2 é significativamente inibida pela presença dos compostos orgânicos. Esses dados sugerem um mecanismo competitivo, em que o intermediário radicalar pode reagir com o composto orgânico presente no meio. Uma possibilidade é a formação de radicais livres como intermediários da decomposição do peróxido, $\bullet\text{OH}$, que podem levar tanto à formação de O_2 , quanto à oxidação de compostos orgânicos (ORG) (Figura 19).

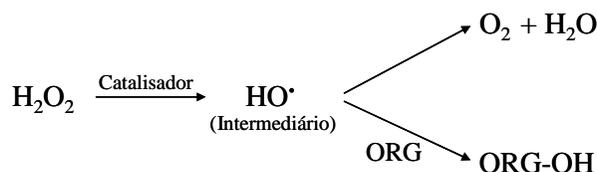


FIGURA 19 – Esquema representativo da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) via intermediários radicalares na ausência e na presença de compostos orgânicos (ORG).

Na literatura, é reportado que o fenol e a quinolina atuam como compostos *scavengers*, definidos como espécies que podem capturar facilmente radicais, tais como $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{OOH}$ (Oliveira et al., 2004). Esses resultados sugerem que a decomposição do H_2O_2 catalisada pelas nióbias é via mecanismo radicalar, devido à menor liberação de O_2 na presença de compostos orgânicos.

4.2.2 Oxidação do corante azul de metileno na presença de H_2O_2

4.2.2.1 Cinética de oxidação

Para avaliar a eficiência catalítica dos materiais na oxidação de poluentes orgânicos, utilizou-se o corante azul de metileno (AM) como molécula modelo. A cinética de oxidação do corante AM com as nióbias utilizando o H_2O_2 como oxidante foi estudada por espectroscopia UV-visível e os resultados são mostrados na Figura 20.

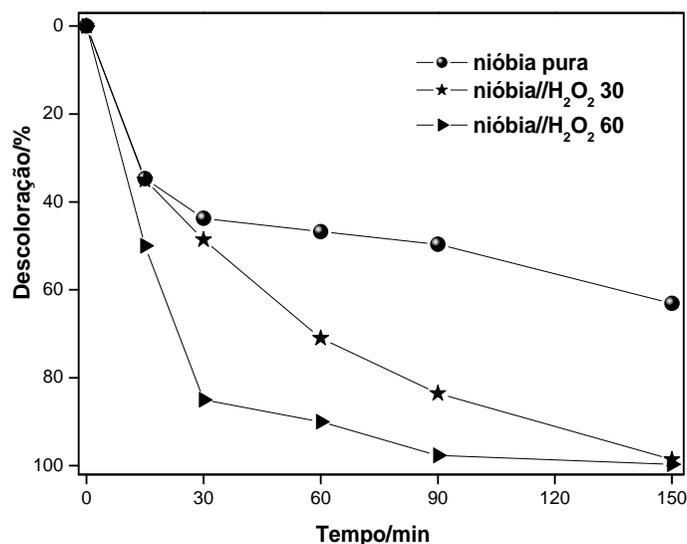


FIGURA 20 – Cinética de oxidação do corante AM utilizando-se H₂O₂ como oxidante monitorada por espectroscopia UV-Visível (665 nm).

Pode-se observar uma elevada capacidade de descoloração da solução contendo o corante AM para todos os materiais. Em apenas 90 minutos de reação houve a completa descoloração da solução, utilizando-se a nióbia previamente tratada com H₂O₂ por 60 minutos (nióbia/H₂O₂ 60). Para a reação utilizando-se a nióbia/H₂O₂ 30, obteve-se a completa descoloração apenas após 150 minutos de reação. A nióbia pura mostrou-se menos eficiente na descoloração, apresentando cerca de 60% de remoção após 150 minutos de reação. Esses resultados mostram que o prévio tratamento das nióbias com peróxido de hidrogênio melhora significativamente a atividade catalítica das nióbias, possivelmente devido à formação dos grupos “peroxo” (Bayot et al., 2006). Na Figura 21 é apresentado um esquema simplificado do mecanismo de oxidação do corante AM e da regeneração *in situ* do sítio oxidante (“peroxo”) pelo H₂O₂ presente no meio.

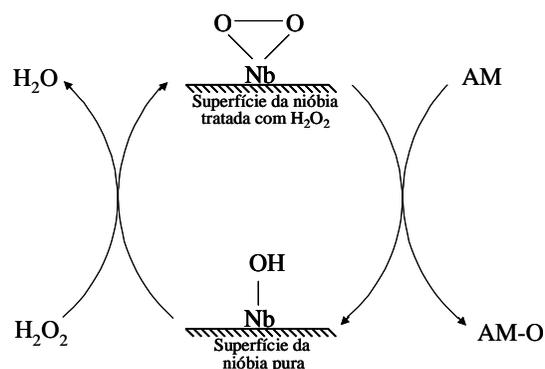


FIGURA 21 – Esquema simplificado da modificação superficial da nióbia após tratamento com H_2O_2 .

Por outro lado, a diminuição da coloração não significa que houve a oxidação do corante, portanto, a reação também foi acompanhada por espectrometria de massas (ESI-MS) para se obter informações sobre os possíveis intermediários e o mecanismo da reação.

4.2.2.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS)

Os resultados para a nióbia pura em diferentes tempos de reação são mostrados na Figura 22.

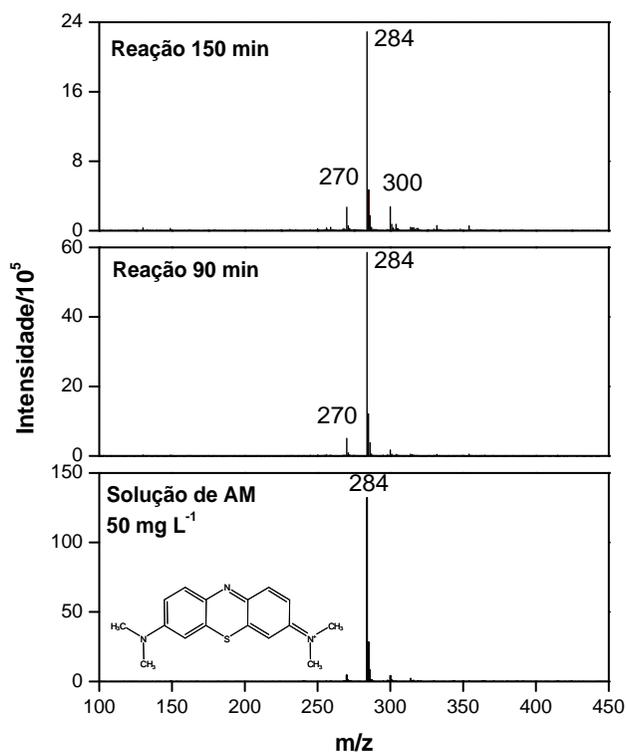


FIGURA 22 – Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante AM utilizando nióbia pura como catalisador na presença de H_2O_2 , em diferentes tempos de reação.

Os espectros de ESI-MS obtidos para solução padrão (50 mg L^{-1}) do corante AM exibiram apenas um sinal intenso com $m/z = 284$, referente à estrutura catiônica do corante azul metileno (Figura 22). Observa-se, para a reação com a nióbia pura (Figura 22), que a remoção do corante ocorre, principalmente, por adsorção, visto que apenas ocorre uma diminuição do sinal $m/z = 284$, com a formação de somente sinais pouco intensos com valores $m/z = 270$ e 300 . Essas razões m/z são referentes, respectivamente, a uma desmetilação e à entrada de um grupo oxigenado na estrutura do corante AM, indicando um início de oxidação.

As amostras previamente tratadas com H_2O_2 foram testadas na oxidação do corante AM para monitoramento por ESI-MS. Os resultados para a amostra tratado por 30 e 60 minutos são apresentados na Figura 23a e b.

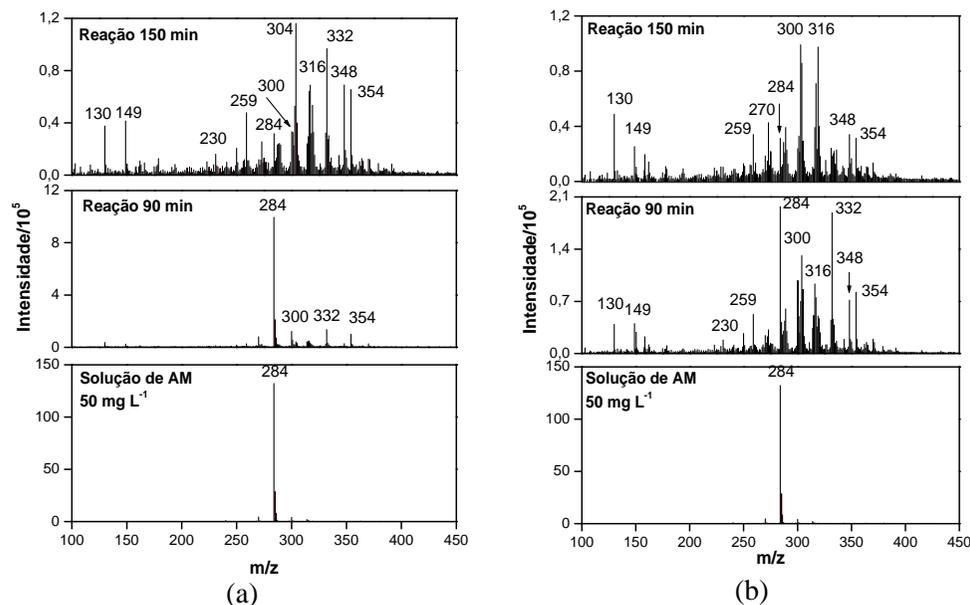


FIGURA 23 – Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante AM utilizando os catalisadores nióbia// H_2O_2 30 (a) e nióbia// H_2O_2 60 (b) na presença de H_2O_2 , em diferentes tempos de reação.

