



CARLOS CÂNDIDO DE REZENDE

**PREPARO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES
DE DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO_2) E DE
ÓXIDO DE NIÓBIO (V) (Nb_2O_5) MODIFICADOS
COM METAIS DE TRANSIÇÃO**

LAVRAS – MG

2016

CARLOS CÂNDIDO DE REZENDE

**PREPARO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE DIÓXIDO DE
ESTANHO (SnO₂) OU ÓXIDO DE NIÓBIO (V) (Nb₂O₅) MODIFICADOS
COM METAIS DE TRANSIÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Jonas Leal Neto

Coorientador

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS – MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Rezende, Carlos Cândido de.

Preparo e avaliação de catalisadores de dióxido de estanho (SnO_2) ou
óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) modificados com metais de transição /
Carlos Cândido de Rezende. 2016.

89 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras,
2016.

Orientador: Jonas Leal Neto
Bibliografia.

1. Fotocatalisador. 2. Corante orgânico. 3. Óxido metálico.
Universidade Federal de Lavras. II. Título

CARLOS CÂNDIDO DE REZENDE

**PREPARO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE DIÓXIDO DE
ESTANHO (SnO₂) OU ÓXIDO DE NIÓBIO (V) (Nb₂O₅) MODIFICADOS
COM METAIS DE TRANSIÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 15 de setembro de 2016.

Dr. Mario César Guerreiro	UFLA
Dr. Walclée Carvalho de Melo	UFLA
Dra. Maria Cristina Silva	UFMG
Dr. Tales Giuliano Vieira	UNILAVRAS

Dr. Jonas Leal Neto
Orientador

LAVRAS – MG

2016

RESUMO GERAL

As indústrias têxteis utilizam em seu processo industrial corantes orgânicos de difícil degradação e que são descartados em corpos de águas naturais diariamente. Uma vez no meio ambiente, os corantes apresentam efeitos tóxicos e/ou genotóxicos nos organismos. A produção total de corantes no mundo é estimada em 800.000 ton./ano e pelo menos 10-15% desses entram no meio ambiente por meio dos efluentes. Neste trabalho foram sintetizados materiais de dióxido de estanho (SnO_2), dióxido de estanho dopado com níquel (Ni-SnO_2) e com ródio (Rh-SnO_2) e óxido de nióbio (V) dopado com Rh ($\text{Rh-Nb}_2\text{O}_5$). Esses materiais foram preparados por meio do método de coprecipitação utilizando-se hidróxido de amônio ou hidróxido de sódio como agente de precipitação e ajuste de pH. Com base na reflectância difusa, os materiais dopados apresentaram uma coloração mais intensa do que os óxidos puros, indicando uma variação no valor do *band gap*. O dióxido de estanho foi dopado com 1,1% e 2,3% de Ni e 1% de Rh, 1% e 0,5% de Rh-Na-SnO₂, e o óxido de nióbio (Nb_2O_5) com 1,6%, 4% e 10% de Rh. A análise de difração de raios-X (DRX) dos óxidos de estanho permitiu a identificação da estrutura tetragonal do tipo cassiterita (SnO_2), confirmada a partir da ficha JCPDS 041-1445. Na dopagem do Nb_2O_5 houve a formação de óxido de sódio e nióbio ($\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, JCPDS 44-60). Pela equação de Scherrer, os diâmetros dos cristalitos estão na faixa de nanômetros. Para os materiais de dióxido de estanho a espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn indicou a alta valência do estanho (Sn^{+4}) e que os materiais com níquel possuem uma quebra na simetria ao redor do estanho, indicativo da existência de átomos de níquel dopando o material. Por meio da reflectância difusa observou-se que os valores de *band gap* estão diminuindo de acordo com o aumento da concentração do dopante. Com o objetivo de definir as condições de degradação da rodamina B foram realizados alguns testes, utilizando o dióxido de estanho (SnO_2), como: influência da quantidade de peróxido de hidrogênio, influência da concentração do corante e variação no pH da solução do corante. As melhores condições para realização dos testes catalíticos foram 0,01 mL de H_2O_2 50%, concentração do corante rodamina B de 10 ppm e pH igual a 6. Os testes revelaram que, para os materiais de dióxido de estanho e óxido de nióbio (V), ambos com maior porcentagem de dopante, a remoção de cor foi de aproximadamente 50%.

Palavras-chave: Fotocatalisador. Corante orgânico. Óxido metálico.

GENERAL ABSTRACT

Textile industry uses, in its manufacturing processes, organic dyes which are difficult to be degraded and are daily disposed in natural waters. Once in the environment, dyes may show toxic and/or genotoxic effects in organisms. The total production of dyes worldwide is estimated at 800,000 tons per year and at least 10-15% are discharged into environment by effluents. In this paper, it was synthesized materials based on tin dioxide (SnO_2), tin dioxide doped with nickel (Ni-SnO_2) and with rhodium (Rh-SnO_2), and niobium oxide (V) doped with Rh ($\text{Rh-Nb}_2\text{O}_5$). These materials were prepared through the coprecipitation method using ammonium hydroxide or sodium hydroxide as precipitation agent and pH adjustment. Based on diffuse reflectance, doped materials have presented more intense color than the pure oxides, indicating a change in the values of the band gap. Tin dioxide was doped with 1.1% and 2.3% of Ni and 1% of Rh, 1% and 0.5% of Rh-Na-SnO₂, and the niobium oxide (Nb_2O_5) with 1.6%, 4% and 10% of Rh. The analysis of X-ray diffraction (XRD) of the tin dioxides allowed the identification of the tetragonal structure of cassiterite type (SnO_2), confirmed through the JCPDS 041-1445 record. In the doping of Nb_2O_5 there was the formation of sodium oxide and niobium ($\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, JCPDS 44-60). By Sherrer equation, crystallites diameters are in the nanometer scale. For tin dioxide materials, the Mössbauer spectroscopy of ^{119}Sn indicated the high valency of tin (Sn^{+4}) and that materials with nickel presented a break of symmetry around the tin, indicating the existence of nickel atoms doping the material. Diffuse reflectance results allowed observing that the *band gap* values are decreased according to the increase of concentration of the doping. In order to define the conditions of Rhodamine B degradation, some tests were performed, using the tin dioxide (SnO_2), such as the influence of hydrogen peroxide amount, the influence of dye concentration and the pH variation of the colorant solution. The best conditions for performing the catalytic tests were 0.01 mL of H_2O_2 50%, concentration of Rhodamine B dye of 10 ppm and pH equal to 6. Tests revealed that for the materials of tin dioxide and niobium oxide (V), both with higher percentage of doping, the color removal was around 50%.

Keywords: Photocatalyst. Organic dye. Metal oxide.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplos de corantes azo.....	14
Figura 2 -	Mecanismo de fotoativação de um catalisador.....	15
Figura 3 -	Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.....	17
Figura 4 -	Mecanismo de degradação radicalar.....	19
Figura 5 -	Esquema representativo do sistema de equalização de pressão utilizado na decomposição do peróxido de hidrogênio.	31
Figura 6 -	Esquema simplificado do reator usado na oxidação do corante Rodamina B.	32
Figura 7 -	Difração de raios-X dos materiais de SnO ₂ ; 1,1%Ni- SnO ₂ ; e 2,3%Ni- SnO ₂	34
Figura 8 -	Região ampliada da Difração de raios-X dos materiais de SnO ₂ , 1,1%Ni-SnO ₂ e 2,3%Ni-SnO ₂	35
Figura 9a -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 0%Ni – SnO ₂	37
Figura 9b -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 1,1%Ni – SnO ₂	37
Figura 9c -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 2,3%Ni – SnO ₂	37
Figura 10 -	Curvas relativas aos parâmetros Mössbauer dos materiais sintetizados de dióxido de estanho (SnO ₂ ; 1,1% Ni – SnO ₂ ; 2,3%Ni – SnO ₂).	39
Figura 11 -	Reflectância difusa dos materiais de dióxidos de estanho (SnO ₂ ; 1,1mol%Ni-SnO ₂ ; 2,3mol%Ni- SnO ₂).	41
Figura 12 -	Representação da diminuição do <i>band gap</i> dos materiais de SnO ₂ dopados com Níquel.....	42
Figura 13 -	Resultados da fotocatalise de SnO ₂ para diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio 50% em 80 mL de rodamina B 10ppm e 20mg de catalisador (SnO ₂).	43
Figura 14 -	Resultados dos testes fotocatalíticos utilizando 20 mg de SnO ₂ ; 0,01 mL de H ₂ O ₂ (50%) em 80 mL de diferentes concentrações de rodamina B.....	45
Figura 15 -	Resultados fotocatalítico utilizando 20mg de SnO ₂ em 80 mL de solução de rodamina B 10 ppm utilizando 0,01mL de H ₂ O ₂ .(50%) nos pH 3,7,9.	46
Figura 16 -	Fórmula estrutural da rodamina B sendo atacada pelos radicais HO•.....	50
Figura 17 -	Descoloração de 80 mL de rodamina B 10 ppm utilizando 20 mg de materiais sintetizados de SnO ₂ (1,1%Ni-SnO ₂ ; 2,3%Ni-	