Os resultados para os catalisadores obtidos do tratamento da nióbia com H_2O_2 por 30 minutos (nióbia// H_2O_2 30) e por 60 minutos (nióbia// H_2O_2 60) são similares, porém, o maior tempo de tratamento torna o catalisador mais ativo na oxidação do corante AM. Observa-se claramente a formação de picos de oxidação mais intensos, mesmo após 90 minutos de reação (Figura 23b) para o material nióbia// H_2O_2 60. Assim, o prévio tratamento parece gerar grupos oxidantes na superfície da nióbia, que são transferidos para a estrutura do corante, causando sua oxidação. Além disso, a adição de H_2O_2 , durante a reação,

pode regenerar os sítios oxidantes superficiais, tornando os materiais ativos por mais tempo como sugerido no esquema da Figura 21 (Bayot et al., 2006).

Empregando-se o catalisador nióbia/ H_2O_2 30 (Figura 23a), observam-se, após 90 minutos de reação, sinais pouco intensos, com $m/z = 300, 332$ e 354 , possivelmente devido à oxidação sucessiva da molécula orgânica. Após 150 minutos de reação, pôde-se observar o quase total desaparecimento do corante AM. Para esse tempo de reação, picos intensos com $m/z = 300, 304, 316, 332, 348$ e 354 são observados, possivelmente devido à entrada de grupos oxigenados no anel. Os sinais $m/z = 130$ e 149 podem ser atribuídos à ruptura do anel, devido à instabilidade provocada pelas sucessivas hidroxilações na estrutura do corante AM.

Esses resultados mostraram que o tratamento prévio da nióbia com H_2O_2 potencializa a atividade catalítica do material, uma vez que a diminuição do sinal do corante AM ($m/z = 284$) é acentuada, comparada à nióbia pura (sem prévio tratamento com H_2O_2). É interessante observar, ainda, que o desaparecimento do sinal $m/z = 284$ corrobora os dados obtidos por espectroscopia UV-visível (Figura 20), com a total descoloração da solução, entretanto, não significa remoção total da matéria orgânica, como evidenciando pelos sinais via ESI-MS.

A primeira evidência de oxidação do anel do corante AM é o aparecimento do sinal $m/z = 300$, devido à entrada de oxigênio transferido da superfície do catalisador para a molécula orgânica. Pode-se observar, ainda, que a relação entre as intensidades dos sinais $m/z = 300$ e 284 sofre um acentuado aumento com o tempo de reação, sobretudo para os materiais previamente tratados com H_2O_2 (Figura 24).

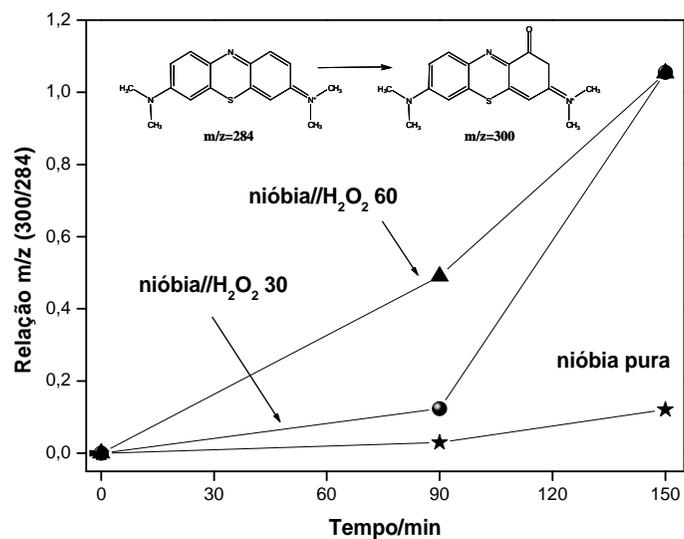


FIGURA 24 – Relação entre as intensidades dos sinais m/z 300 e 284 obtidos durante a oxidação do corante AM.

4.2.2.3 Testes de reutilização dos catalisadores

A atividade catalítica da nióbia//H₂O₂ 30 e nióbia//H₂O₂ 60 foi avaliada na presença de peróxido de hidrogênio por sucessivos ciclos de descoloração do corante AM. Após cada reação com 150 minutos, as nióbias foram recolhidas da mistura reacional por filtração, lavadas e reutilizadas em uma nova batelada de reação. Os resultados estão apresentados na Figura 25.

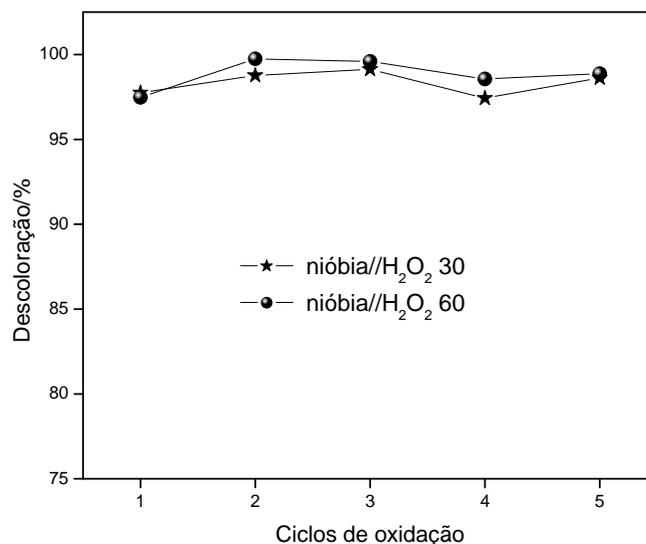


FIGURA 25 – Oxidação do corante azul de metileno pelas nióbias pré-tratadas com H₂O₂ por cinco ciclos de reação.

Os testes de reuso dos materiais mostraram que, mesmo após cinco reações sucessivas, a alta capacidade de descoloração do corante AM é mantida para todas as nióbias. Essa atividade catalítica constante pode ser explicada pela capacidade do nióbia de gerar as espécies superficiais “peroxo” *in situ* na presença de peróxido de hidrogênio em meio aquoso (Bayot & Devillers, 2006).

Foi realizado, simultaneamente ao estudo anterior, o monitoramento por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) dos possíveis produtos formados de cada ciclo de reação. Os resultados são mostrados na Figura 26.

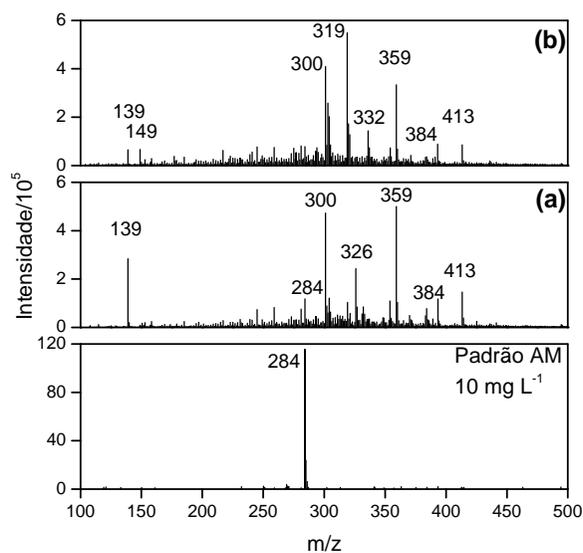


FIGURA 26 – Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante AM utilizando os catalisadores: nióbia//H₂O₂ 30 (a) e nióbia//H₂O₂ 60 (b) na presença de H₂O₂, após cinco ciclos de reação.

Pode-se observar, pelos espectros de massas, que, mesmo após cinco ciclos de reação, foi mantido um perfil com sinais $m/z = 300, 319, 332$ entre outros, referentes a um processo de oxidação. Esse estudo por ESI-MS reforça a ideia de que as espécies ativas que determinam a degradação do composto orgânico são regeneradas *in situ* com a adição de H₂O₂ em cada novo ciclo de reação.

4.2.3 Oxidação do corante azul de metileno na presença de radiação UV (fotocatálise)

4.2.3.1 Cinética de oxidação

A atividade catalítica das nióbias na oxidação do corante AM foi também testada na presença de radiação ultravioleta. Os resultados da cinética de oxidação monitorada por espectroscopia UV-visível são mostrados na Figura 27.

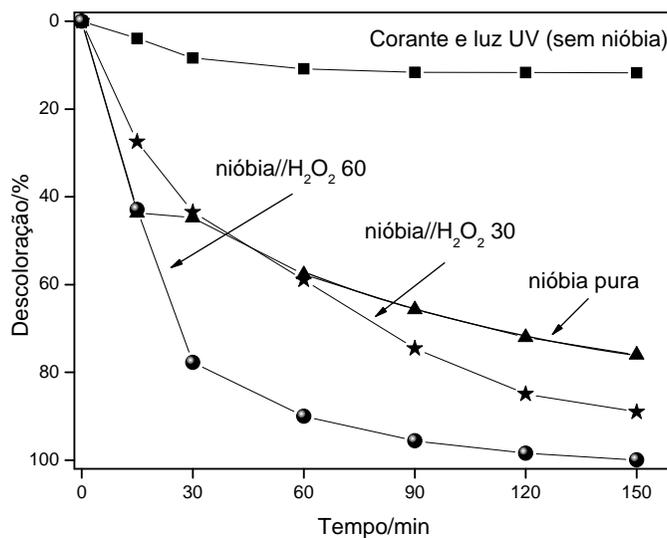


FIGURA 27 – Cinética de oxidação do corante azul de metileno na presença de luz ultravioleta utilizando-se as nióbias como fotocatalisadores.

Pode-se observar que não houve significativa descoloração do corante AM somente na presença de luz ultravioleta, sem catalisador. Resultados similares foram obtidos quando se utilizou o catalisador sem incidir radiação UV (Figura 27). A nióbia/H₂O₂ 60 apresentou alta atividade com, aproximadamente, 90% de descoloração do corante AM em apenas 60 minutos de reação (Figura 27). A nióbia pura e a nióbia/H₂O₂ 30 apresentaram

atividades semelhantes até 60 minutos de reação. A partir desse tempo, a nióbia//H₂O₂ 30 teve um aumento na capacidade de descoloração do corante, sendo que em 150 minutos de reação a remoção da cor do AM foi de, aproximadamente, 89%, enquanto que para a nióbia pura foi em torno de 76%. Novamente, observa-se a influência positiva do tratamento prévio da nióbia com peróxido de hidrogênio na atividade catalítica.

Nesse caso, o maior desempenho catalítico observado pode estar relacionado à mudança nas transições eletrônicas na nióbia, causada pelo tratamento com H₂O₂ antes das reações. De fato, como mostrado anteriormente, o tratamento da nióbia com H₂O₂ produz um sólido amarelo, evidenciando sua capacidade de absorver luz na região do visível. Assim, a transição em menores energias pode causar melhorias no processo fotocatalítico de geração de radicais oxidantes.

Visando um maior entendimento, foram feitas análises por espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível (UV-vis DRS). Essa técnica permite determinar o *band gap*, ou seja, a energia entre as bandas de valência e condução de um semiconductor. Os espectros de UV-Vis DRS das nióbias pura e tratada com peróxido de hidrogênio são mostrados na Figura 28.

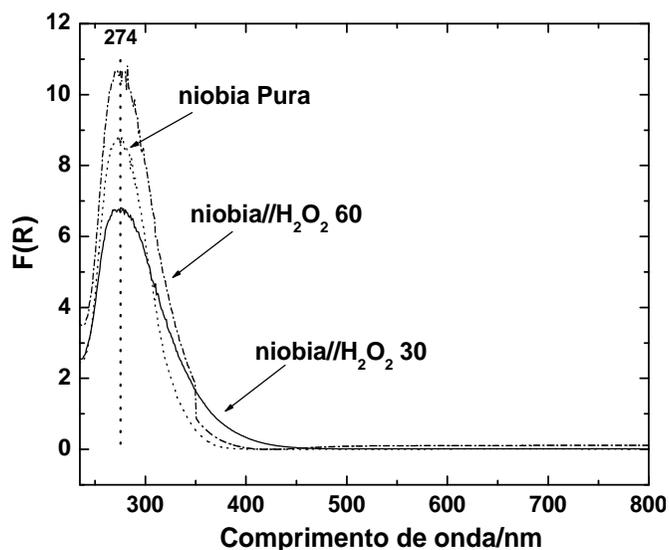


FIGURA 28 – Espectros de UV-vis DRS para nióbia pura, nióbia/ H_2O_2 30 e nióbia/ H_2O_2 60.

Pode-se observar, por meio desses espectros, um pico de absorção de energia (*band gap*) em 274 nm, para todas as nióbias. Porém, um deslocamento para a região do visível foi evidenciado para os materiais tratados com H_2O_2 (nióbia/ H_2O_2). Isso indica que a energia necessária para a formação do par elétron/buraco é menor, aumentando a eficiência catalítica no processo fotocatalítico.

Como no caso das reações com adição de H_2O_2 , foram realizados os estudos por ESI-MS. Os resultados são mostrados a seguir.

4.2.3.2 Estudo por espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS)

A identificação de intermediários foi estudada obtendo espectros de massa depois de 60 e 150 minutos para a nióbia//H₂O₂ 30 (Figura 29a) e para a nióbia//H₂O₂ 60 (Figura 29b).

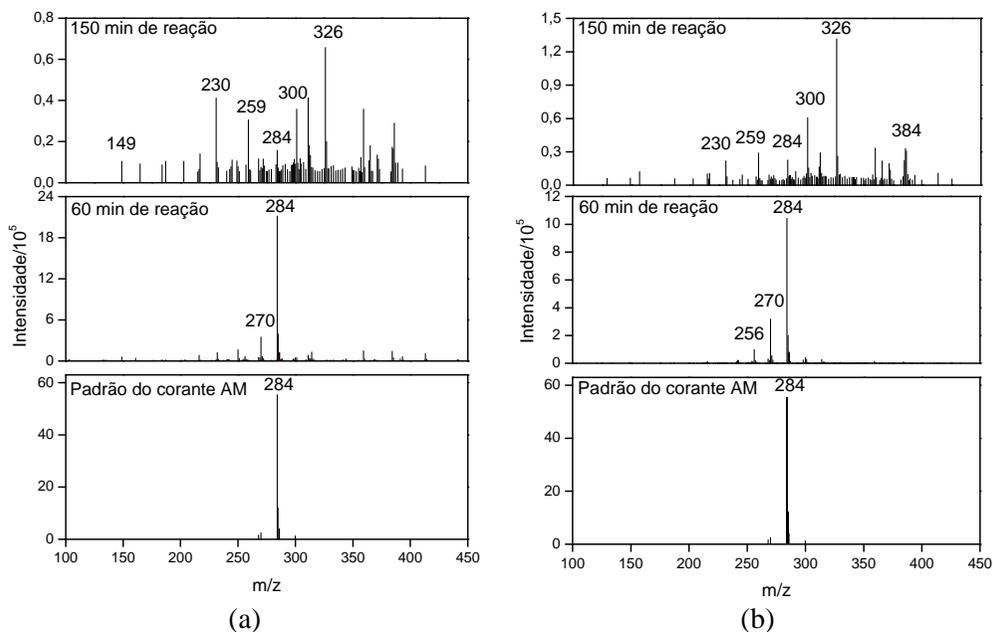


FIGURA 29 – Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante AM utilizando-se os catalisadores nióbia//H₂O₂ 30 (a) e nióbia//H₂O₂ 60 (b) na presença de luz UV, em diferentes tempos de reação.

O espectro da solução padrão do corante AM apresenta somente um sinal $m/z = 284$, devido à estrutura do cátion. Para diferentes tempos de reação, a total mineralização não foi alcançada, visto que intensos sinais m/z referentes aos intermediários da reação podem ser observados nos espectros. No entanto, o sinal $m/z = 284$ teve sua intensidade diminuída mais acentuadamente na reação

com a nióbia com maior tempo de tratamento com peróxido de hidrogênio (nióbia/ H_2O_2 60) (Figura 29b). Isso está de acordo com os resultados obtidos por espectroscopia UV-visível, discutidos anteriormente para essas amostras (Figura 27).

Além disso, o espectro da nióbia/ H_2O_2 60 apresenta intenso sinal em $m/z = 270$, sugerindo o início da degradação da estrutura do corante. Observou-se também, após 150 minutos de reação, que o sinal característico do corante AM praticamente desaparece enquanto há um aumento dos sinais em $m/z = 300$, 316 e 326, provavelmente devido a sucessivas hidroxilações do anel aromático. Os sinais em $m/z = 230$ e 258 são indicativos da ruptura do anel e subsequente mineralização total. O mecanismo simplificado de foto-ativação das nióbias é mostrado na Figura 30.

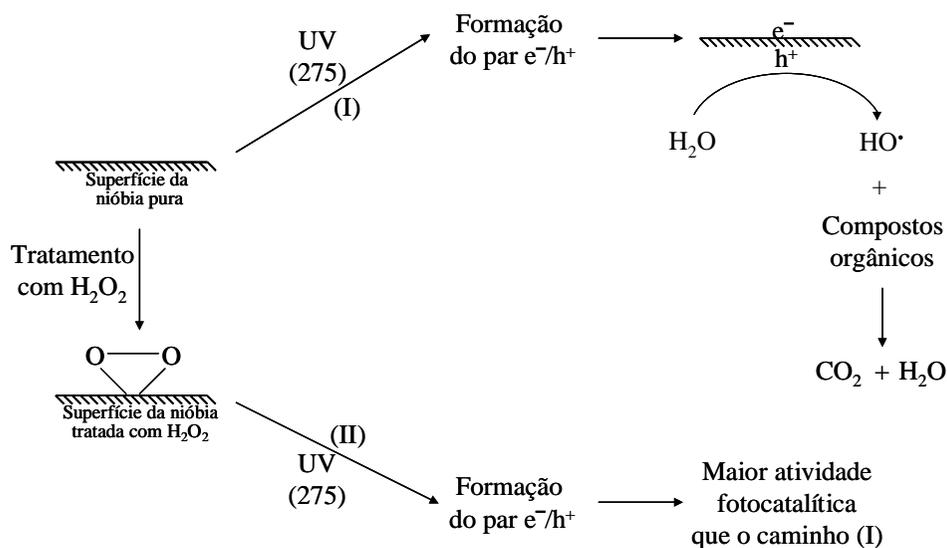


FIGURA 30 – Mecanismo simplificado da fotoativação da nióbia pura e das nióbias tratadas com H_2O_2 .