	SnO ₂) e 0,01mL de H ₂ O ₂ 50%.	51
Figura 18 -	Reutilização dos catalisadores de dióxido de estanho testados em 80 mL de rodamina B 10 ppm utilizando 20 mg de SnO ₂ e 0,1mL de H ₂ O ₂ 50%.....	53
Figura 19 -	Esquema representativo do sistema de equalização de pressão utilizado na evolução de oxigênio molecular.....	62
Figura 20 -	Esquema simplificado do reator usado na oxidação do corante Rodamina B.	63
Figura 21 -	Variação da cor dos materiais do SnO ₂ e dos materiais dopados com ródio e/ou sódio.	64
Figura 22 -	Resultados de DRX para os materiais de estanho modificado com ródio e sódio (SnO ₂ ; 0,5mol% Rh-SnO ₂ e 1mol% Rh-SnO ₂)	65
Figura 23a -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de SnO ₂	67
Figura 23b -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 1mol% Rh-SnO ₂	68
Figura 23c -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 0,5mol% Rh-SnO ₂	68
Figura 24 -	Testes de fotocatalise na degradação de 80 mL de rodamina B 10 ppm com 0,01 mL de H ₂ O ₂ 50%, e 20 mg de catalisador (1mol% Rh-SnO ₂ e 0,5mol% Rh-SnO ₂).	69
Figura 25 -	Esquema representativo do sistema de equalização de pressão utilizado na evolução de oxigênio molecular.....	78
Figura 26 -	Esquema simplificado do reator usado na oxidação do corante Rodamina B.	79
Figura 27 -	Variação da cor dos materiais sintetizados. a) Nb ₂ O ₅ , b) 1,6mol% Rh- Nb ₂ O ₅ , c) 4mol% Rh- Nb ₂ O ₅ e d) 10mol% Rh-Nb ₂ O ₅	80
Figura 28a -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 1,6mol% Rh-Nb ₂ O ₅	81
Figura 28b -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 4mol% Rh-Nb ₂ O ₅	82
Figura 28c -	Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 10mol% Rh-Nb ₂ O ₅	82
Figura 29 -	Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de 1,6mol% Rh-Nb ₂ O ₅ , 4mol% Rh-Nb ₂ O ₅ e 10mol% Rh-Nb ₂ O ₅	83
Figura 30 -	Gráfico da Redução à temperatura programada de 1,6mol% Rh-Nb ₂ O ₅ , 4mol% Rh-Nb ₂ O ₅ e 10mol% Rh-Nb ₂ O ₅	85
Figura 31 -	Atividade fotocatalítica utilizando 0,01 mL de H ₂ O ₂ e 20 mg de catalisador (Rh-Nb ₂ O ₅ , 1,6mol% Rh-Nb ₂ O ₅ , 4mol% Rh-Nb ₂ O ₅ e 10mol% Rh-Nb ₂ O ₅ .) e 80 mL de rodamina B 10 ppm.....	87

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1	11
	INTRODUÇÃO GERAL	11
1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1	Contaminação e problemas ambientais associados aos poluentes orgânicos. Indústria têxtil	14
2.2	Processos Oxidativos Avançados (POA)	15
2.3	Propriedades do Estanho e seus compostos.....	18
2.4	Características do óxido de nióbio (V) (Nb₂O₅)	18
2.5	Mecanismo de degradação da molécula modelo de corante orgânico – rodamina B	19
3	OBJETIVO.....	21
3.1	Objetivo geral.....	21
	REFERÊNCIAS.....	22
	CAPÍTULO 2 PREPARO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE MATERIAIS CONSTITUÍDOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂) MODIFICADOS COM NÍQUEL (Ni).....	25
1	INTRODUÇÃO.....	25
2	MATERIAIS E MÉTODOS	27
2.1	Sínteses dos materiais	27
2.1.1	Preparo do dióxido de estanho.....	27
2.1.2	Preparo do dióxido de estanho modificado com níquel.....	27
2.2	Caracterizações dos materiais	28
2.2.1	Análise Elementar - MEV-EDS	28
2.2.2	Difração de raios-X.....	28
2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
2.2.4	Espectroscopia Mössbauer de ¹¹⁹Sn.....	29
2.2.5	Análise por Espectroscopia de Reflectância Difusa dos Materiais Sintetizados.....	29
2.3	Definições dos Parâmetros dos Testes Catalíticos	30
2.4	Testes catalíticos.....	30
2.4.1	Evolução de oxigênio molecular	30
2.4.2	Reação de oxidação do corante Rodamina B	31
2.4.3	Reutilização dos catalisadores	32
3	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	33
3.1	Análise Elementar (EDS)	33
3.2	Difrações de raios-X	33
3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36