4.2.3.3 Testes de reutilização dos catalisadores

A atividade catalítica da nióbia pura, nióbia/ H_2O_2 30 e nióbia/ H_2O_2 60 foi avaliada na presença de radiação ultravioleta por sucessivos ciclos de descoloração do corante AM. Após cada reação com 150 minutos, as nióbias foram recuperadas a partir da mistura reacional por filtração, lavadas e reutilizadas. Os resultados estão apresentados na Figura 31.

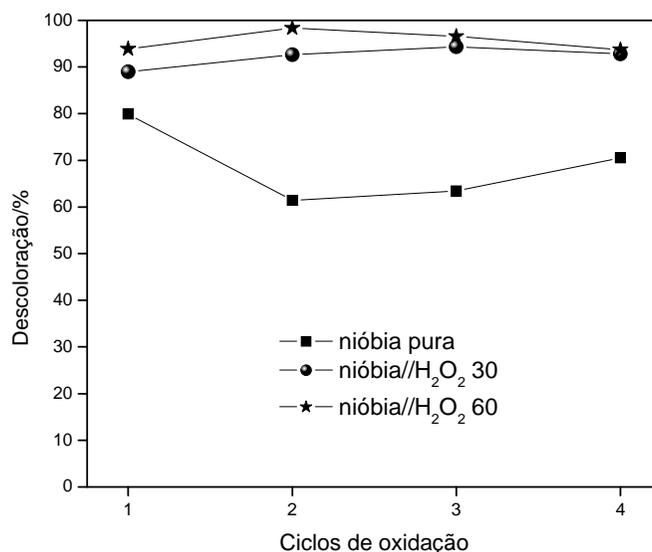


FIGURA 31 – Oxidação do corante azul de metileno por quatro reações consecutivas.

A nióbia pura sofreu acentuada diminuição na capacidade de descoloração da solução a partir do segundo reuso do catalisador. Por outro lado, as nióbias previamente tratadas com H_2O_2 por 30 minutos (nióbia/ H_2O_2 30) e por 60 minutos (nióbia/ H_2O_2 60) apresentaram alta atividade, mesmo depois de quatro ciclos consecutivos.

Para auxiliar no entendimento desse estudo, foi feito também o monitoramento por ESI-MS após a primeira e a quarta reações para todas as nióbias. Os resultados estão apresentados na Figura 32.

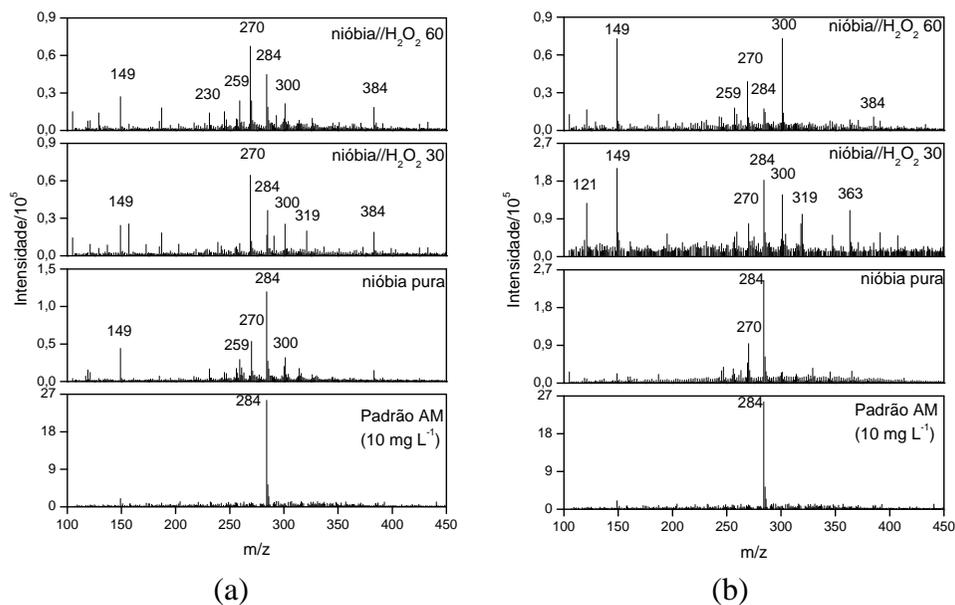


FIGURA 32 – Espectros de massas (ESI-MS) da oxidação do corante AM utilizando as nióbias como catalisadores e radiação UV após (a) primeiro e (b) quarto ciclo de reação.

Ao analisar os espectros de massas obtidos após a primeira e a quarta reação para todos os catalisadores (Figura 32), observa-se que as nióbias tratadas com H₂O₂ mantiveram um perfil de oxidação praticamente inalterado, sendo mais pronunciado para a nióbia tratada por mais tempo (nióbia//H₂O₂ 60). Tal comportamento pode se explicado pela presença de um maior número de grupos “peroxo” coordenados na superfície da nióbia//H₂O₂ 60.

4.3 Estudos teóricos

Neste trabalho, foram feitos estudos experimentais e teóricos destinados a desenvolver uma compreensão física do catalisador à base de nióbio obtido por uma nova rota sintética e também o efeito do tratamento prévio com peróxido de hidrogênio. Além disso, foram realizados outros estudos teóricos relacionados aos intermediários das reações de oxidação do corante azul de metileno, empregando as nióbias como catalisadores.

4.3.1 Proposta para os intermediários de reação: evidências por medidas de ESI-MS e cálculos teóricos

Ao analisar os espectros de massas obtidos para as reações de oxidação do corante azul de metileno (AM), tanto na presença de peróxido quanto na de radiação UV utilizando as nióbias como catalisadores, observa-se sinais m/z que podem ser referentes a intermediários oxidados e subsequentes quebras do anel aromático. As estruturas de possíveis intermediários da reação de oxidação do corante AM ($m/z = 284$) são mostradas na Figura 33.

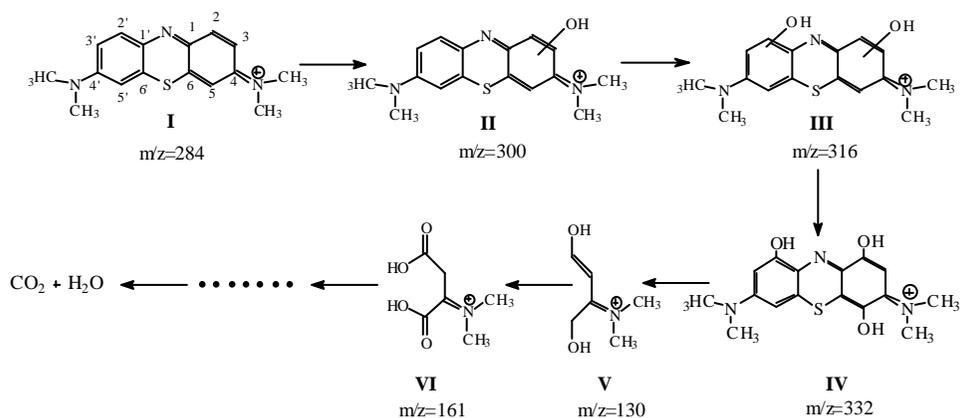


FIGURA 33 – Esquema com intermediários propostos para a oxidação do corante azul de metileno (m/z 284).

A química computacional possibilita obter informações sobre a estabilidade dessas estruturas. Para cada sinal m/z, existem várias possibilidades de entrada dos grupos oxigenados no anel aromático do corante AM. A fim de se obter mais informações sobre as estruturas desses intermediários, calculou-se, em nível DFT, a energia livre de Gibbs para a estabilidade de alguns possíveis isômeros com essas relações m/z. Os valores das energias resultantes para os intermediários II e III (Figura 33) estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 – Energia livre de Gibbs dos intermediários II e III.

Intermediário	Posição da hidroxila (OH)	ΔG (kcal mol ⁻¹)
II	2	0,00
	3	+ 3,30
	5	+ 6,04
	N	+ 7,86
	S	+ 8,88
III	2, 2'	0,00
	2, 5'	+ 34,69
	3, 2'	+ 11,73
	3, 3'	+ 14,26
	3, 5'	+ 3,25
	5, 5'	+ 21,22

De acordo com os dados mostrados na Tabela 3, pode-se observar que a entrada de um grupo hidroxila na posição C2 é de, aproximadamente, +3,30, +6,04, +7,86 e +8,88 kcal mol⁻¹ mais estável que nas posições alternativas C3, C5, N e S, respectivamente. Na Figura 34 estão ilustradas as possíveis estruturas desse intermediário e suas respectivas energias de Gibbs.

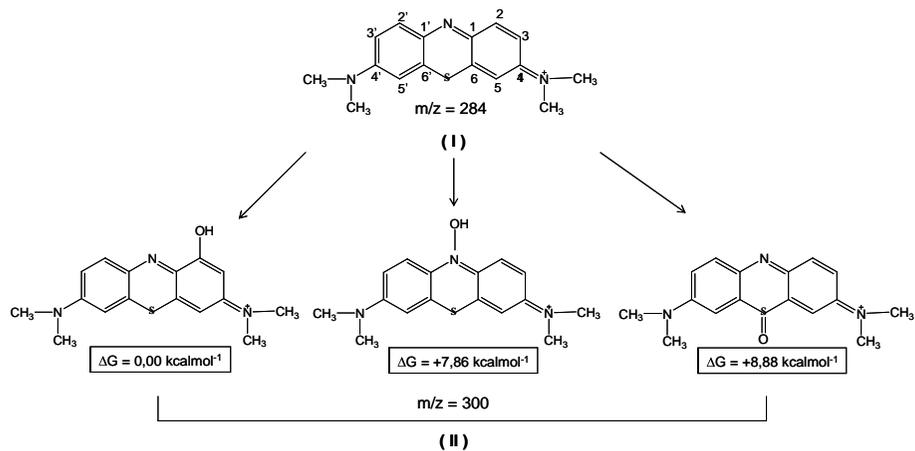


FIGURA 34 – Possíveis estruturas referentes ao sinal m/z = 300.

Para o intermediário III, referente ao sinal m/z = 316, os cálculos indicaram que a segunda entrada do grupo oxigenado ocorre, preferencialmente, na posição C2'. Na Tabela 3 são apresentadas as energias livres de Gibbs para as possíveis posições das hidroxilas referentes ao intermediário m/z = 316. Além dessas duas hidroxilações, uma terceira hidroxila poderia entrar na estrutura do corante AM, possivelmente na posição C5, o que explicaria o sinal m/z = 332. Esta é uma etapa crítica, já que isso iria conduzir à formação simultânea de intermediários hidroquinona e tipo-hidroquinona. Esses são espécies intermediárias que indicam alta probabilidade de ruptura das ligações químicas, C1-C2 e C5-C6 (Figura 33), justificando a formação do intermediário V (m/z = 130). Esses cálculos mostraram boa concordância com os dados experimentais de ESI-MS. Isso sugere que a reação de degradação do corante AM utilizando as nióbias como catalisadores em presença de H₂O₂ se processa, principalmente, por transferência de grupos oxigenados.

4.3.2 Modificações na superfície da nióbia pelo tratamento prévio com peróxido de hidrogênio: formação do grupo “peroxo” e alteração do “band gap”

A fim de se obter informações sobre o efeito do tratamento com peróxido de hidrogênio na estrutura da nióbia, foram realizados cálculos do orbital molecular para a nióbia pura e para a nióbia tratada (nióbia/H₂O₂) pelo algoritmo implementado no pacote *Gaussian98* com a técnica CIS (Mckee, 1996). Esse método é uma poderosa ferramenta para se obter parâmetros de UV.

A nióbia pura e a nióbia/H₂O₂ exibiram bandas de absorção em 263,1 e 298,5 nm, respectivamente. Observa-se um deslocamento da banda de absorção da nióbia pura para uma região de menor energia depois do tratamento com o peróxido de hidrogênio, com um decréscimo no “*band gap*” de 4,71 para 4,15 eV. Esses valores teóricos estão, qualitativamente, de acordo com os dados experimentais de UV-vis DRS (Figura 28). Isso poderia, em princípio, justificar a maior eficiência fotocatalítica para a nióbia/H₂O₂, quando comparada com a nióbia pura.

Cálculos teóricos foram também empregados para obter a estabilidade química relativa de complexos intermediários (C-I_p) (Figura 35) com cargas de Nb +3, +4 e +5.

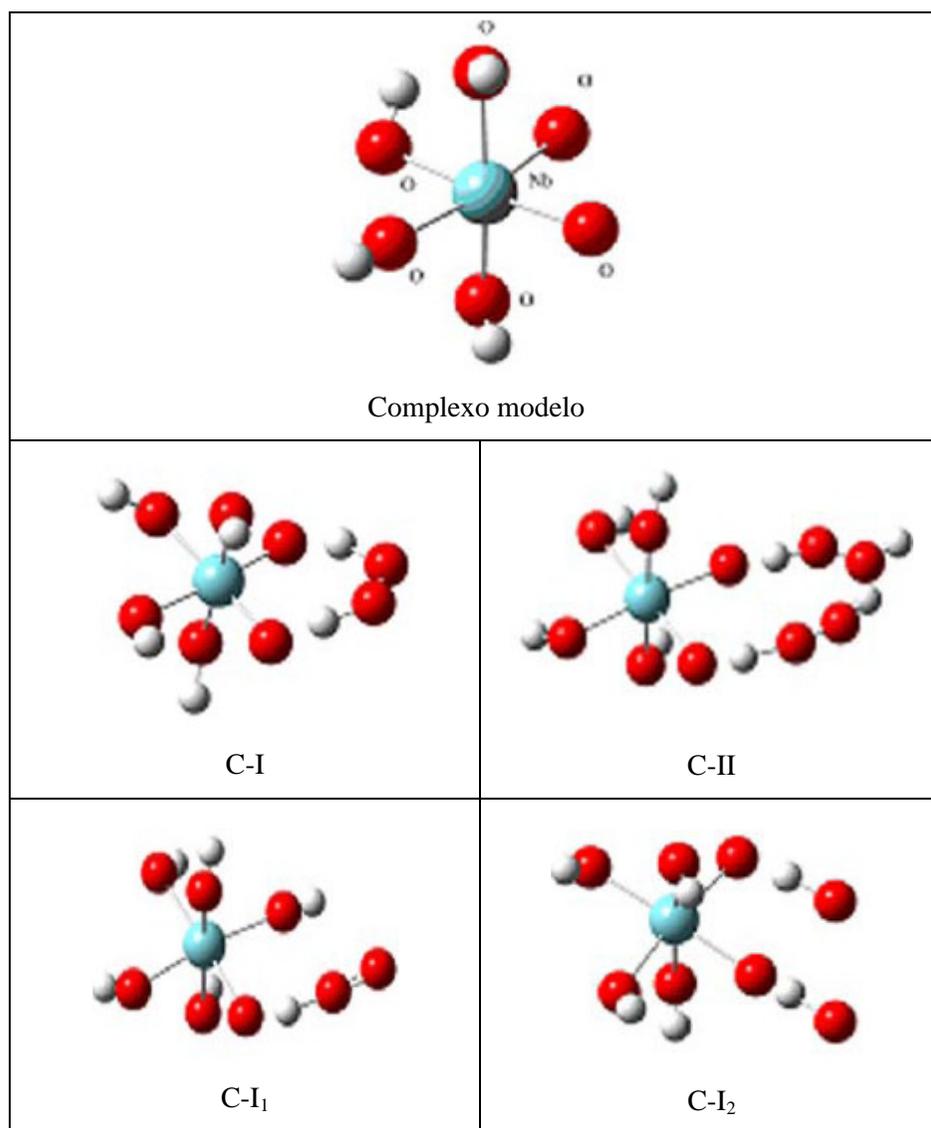


FIGURA 35 – Estruturas modelos para o catalisador (vermelho: oxigênio; azul: nióbio; branco: hidrogênio)

O peroxo-complexo C-I (Figura 35) tem duas vias possíveis de formação. A primeira é a formação do C-I₁ (complexo intermediário 1) e a

segunda é a formação de C-I₂ (complexo intermediário 2). Vários artigos relatam a formação de peroxo-complexo de Nb e outros metais de transição (Haxihillazi & Haeuseler, 2004; Bayot & Devillers, 2006). Dessa forma, peroxo-complexos de nióbio, provavelmente, ocorrem em solução. Selecionou-se, então, o *cluster* NbO₆, no intuito de modelar a superfície do catalisador, devido à existência de difratogramas de raios X para esse tipo de estrutura (Wirth et al., 1998). Portanto, o mecanismo de reação, bem como as energias relativas, pode ser estabelecido com o modelo estudado.

A energia livre de Gibbs calculada para cada intermediário da Figura 35 está apresentada na Tabela 4.

TABELA 4 – Energia livre de Gibbs (relativa) para os intermediários com carga +3, +4, +5 utilizando B3LYP/6-31+G(d,p).