3.4	Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn	38
3.5	Análise por espectroscopia de reflectância difusa dos materiais sintetizados	40
4	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DOS TESTES CATALÍTICOS	43
4.1	Influência da concentração do peróxido de hidrogênio.....	43
4.2	Influências da concentração do corante orgânico.....	44
4.3	Influência do pH inicial da solução de corante	46
5	TESTES CATALÍTICOS.....	48
5.1	Evolução de O_2	48
5.2	Oxidação do corante Rodamina B.....	50
5.3	Reutilização dos catalisadores	52
6	CONCLUSÃO	54
	CAPÍTULO 3 PREPARO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE MATERIAIS CONSTITUÍDOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO_2) MODIFICADOS COM RÓDIO (Rh).....	58
1	INTRODUÇÃO.....	58
2.1	Caracterização do material.....	60
2.1.1	Análise Elementar.....	60
2.1.2	Difração de raios-X.....	60
2.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	61
2.2	Testes catalíticos.....	61
2.2.1	Evolução de oxigênio molecular	61
2.2.2	Reação de oxidação do corante Rodamina B	62
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.1	Caracterização dos materiais.....	64
3.1.1	Análise visual.....	64
3.1.2	Difração de raios x dos materiais sintetizados	64
3.1.3	Análise Elementar.....	66
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
3.2	Atividade Catalítica	69
3.2.1	Testes catalíticos para remoção de corante orgânico rodamina B 10 ppm.....	69
4	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS.....	72
	CAPÍTULO 4 AVALIAÇÃO DE MATERIAIS DE Nb_2O_5 DOPADO COM Rh COMO CATALISADOR PARA REMOÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO	73
1	INTRODUÇÃO.....	73
2	MATERIAIS E MÉTODOS	75
2.1	Síntese e caracterização.....	75

2.1.1	Preparo do óxido de nióbio (V) (Nb ₂ O ₅)	75
2.2	Caracterizações dos materiais	75
2.2.1	Análise Elementar - (EDS)	76
2.2.2	Difração de raios-X.....	76
2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
2.2.4	Análise de redução à temperatura programada	76
2.2.5	Determinação da área superficial e volume dos poros	77
2.3	Testes catalíticos.....	77
2.3.1	Evolução de oxigênio molecular	77
2.3.2	Reação de oxidação do corante Rodamina B	78
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
3.1	Caracterização dos materiais.....	80
3.1.1	Análise visual.....	80
3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	81
3.1.3	Difração de raios-X.....	83
3.1.4	Redução à temperatura programada (TPR)	84
3.1.5	Área superficial e volume dos poros.....	86
3.2	Testes Catalíticos.....	86
3.2.1	Teste fotocatalítico para degradação de 80 mL de rodamina B 10 ppm utilizando 0,01mL de H ₂ O ₂ (50%) e 20 mg de catalisador	86
4	CONCLUSÃO	88
	REFERÊNCIAS.....	89

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO

A escassez de recursos naturais em nosso planeta e a poluição causada pelas atividades econômicas são dois sérios problemas da sociedade moderna, que estão sendo agravados pelo uso indiscriminado, pela falta de consciência e pelos processos químicos poluidores. Por isso, energia eficiente e processos verdes são urgentes demandas para realizar produção química sustentável. (LONG, 2015) Um dos processos industriais poluidores atualmente são aqueles derivados das indústrias têxteis. Essa atividade econômica utiliza corantes, moléculas orgânicas, de difícil degradação. Entre esses corantes se encontra a rodamina B, um importante corante que apresenta alta resistência à fotodegradação oxidativa (YAN, 2012)

A produção total de corantes no mundo é estimada em 800.000 ton./ano e pelo menos 10-15% são descartados nos efluentes (REVANKAR; LELE, 2007). Efluentes contendo corantes têxteis são geralmente descartados em grande quantidade no mundo todo em corpos de águas naturais diariamente. Uma vez no meio ambiente, os corantes podem apresentar efeitos tóxicos e genotóxicos nos organismos (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Entre os métodos de tratamento de águas residuais encontram-se os tratamentos convencionais, a adsorção e os processos oxidativos avançados. Devido à composição química dos corantes, os processos químicos e biológicos tradicionais são ineficazes e a adsorção tem o inconveniente de não destruir a molécula problema. Esse processo atua com a transferência do poluente da água para uma lama, resultando na produção de um resíduo secundário (GAN; LI,

2013). Os processos oxidativos avançados têm atraído muita atenção por degradarem e compostos orgânicos, a partir da produção de radicais $\text{OH}\cdot$ altamente reativos e não seletivos (HASSAN; HAMEED, 2011). O potencial de oxidação do $\text{OH}\cdot$ é de 2,80 V, e esse potencial é suficiente para degradar substâncias orgânicas persistentes e não biodegradáveis que não são passíveis de tratamentos biológicos ou químicos tradicionais. Sendo menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V, como é representado no Quadro 1. Esse radical, se comparado com outras espécies, possui alto poder de oxidação, conforme pode ser visto no Quadro 1.

Quadro 1 - Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Domènech et al. (2001).

Entre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise aumenta a velocidade de uma fotorreação pela ação de um catalisador. Essa reação química é causada pela absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho por compostos (catalisadores) que possuam a capacidade de produzir radicais livres como o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), ou pela absorção de radiação por um semicondutor formando par elétron (e^-)/ buraco (h^+) em sua estrutura eletrônica.

Entre os processos oxidativos avançados, o processo fotocatalítico heterogêneo pode ser potencializado pela utilização de peróxido de hidrogênio ou adição de oxigênio molecular na solução. Além disso, esse método pode

mineralizar completamente ou parcialmente os poluentes orgânicos, gerando água e dióxido de carbono e radicais orgânicos.

Os catalisadores por serem heterogêneos podem ser separados após o tratamento das águas residuais para evitar a poluição com íon do metal secundário que é um dos inconvenientes dos processos Fenton homogêneos. (GAO, 2013). Uma classe de materiais que recebeu atenção especial em função da variedade de propriedades químicas e eletrônicas é a dos óxidos metálicos. Em aplicações químicas, os óxidos metálicos são usados como suporte para catalisadores metálicos podendo, frequentemente, exibir atividade catalítica.

Entre os óxidos metálicos, o dióxido de estanho (SnO_2) e o óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5) são alvos do interesse de vários pesquisadores. Esses óxidos apresentam características interessantes para serem utilizados em fotocatalise. O dióxido de estanho tem baixo custo, seu valor do *band gap* possibilita ser ativado pela luz solar ou uma lâmpada de baixa voltagem, boa estabilidade e apresenta facilidade de dopagem por métodos simples com metais de transição. Essas características o tornam interessante para serem utilizados em fotocatalise.

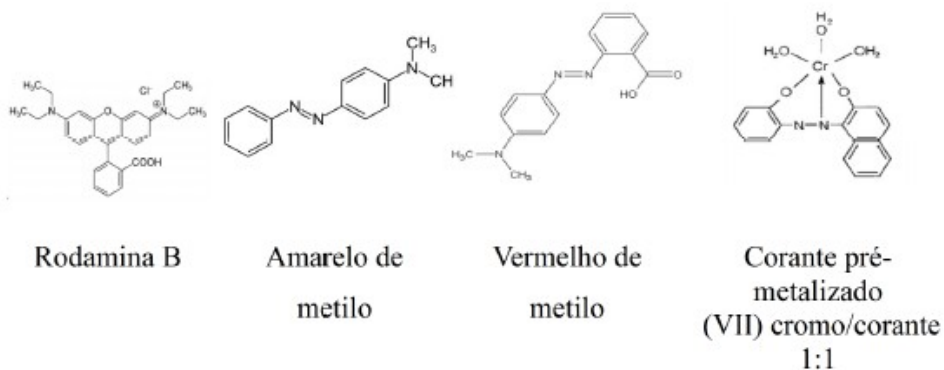
Óxido de nióbio hidratado é conhecido por demonstrar uma alta acidez, alta atividade catalítica, ser seletivo e pela estabilidade em diversas reações tais como esterificação, hidrólise, hidratação e desidratação (TANABE, 1993).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminação e problemas ambientais associados aos poluentes orgânicos. Indústria têxtil

A indústria têxtil utiliza vários processos úmidos que produzem grandes quantidades de águas residuais, altamente coloridas, contendo corantes azo, que é a maior e mais comum classe de corantes sintéticos utilizado pela indústria. (IMRAN et al., 2015). Esses corantes possuem um grupo $R-N=N-R'$ em que R e R' podem ser tanto uma arila ou alquila, Figura 1. Muitos dos derivados mais estáveis contêm duas ou mais arilas devido ao deslocamento de elétrons. É por causa desse deslocamento que muitos azo compostos possuem sua coloração típica, sendo, então, usados como tinturas e corantes (no caso, chamados corantes azoicos).

Figura 1 - Exemplos de corantes azo.



A produção total de corantes no mundo é estimada em 800.000 ton./ano (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013). Durante o processo de tingimento, aproximadamente 15-50% da concentração original dos corantes azo não se liga ao tecido e é liberado para águas residuais (IMRAN et al., 2015)

Neill et al. (1999) relataram, que a concentração dos corantes nas águas residuais têxtil pode variar de 10 a 250 mg L⁻¹, enquanto Imran et al. (2015), relatou que as concentrações podem chegar a 1500 mg L⁻¹.