Carga do Nb	Complexo	C-I	C-II	C-I ₁	C-I ₂
+3	+ 1,81	+ 28,14	+ 29,44	+1,23	+1,50
+4	+ 20,65	0,00	0,00	0,00	+1,45
+5	0,00	+ 24,06	+ 2,18	1,96	0,00

A fim de investigar o estado de oxidação do nióbio no complexo (C-I) (Figura 35), foram realizados cálculos teóricos do percurso de reação, em três estados de oxidação possíveis: +3, +4 e +5 (Bayot & Devillers, 2006). Para um melhor entendimento do sistema, cargas eletrostáticas foram determinadas de forma a reproduzir o potencial eletrostático quanto-molecular (Ramalho & Taft, 2005). Isso significa que foi necessário produzir cargas que se adequassem ao potencial eletrostático nos pontos selecionados, de acordo com o esquema CHELpG (Singh & Kollman, 1984). Como esperado, os estados de

oxidação mais favoráveis para o nióbio foram +5 e +3, sendo, no primeiro complexo, coerente com a literatura (Bayot et al., 2003). Estamos perfeitamente conscientes das limitações desse modelo, mas, como mostrado em outras publicações, pelo menos para pequenos substratos, os *clusters* maiores não introduzem qualquer alteração no mecanismo (Milas & Nascimento, 2003). Portanto, o mecanismo da reação, bem como as energias relativas, pode ser bem estabelecido com o modelo.

Além disso, sabe-se que o nióbio, na nióbia (Nb_2O_5), é limitado quase exclusivamente ao estado de oxidação +5. No entanto, é interessante ressaltar o fato de o nióbio desenvolver carga +4 em ambos os peroxo-complexos. Isso significa que C-I (+4) e C-II (+4) são os complexos mais estáveis. Esse comportamento é encontrado em outros estágios da reação. No entanto, quando a ruptura das ligações O-O ou O-H ocorre (Figura 35), a formação do complexo C-I₁ (+5) é favorecida. Esses resultados teóricos sugerem a formação de espécies reativas parcialmente reduzidas. Esses resultados estão em ótima concordância com os dados de EPR e XPS.

A comparação entre dados teóricos e experimentais mostra que existem muitas semelhanças. Em ambas as situações, o mecanismo de reação, provavelmente, envolve a formação de um complexo estável, por meio de um mecanismo doador-aceptor. A carga do nióbio (Tabela 4), após a interação com o peróxido de hidrogênio, é reduzida, sugerindo um processo de transferência de carga peróxido → metal, corroborando o já conhecido comportamento ácido da superfície do material. Por outro lado, ácidos de Lewis causam mudanças na “ocupância” de orbitais. Por isso, há um maior interesse no comportamento e na “ocupância” de orbitais doadores. A análise *Natural Bond Orbital* (NBO) do complexo C-I mostrou que a mudança mais significativa mediante a interação é a diminuição de “ocupância” da ligação O-H, de 1,94 para 1,62.

É bem conhecido que o cátion Nb^{4+} é muito instável em relação ao Nb^{+5} (Bayot & Devillers, 2006; Brune et al., 2008). Apesar disso, a redução parcial do nióbio é possível pelo tratamento com peróxido de hidrogênio e a consequente formação do peroxo-complexo na superfície da nióbia (Nb_2O_5), por meio do mecanismo doador-acceptor. Nesse caso, o peróxido pode agir como agente redutor para produzir uma fase mais ativa de nióbio, o qual pode formar o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

A baixa energia associada para os intermediários foi atribuída, por exemplo, à formação de fortes interações $n_{\text{Nb}}/\sigma_{\text{O-O}}^*$, $n_{\text{Nb}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$, $\sigma_{\text{O-H}}/\sigma_{\text{O-O}}^*$, $\sigma_{\text{O-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$ e $\sigma_{\text{Nb-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$ (Tabela 5).

TABELA 5 – Energias de interação de orbitais (ΔE^2) para o composto CI.

Carga do sistema	$n_{\text{Nb}}/\sigma_{\text{O-O}}^*$	$n_{\text{Nb}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$	$\sigma_{\text{O-H}}/\sigma_{\text{O-O}}^*$	$\sigma_{\text{O-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$	$\sigma_{\text{Nb-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$
+3	0,24	1,73	6,73	4,58	0,80
+4	0,10	1,93	6,71	4,58	8,24
+5	0,31	1,71	6,72	6,80	2,65

A diferença de energia entre os orbitais doador ($\sigma_{\text{Nb-O}}$) e acceptor ($\sigma_{\text{O-H}}^*$) no denominador diminui de C-I(+4) para C-I(+5) (8,24 e 2,65 kcal mol⁻¹, respectivamente). Assim, o menor valor de ΔE^2 é obtido para C-I(+3) (Tabela 5).

A diferença de energia devido à matrix Fock é pequena. Por isso, a magnitude da interação é dominada pela diferença de energia entre o orbital acceptor e o doador, que aparece na Equação 35 como sua segunda potência.

Pela Tabela 5, pode-se notar que o complexo C-I é estabilizado por interações $n_{\text{Nb}}/\sigma_{\text{O-O}}^*$, $n_{\text{Nb}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$, $\sigma_{\text{O-H}}/\sigma_{\text{O-O}}^*$, $\sigma_{\text{O-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$ and $\sigma_{\text{Nb-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$ (não foram apresentados no modelo da Figura 35). Assim, a formação do peroxo-complexo

C-I_p(+4) pode ser atribuída a fortes interações $\sigma_{\text{Nb-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$ (8,24 kcal mol⁻¹) (hiperconjugação entre a ligação química Nb-O e a hidroxila).

Além disso, foi observado que C-I₁(+4) é mais estável que C-I₂(+5), C-I₂(+4) e C-I₂(+3) por, aproximadamente, 2,64, 4,09 e 4,34 kcal mol⁻¹, respectivamente. Esses resultados demonstram que o ataque eletrônico ocorre, preferencialmente, na ligação OH, formando uma molécula de peróxido.

A energia de interação $\sigma_{\text{Nb-O}}/\sigma_{\text{O-H}}^*$ é de, aproximadamente, 5,30 kcal mol⁻¹, mais efetiva na estabilização do C-I₁(+4) que C-I₂(+5), uma das contribuições se devem ao maior *overlap* entre o orbital molecular O-H com a ligação Nb-O do catalisador.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram a obtenção de novos óxidos de nióbio empregando uma rota de síntese inovadora. Além disso, modificações superficiais pelo tratamento com H_2O_2 melhoram as propriedades catalíticas da nióbia pela geração de grupos mais ativos na superfície do óxido.

Tanto para o estudo de degradação do corante azul de metileno na presença de H_2O_2 como na de radiação UV, a nióbia pura apresentou menor capacidade de oxidação do corante quando comparada a nióbias previamente tratadas com peróxido de hidrogênio. Isso pode ser devido à criação de espécies altamente oxidantes (“peroxo”) na superfície dos materiais formados pelo tratamento.

Além disso, os dados teóricos obtidos utilizando-se a metodologia CIS evidenciaram uma diminuição no “band gap” das nióbias com o tratamento prévio com peróxido de hidrogênio, com um deslocamento da banda de absorção de 263,2 nm (nióbia pura) para 298,5 nm (nióbia// H_2O_2). Essa diminuição provocou melhor atividade fotocatalítica do material na oxidação do corante azul de metileno na presença de radiação UV.

Estudos por ESI-MS e cálculos teóricos indicaram que o mecanismo de oxidação ocorre por meio de transferência de grupos oxigenados, que dá origem a compostos oxidados como principais produtos ($m/z = 300, 316, 319, 332$), mas são detectados também outros compostos derivados da quebra do anel aromático ($m/z = 130, 149$), com possível mineralização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-REHIM, M. A.; SANTOS, A. C. B.; CAMORIM, V. L. L.; FARO JUNIOR, A. C. Acid–base reactions on alumina-supported niobia. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 305, p. 211-218, 2006.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. New York: Harcourt Brace College, 1976. 826 p.

BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASI, J. Geometry optimization of molecular structures in solution by the polarizable continuum model. **Journal of Computation Chemistry**, v. 19, p. 404, 1998.

BAYM, G. **Lectures on quantum mechanics**. Massachusetts: W.A. Benjamin, 1969. 608 p.

BAYOT, D.; DEGAND, M.; TINANT, B.; DEVILLERS, M. Spectroscopic and structural characterizations of water-soluble peroxo complexes of niobium(V) with N-containing heterocyclic ligands. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 359, p. 1390-1394, 2006.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 250, p. 2610-2626, 2006.

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

BORDOLOI, A.; VINU, A.; HALLIGUDI, S. B. Oxyfunctionalisation of adamantane using inorganic–organic hybrid materials based on isopoly and heteropoly anions: kinetics and mechanistic studies. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 333, p. 143-152, 2007.

- BOZZI, A.; YURANOVA, T.; MIELCZARSKI, E.; BUFFAT, P. A.; LAIS, P.; KIWI, J. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of waste compared to Fenton homogeneous reactions. **Applied Catalysis B. Environmental**, Amsterdam, v. 3, n. 42, p. 289-303, May 2003.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, J. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p. 114-122, 2008.
- BRUNE, A. B.; MANGHAM, R. I.; PETUSKEY, W. T. Protonated niobate/titanate pyrochlores via lead-acid exchange in $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ and $Pb_2Nb_{1.33}Ti_{0.67}O_{6.67}$. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 43, p. 621, 2008.
- BULL, R. A.; ZEFF, J. D. Hydrogen peroxide in advanced oxidation process for treatment of industrial process and contaminated groundwater. In: ECKENFELDER, W. W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. A. **Chemical oxidation: technologies for the nineties**. Lancaster: Technomic, 1991. p. 26-36.
- CARAMORI, G. F. **Estudo computacional de [2.2] ciclofanos**. 2006. 169 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- CHIDAMBARA RAJ, C. B.; QUEN, H. L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 60, p. 5305-5311, 2005.
- CHUNG, K. T.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, Amsterdam, v. 277, p. 201-220, 1992.
- CONCHON, J. A. Tratamento de efluentes na indústria têxtil. **Base Têxtil**, v. 123, p. 1-5, 1999.
- CORNEL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide: structure properties, reactions occurrences and uses**. 2. ed. New York: Wiley, 1998. 664 p.
- COSTA, R. C. **Novos processos avançados de oxidação a base de óxido de ferro**. 2005. 155 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DALMÁZIO, I.; SANTOS, L. S.; LOPES, R. P.; EBERLIN, M. N.; AUGUSTI, R. Advanced oxidation of caffeine in water: on-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 39, p. 5982-5988, 2005.

DOMENECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CIENCIA Y TECNOLOGIA PARA EL DESARROLLO. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata, 2001. cap. 1, p. 3-25.

EIMER, G. A.; CHANQUIA, C. M.; SAPAG, K.; HERRERO, E. R. The role of different parameters of synthesis in the final structure of Ti-containing mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 116, p. 670-676, 2008.

ESPULGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, New York, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos biodimensionais, à base de Al³⁺ e M²⁺ (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 2001. 132 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTAZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 504, 2000.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY JUNIOR, J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; MENNUCCI, V.; COSSI, B.; SCALMANI, M.; REGA, G.; NAKATSUJI, N. G. A. H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI,

C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLER, J. A. **Gaussian 98**: revision A.9. Wallingford: Gaussian, 1998.

FUJII, S.; TSUEDA, C.; YAMABE, K.; NAKAJIMA, K.; SAKAI, H. Reaction of iron(III): polyaminocarboxylate complexes with hydrogen peroxide: correlation between ligand structure and reactivity. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 361, p. 1207-1211, 2008.

GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. An improved algorithm for reaction path following. **Journal of Chemical Physics**, Ithaca, v. 90, p. 2154, 1989.

GRAHAM, R. A.; SUTHERLIN, R. C. **Niobium and niobium alloys in corrosive applications**. 2008. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/author_index.html>. Acesso em: 10 jan. 2009.

HASSEMER, M. E. N.; SENZ, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil: processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 7, p. 30-36, 2002.

HAXHILLAZI, G.; HAEUSELER, H. Vibrational spectra of the peroxotantalates $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ and $\text{Cs}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ and the crystal structure of $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 177, p. 3045, 2004.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Journal Physical Review**, New York, v. 140, p. A1133, 1965.

KOHN, W.; HOHENBERG, P. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, New York, v. 136, p. B864, 1964.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

LEE, Y.; LAGO, R. M.; FIERRO, J. L. G.; GONZÁLEZ, J. Hydrogen peroxide decomposition over $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ or Nd and $\text{A} = \text{K}$ or Sr) perovskites. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 215, p. 245-256, 2001.

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal Physical Chemistry B**, Amsterdam, v. 110, p. 18088-18090, 2006.

LINO, M. A. **Nanoestruturas formadas por redes orgânicas covalentes**. 2007. 54 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. J. R. Photooxidation of CH_3Cl on TiO_2 (110)-A mechanism not involving H_2O . **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 99, p. 7626-7631, 1995.

MANDELLI, D. **Oxidação de hidrocarbonetos com peróxido de hidrogênio catalisada por rênio em fase homogênea e heterogênea**. 1999. 104 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MANIATAKOU, A.; MAKEDONAS, C.; MITSOPOULOU, C. A.; RAPTOPOULOU, C.; RIZOPOULOU, I.; TERZIS, A.; KARALIOTA, A. Synthesis, structural and DFT studies of a peroxo-niobate complex of the biological ligand 2-quinaldic acid. **Polyhedron**, New York, v. 27, p. 3398-3408, 2008.

MAURYA, M. R.; ARYA, A.; ADÃO, P.; PESSOA, J. C. Immobilisation of oxovanadium(IV), dioxomolybdenum(VI) and copper(II) complexes on polymers for the oxidation of styrene, cyclohexene and ethylbenzene. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 351, p. 239-252, 2008.

MCKEE, C. S. Titania: photocatalysis and SMSI. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 141, p. N5-N7, 1996.

MILAS, I.; NASCIMENTO, M. A.C. The dehydrogenation and cracking reactions of isobutane over the ZSM-5 zeolite. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 373, p. 379-384, 2003.

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

MORAIS, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. 1999. 141 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NEUBAUER-GUENTHER, P.; GIESEN, T. F.; SCHLEMMER, S.; YAMADA, K. M. T. High resolution infrared spectra of the linear carbon cluster C7: the ν_4 stretching fundamental band and associated hot bands. **Journal of Chemical Physical**, Ithaca, v. 127, p. 14313, 2007.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A. Review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Harzadous Materials**, v. 28, p. 33-50, 2003.

NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing Azo, Diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, London, v. 31, p. 435-442, 1996.

NIGAM, P.; MARCHANT, R. Selection of a substratum for composing biofilm system of a textile-effluent decolouring bacteria. **Biotechnology Letters**, Dordrecht, v. 17, p. 993-996, 1995.

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

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preperation, characterization, and application in heterogeneous catalysis: review. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, C. N.; YOSHIDA, M. I.; LAGO, R. M. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. **Carbon**, Elmsford, v. 42, p. 2279-2284, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, E. M. **Physical Review Letters**, New York, v. 77, p. 3865, 1996.

PETRE, A. L.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; GERVASINI, A.; AUROUX, A. Characterization and reactivity of group III oxides supported on niobium oxide. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, p. 377-386, 2003.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 82, p. 219-224, 2008.

RAMALHO, T. C.; TAFT, C. A. Thermal and solvent effects on the NMR and UV parameters of some bioreductive drugs. **Journal of Chemical Physics**, Ithaca, v. 123, p. 54319, 2005.

RAJ, N. K. K.; RAMASWAMY, A. V.; MANIKANDAN, P. Oxidation of norbornene over vanadium-substituted phosphomolybdic acid catalysts and spectroscopic investigations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 227, p. 37-45, 2005.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 58, p. 2658-2663, 2004.

SARRIA, V.; DERONT, M.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 40, n. 3, p. 231-236, Feb. 2003.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. F. R. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, Oxford, v. 60, p. 644-655, 2005.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio**. 2006. 100 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. 115 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity – IUPAC. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SINGH, U. C.; KOLLMAN, P. A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 5. p. 129, 1984.

SLOKAR, Y. M.; MAJCEN LE MARECHAL, A. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, London, v. 37, n. 4, p. 335-356, May 1998.

SPADARO, J. T.; GOLD, M. H.; RENGANATHAN, V. Degradation of Azo Dyes by the lignin-degrading fungus phanerochaete-chrysosporium. **Applied Environmental Microbiology**, Washington, v. 58, p. 2397-2401, 1992.

SUN, Q.; FU, Y.; YANG, H.; AUROUX, A.; SHEN, J. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: microcalorimetric and FT-IR studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 275, p. 183-193, 2007.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**. New York: Macmillan, 1982. 446 p.

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

WANG, P.; ZHANG, Y.; GLASER, R.; REED, A. E.; SCHLEYER, P. von R.; STREITWIESER, A. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 113, p. 55, 1991.

WIRTH, T.; FRAGALE, G.; SPICHTY, M. Mechanistic course of the asymmetric methoxyselenenylation reaction. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 120, p. 3376-3381, 1998.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 256, p. 225-233, 2006.

WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J. F.; YATES JUNIOR, J. T. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂ (110) single-crystal and powdered TiO₂ surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 99, p. 335-344, 1995.

ANEXOS

Artigo publicado: Revista Chemical Physics Letters



Available online at www.sciencedirect.com



Chemical Physics Letters 446 (2007) 133–137

CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS

www.elsevier.com/locate/cplett

Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations

Luiz C.A. Oliveira ^{a,*}, Teodorico C. Ramalho ^a, Maraísa Gonçalves ^a, Flávia Cereda ^a,
Kele T. Carvalho ^a, Marcelo S. Nazzarro ^b, Karim Sapag ^b

^a Universidade Federal de Lavras, Depto. Química, Caixa Postal, CEP 37200-000 Lavras-MG, Brazil

^b Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Depto. de Física, UNSL, 5700 San Luis, Argentina

Received 25 April 2007; in final form 7 August 2007

Available online 15 August 2007

Abstract

In this work, synthetic and natural niobium oxide (niobia), were used to promote the oxidation of methylene blue dye. The samples were characterized by XRD, XPS and FTIR measurements. The presence of reactive species on the surface of the samples strongly increases the oxidation rate of the methylene blue dye. The reaction mechanism was studied by ESI-MS analyses. Moreover, kinetic data and XPS spectroscopy suggest that the oxidation of the organic dye involves oxidizing species mainly generated after previous treatment with H₂O₂. The results also showed that the oxidation takes place by a homolytic mechanism via radical intermediates.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It has been reported that niobium is interesting and important for some catalytic reactions, and then the research and development of niobium compounds in catalytic applications have increased in recent years [1]. However, the use of pure niobium oxides as a catalyst for the oxidation of contaminants in aqueous medium is scarce in bibliography. It has been reported a study with niobium oxides as a catalyst for hydroxylation, but combined with an inorganic cation at high temperature [2]. In general, research focuses on the study of the catalytic performance of Nb₂O₅ impregnated with metal oxides [3]. The particular properties of the niobium, such as, redox properties, photosensitivity, acidity and catalytic behaviour [4], constitute the motivation to understand and use niobium for catalytic purposes.