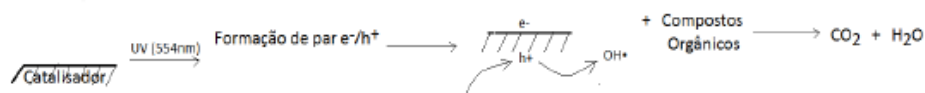
Os corantes lançados em águas residuais dão uma cor indesejável a água, provocando uma redução da penetração da luz solar e afetando a atividade fotossintética dos organismos aquáticos, podendo causar câncer e mutações genéticas, além de serem resistentes a tratamentos físicos, químicos e biológicos convencionais (CHUNG; CERNIGLIA, 1992).

Do ponto de vista ambiental, a remoção/oxidação de corantes sintéticos é de grande preocupação. Entre os vários métodos químicos e físicos, o processo de mineralização através dos processos oxidativos avançados (fotocatálise) é uma técnica eficaz que tem sido empregada com sucesso para remoção de cor de águas residuais.

2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Entre as reações conhecidas de melhor efeito na decomposição dos compostos orgânicos de difícil degradação, encontram-se as reações de oxidação. Quando essas reações são completas, todos os compostos orgânicos são oxidados a CO₂, H₂O e sais inorgânicos. Uma reação de oxidação com grande eficiência, capaz de oxidar todos os compostos orgânicos, sem ser seletiva é com a presença de OH•. Esses radicais (HO•) reagem com os compostos orgânicos destruindo suas ligações químicas.

Figura 2 - Mecanismo de fotoativação de um catalisador



Fonte: Nogueira, Ramalho e Oliveira (2011).

A formação de radicais $\text{OH}\cdot$ se dá pela ativação da luz solar ou por uma fonte externa de radiação (fotocatálise). Nesse processo o catalisador é ativado excitando os elétrons da banda de valência.

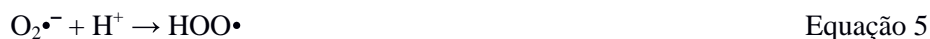
No processo fotocatalítico (Figura 3) os semicondutores são ativados por luz solar ou artificial. A absorção de fótons com energia igual ou superior a energia do *band gap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna na banda de valência (Equação 1). As lacunas apresentam potencial de redução grande para oxidar as moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do catalisador e forma radicais $\text{HO}\cdot$ que são altamente oxidantes. (Equação 2).



Na banda de valência, a água adsorvida ou íons OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor fornece elétrons para as regiões com falta de elétrons (vacâncias) formando radicais $\text{OH}\cdot$ (Equação 3).



Na banda de condução ocorrem reações de redução, onde as moléculas presentes (Exemplo: O_2) recebem os elétrons para formar espécies radiculares (EQUAÇÕES 4 e 5).

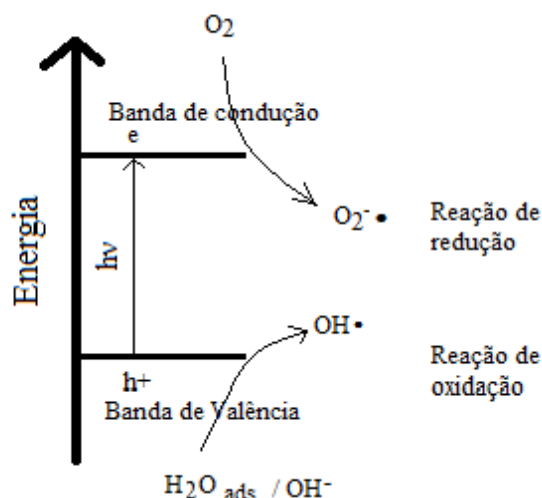


A possibilidade de utilização de um determinado semiconductor em processos fotocatalíticos está relacionada também ao tempo de vida das cargas foto geradas. A rápida recombinação possui efeito deletério, uma vez que impede que essas cargas atinjam a superfície do sólido e promovam as reações de oxirredução necessárias (MOURÃO; AVANSI; RIBEIRO, 2012).

Na presença de peróxido de hidrogênio os elétrons da banda de condução podem gerar radicais HO• de acordo com as EQUAÇÕES 6.



Figura 3 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semiconductor.



Fonte: Adaptado de Nogueira e Jardim (1998).

No processo fotocatalítico, o estanho fornece dois elétrons para a banda de condução, quando ativados pela luz, transformando o Sn^{+2} a Sn^{+4} . Os dois elétrons podem ser ativados naturalmente (luz solar) ou pela presença de luz ultravioleta. Aliados aos semicondutores, os catalisadores heterogêneos possibilitam um tratamento viável para degradar moléculas orgânicas.

Muitas pesquisas são realizadas com óxidos metálicos como catalisadores por serem semicondutores e apresentarem valor de *band gap* ideal para aplicações em fotocatalise.

2.3 Propriedades do Estanho e seus compostos

O estanho pertence à família 14 da tabela periódica, seu número atômico é 50 e sua massa atômica de 118,70 u. Um metal prateado, maleável, sólido nas condições ambientais, oxida facilmente com o ar. É usado para produzir diversas ligas metálicas, utilizado para recobrir outros metais para protegê-los da corrosão. O estanho é obtido principalmente do mineral cassiterita, em que se apresenta como um óxido (SnO_2). O estanho apresenta os estados de oxidação +4, +2 e -4.

Rangel, Santos e Longo (2011), sintetizaram dióxido de estanho puro e dióxido de estanho dopado com níquel através do método polimérico e determinaram que a área superficial dos materiais aumentou de $19,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $50,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ quando dopado com 5% de níquel.

Bendjedidi et al. (2015), demonstraram que o dióxido de estanho é amorfo à baixa temperatura e quando submetido à temperatura acima de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ revela picos de difração próximos a 25, 32, 38, 42, 65° .

Maciel et al. (2003), observaram através de análises de micrografias eletrônicas de varredura que os materiais de dióxidos de estanho, revelaram partículas nas formas de aglomerados.

2.4 Características do óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5)

Guarino et al. (2014) observaram que o Nb_2O_5 possuía uma área superficial de $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto que dopados com metais a área superficial era diminuída.

O perfil de redução à temperatura programada do óxido de nióbio (V), conforme estudado por Guarino et al. (2014), apresenta um pico de redução do óxido de nióbio (V) correspondendo à redução de carga do nióbio de Nb^{+5} para Nb^{+4} com início em cerca de 850 °C, com máximo em 952 °C, relacionado à redução superficial do material.

A difração de raios-X do óxido de nióbio (V), estudado por Guarino e colaboradores, o material quando não submetido a tratado térmico, não foram observadas fases cristalinas, sendo observada somente a formação de um halo amorfo. Por outro lado, quando o material era submetido à temperatura de 550 °C o sólido adquiriu cristalinidade e apresentou difrações características e bem definidas em $2\theta = 22,50, 28,40, 36,60, 460, 55,30$, relacionada à fase ortorrômbica em concordância com trabalhos anteriores (CHARY; SRIKANTH; RAO, 2009; HE; LI; FAN, 2013).

2.5 Mecanismo de degradação da molécula modelo de corante orgânico – rodamina B

A molécula modelo proposta, rodamina b, possui em sua estrutura anéis aromáticos e ligações π que podem reagir com os radicais hidroxila através da adição eletrofílica, resultando na formação de radicais orgânicos, como demonstrado na Figura 4 a seguir:



Fonte: Rezende et al. (2012).

Os radicais OH. atacam uma ligação π fazendo com que os elétrons da ligação se desloquem para um dos carbonos da ligação e o radical estabelece uma ligação com o outro carbono da ligação, posteriormente, um outro radical ataca o carbono com um elétron em excesso formando uma nova ligação.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

No presente trabalho o objetivo foi estudar as propriedades dos materiais constituídos de dióxido de estanho e óxido de nióbio (V) modificados com metais de transição (Ni, Rh) em reações de oxidação, utilizando a oxidação de corantes orgânico modelo, rodamina B.

REFERÊNCIAS

BENDJEDIDI, H. et al. Properties of n-type SnO₂ semiconductor prepared by spray ultrasonic technique for photovoltaic applications. **Journal of Semiconductors**, Beijing, v. 36, n. 12, p. 123001-123004, 2015.

CHARY, K. V. R.; SRIKANTH, C. S.; RAO, V. V. Characterization and reactivity of Nb₂O₅ supported Ru catalysts. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 10, p. 459-463, 2009.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLEZA, M. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea**. La Plata: CYTED, 2001. Cap. 1.

GAN, P. P.; LI, S. F. Y. Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 229, p. 351–363, 2013.

GAO, Y. Visible light assisted Fenton-like degradation of rhodamine B and 4-nitrophenol solutions with a stable poly-hydroxyl-iron/sepiolite catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 217, p. 221–230, 2013.

GUARINO, M. E. Avaliação da eficiência de catalisadores à base de cobre, ferro, níquel e cobalto, suportados em óxido de nióbio, na redução do óxido nítrico por monóxido de carbono. **Exatas Online**, Jequié, v. 5, p. 13–28, 2014.

HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of reactive blue 4. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 171, n. 3, p. 912–918, 2011.

HE, J.; LI, Q. J.; FAN, Y. N Dispersion states and acid properties of SiO₂-supported Nb₂O₅. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 202, p. 121-127, 2013.

IMRAN, M. et al. The stability of textile azo dyes in soil and their impact on microbial phospholipid fatty acid profiles. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 120, p. 163–166, 2015.