In the present work it has been studied the reactivity of the species generated on the niobium oxide samples. Some

experiments have been carried out to study the effects of natural and synthetic Nb₂O₅ on the degradation of organic dye in the presence of hydrogen peroxide. The reaction mechanism of the heterogeneous dye/niobia/H₂O₂ system, has been studied on-line by ESI-MS and theoretical calculations.

2. Experimental

2.1. Materials and characterization

Three different materials has been used: (i) a natural niobia supplied by CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM niobia); (ii) a synthetic niobium oxide (synthetic niobia) and (iii) this same synthetic sample previously treated with H₂O₂ (synthetic niobia/H₂O₂). Synthetic niobia was prepared from NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)] (H₂O)_n and NaOH (50 mL, 1 mol L⁻¹) by co-precipitation followed by thermal treatment at 60 °C for 72 h [5].

XRD measurements of the samples have been carried out with a SIEMENS D-5000, powder diffractometer at 40–50 mA, equipped with a variable slit, a diffracted beam

* Corresponding author. Fax: +55 35 3829 1271.

E-mail addresses: luizoliveira@ufla.br (L.C.A. Oliveira), teo@ufla.br (T.C. Ramalho).

Catalytic behavior of niobia species on oxidation reactions: insights from experimental and theoretical models

Teodorico C. Ramalho · Luiz C. A. Oliveira · Kele T. G. Carvalho ·
Eugênio F. Souza · Elaine F. F. da Cunha · Marcelo Nazzaro

Received: 25 November 2007 / Accepted: 21 May 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract This paper describes the preparation and use of a new class of material based on synthetic Niobia as catalysts in oxidizing reactions of organic compounds in aqueous medium. The reaction chemicals were carried out in presence of hydrogen peroxide (H_2O_2). The material was characterized with X-ray diffraction, XPS, and UV-Vis measurements. The organic molecule methylene-blue was used in decomposition study as probe contaminant. The analysis using the ESI-MS technique showed complete oxidation observed through different intermediates. This suggests the use of Niobia species as efficient Fenton-like catalyst in degradation reactions. Theoretical quantum DFT calculations were carried out in order to understand the degradation mechanism.

Introduction

It has been reported that niobium is interesting and important for some catalytic reactions, and then the research and development of niobium compounds in catalytic applications have increased in recent years [1]. However, the use of pure niobium oxides as a catalyst for the oxidation of contaminants in aqueous medium is scarce in bibliography. It

has been reported a study with niobium oxides as a catalyst for hydroxylation, but combined with an inorganic cation at high temperature [2]. In general, research focuses on the study of the catalytic performance of Nb_2O_5 impregnated with metal oxides [3]. The particular properties of the niobium, such as, redox properties, photosensitivity, acidity, and catalytic behavior [4], constitute the motivation to understand and use niobium for catalytic purposes. Some important materials were been used as catalyst supports or promoters, but we are interesting in the utilization of Niobia. The natural abundance of niobium in the Earth crust is about 20 ppm in mass. Distributed by country, Brazil is the main niobium supplier, providing about 60% of the world production. Despite of the increasing interest on applications of niobium compounds in many technological fields, the niobium chemistry is not as deeply dominated for other more common industrial metals, as in heterogeneous catalysis [5]. Niobium-based materials are effective catalysts in numerous reactions, such as pollution control, selective oxidation, hydrogenation and dehydrogenation, dehydration and hydration, photochemistry, electrochemistry, and polymerization. A remarkable application of niobium-based compounds is on oxidation catalysis such as Fenton reaction. Fenton reaction involving hydrogen peroxide and ferrous catalyst is currently one of the most powerful oxidizing reactions available [6].

The main purpose of this paper was to prepare a new class of material based on a natural niobium oxide (niobia) to act as catalyst on the textile dye oxidation through a Fenton-like mechanism. In addition, some experiments have been carried out in order to study the effects of natural and synthetic Nb_2O_5 on the degradation of organic dye in the presence of hydrogen peroxide. The reaction mechanism of the heterogeneous dye/niobia/ H_2O_2 system has been studied on-line by ESI-MS and theoretical calculations.

T. C. Ramalho (✉) · L. C. A. Oliveira ·
K. T. G. Carvalho · E. F. Souza · E. F. F. da Cunha
Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras,
Caixa Postal, CEP 37200-000 Lavras, MG, Brazil
e-mail: teo@ufla.br

L. C. A. Oliveira
e-mail: luizoliveira@ufla.br

M. Nazzaro
Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos,
Departamento de Física, UNSL, 5700 San Luis, Argentina

Artigo aceito para publicação: Revista Molecular Physics

**The molecular basis for the behavior of Niobia species in oxidation reaction probed
by theoretical calculations and experimental techniques**

Teodorico C. Ramalho^{a**}, Luiz C. A. Oliveira^{a*}, Kele T. G. Carvalho^a, Eugênio F. Souza^a, Elaine
F. F. da Cunha^a and Marcelo Nazzaro^b.

^aUniversidade Federal de Lavras, Depto. Química, Caixa Postal, CEP 37200-000, fax number: +55
35 3829 1271, Lavras-MG, Brasil.

^bLaboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Depto de Física, UNSL, 5700 San
Luis, Argentina.

^{**}teo@ufla.br

^{*}luizoliveira@ufla.br

Abstract:

The present paper describes the preparation and use of a new class of materials based on synthetic niobia as catalysts in the oxidation of organic compounds in aqueous medium. The chemical reactions were carried out in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂). The material was characterized with X-ray diffraction, XPS and H₂-TPR (temperature-programmed reduction) measurements. The organic molecule methylene-blue was used in the decomposition study as a probe contaminant. The analysis using the ESI-MS technique showed complete oxidation observed through different intermediates. This suggests the use of niobia species as an efficient Fenton-like catalyst in degradation reactions. Theoretical quantum DFT calculations were carried out in order to understand the degradation mechanism.

Artigo aceito para publicação: Revista Química Nova (102/08)

**NIÓBIA SINTÉTICA MODIFICADA COMO CATALISADOR NA OXIDAÇÃO DE
CORANTE ORGÂNICO: UTILIZAÇÃO DE H₂O₂ E O₂ ATMOSFÉRICO COMO
OXIDANTES**

Kele T. G. Carvalho*, Adilson C. Silva, Luiz C. A. Oliveira, Maraisa Gonçalves, Zuy M.

Magriotis.

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras,
Minas Gerais, Brasil.

Abstract

In this work synthetic niobia was used to promote the oxidation of methylene blue dye in aqueous medium. The niobia was characterized by N₂ adsorption/desorption, XRD and TG measurements. The presence of reactive species on the niobia surface strongly increased the oxidation rate of the methylene blue dye. The reaction mechanism was studied by ESI-MS suggesting that the oxidation of the organic dye involve oxidizing species generated mainly after previous treatment with H₂O₂. It can be observed that the catalyst is a good material in the activation of gas (atmospheric oxygen) or liquid (hydrogen peroxide) oxidant agent with a total discoloration of the dye solution after only 1 h of reaction.

Keywords: niobia, ESI-MS, oxidation process.

*kele_quimica@yahoo.com.br

Artigo submetido: Revista Applied Catalysis. B, Environmental

**GENERATION OF HIGHLY OXIDIZING SURFACE SITES ON SYNTHETIC
NIOBIA: EMPIRICAL AND THEORETICAL EVIDENCES**

Luiz C. A. Oliveira^{a,1}, Teodorico C. Ramalho^{a,**}, Kele T. G. Carvalho^a, Andre E.
Nogueira^a, Adelir A. Saczk^a, Antonio S. Mangrich^b, Claudia E. R. Torres^c

^a*Department of Chemistry, Federal University of Lavras, Catxa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, Minas Gerais, Brazil.*

^b*Department of Chemistry, Federal University of Parana, CEP 81531990 Curitiba, Parana, Brazil.*

^c*Physics Department, National University of La Plata, La Plata - Bs.As, 1900, Argentina.*

Abstract

In this work, synthetic niobium oxide was synthesized and used to promote the oxidation of methylene blue dye after a surface modification with hydrogen peroxide for generation of highly active groups and also by incorporation of Molybdenum. The samples were characterized by EPR, XPS and FTIR measurements. The presence of radical species on the surface of the samples observed by EPR analyses and theoretical calculations strongly increases the oxidation rate of the methylene blue dye. The reaction mechanism was studied by ESI-MS analyses. Moreover, kinetic data and XPS spectroscopy suggest that the oxidation of the organic dye involves oxidizing species mainly generated after previous treatment with H₂O₂. The results also showed that the oxidation takes place by a homolytic mechanism via radical intermediates.

Keywords: Synthetic niobia, surface radical, ESR analyses, Theoretical calculations.

¹ Corresponding author: email: *luizoliveira@ufla.br; **teo@ufla.br
Phone: +55 35 3829 1626; Fax: +55 35 3829 1271. Webpage: www.gqa.dqi.ufla.br