LONG, Z. Aerobic oxidation of benzene to phenol over polyoxometalate-paired PdII-coordinated hybrid: reductant-free heterogeneous catalysis. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 59, p. 1–4, 2015.

MACIEL, A. P. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x (Nanostructured tin dioxide as a NO_x gas sensor). **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, p. 163–167, 2003.

MOURÃO, H. A. J. L.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C. Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO₂:SnO₂ heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 135, p. 524-532, 2012.

NEILL, C. O. Anaerobic and aerobic treatment of a simulated textile effluent. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. Berlin, v. 999, p. 993–999, 1999.

NOGUEIRA, A. E.; RAMALHO, T. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Photocatalytic degradation of organic compound in water using Synthetic Niobia: experimental and theoretical studies. **Topics in Catalysis**, Cham, v. 54, n. 1/4, p. 270–276, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS**, Ribeirão Preto, v. 29, n. 5, p. 98-105, 2013.

RANGEL, J. H. G.; SANTOS, H. C. C.; LONGO, M. M. O. E. Synthesis and structural characterization of SnO₂ doped with Ni. **Holos**, Ribeirão Preto, v. 4, p. 112–127, 2011.

REVANKAR, M. S.; LELE, S. S. Synthetic dye decolorization by *Ganoderma* sp., WR-1. **Bioresourse Technology**, Amsterdam, v. 98, p. 775-780, 2007.

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

TANABE, K. Preparation of highly acidic hydrated niobium oxide **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 16, p. 291-295, 1993.

YAN, J. Efficient degradation of organic pollutants with ferrous hydroxide colloids as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 87, n. 2, p. 111–117, 2012.

CAPÍTULO 2

PREPARO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE MATERIAIS CONSTITUÍDOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO₂) MODIFICADOS COM NÍQUEL (Ni)

1 INTRODUÇÃO

Entre os óxidos metálicos, SnO₂ alcançou uma atenção especial por causa de sua transparência óptica, *band-gap* (3,6 eV a 300 K), notável estabilidade química e térmica. O SnO₂ tem uma ampla gama de aplicações em sensores de gás, dispositivos optoeletrônicos, células solares com base de corantes, *display* de cristais líquidos transistores, baterias de lítio secundárias e catalisadores (JIANG et al., 2015; SUBRAMANYAM, 2014). A atividade fotocatalítica do SnO₂ tem atraído grande interesse para aplicação na degradação de corantes como poluentes ambientais. Tipicamente, a degradação de corantes orgânicos, tais como azul de metileno e rodamina B, em suspensão aquosa são usadas como reações-modelo para avaliar a atividade fotocatalítica. Embora tenha havido muitos artigos sobre SnO₂ como um componente de catalisadores, tais como ZnO/SnO₂ (ZHANG et al., 2010) há poucos artigos demonstrando uma melhora na atividade fotocatalítica de SnO₂ dopado (MAZLOOM; GHODSI; GOLMOJDEH, 2015).

Numerosas investigações experimentais foram realizadas em SnO₂ dopados com metais de transição, tais como Co, Mn, Fe, Ni e Cr. Entre esses, Ni é de interesse especial devido à sua capacidade de inibição de crescimento dos grãos no interior da matriz de SnO₂ (JAIN et al., 2007). Chang et al. (2015), testaram a influência do níquel utilizando fotocatalisadores de ZnS para a produção de H₂ e concluíram que os materiais podem ser melhorados através da

dopagem com Ni por meio da relação entre sua absorção e as propriedades cristalinas (CHANG et al., 2015).

Tendo em vista a necessidade de desenvolver catalisadores que possam ser utilizados de forma eficaz no tratamento de águas residuais utilizando a fotocatalise, no presente trabalho os objetivos foram o preparo de materiais constituídos de dióxido de estanho e dióxido de estanho modificado com níquel, SnO_2 , X% Ni- SnO_2 , (X=1,1 e 2,3) por meio do método de coprecipitação, a caracterização desses materiais e os testes fotocatalíticos na decomposição de corantes orgânicos, utilizando a moléculas modelo (rodamina B).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Sínteses dos materiais

As sínteses dos dióxidos de estanho foram realizadas via coprecipitação. Esse método de síntese foi escolhido pela facilidade de síntese dos óxidos.

2.1.1 Preparo do dióxido de estanho

Foram preparados 100 mL de solução aquosa $0,177 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec). A esta solução, sob agitação e a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, foram adicionados lentamente 50 mL de NH_4OH 1 mol L^{-1} , e acertou-se o pH em 7 com NH_4OH 5 mol L^{-1} . O precipitado foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas e tratado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de oxigênio. Posteriormente, o material foi triturado em um equipamento Moinho de Bola com Câmara Fechada da marca Marconi, MA350, (Laboratório de catálise Ambiental da UFLA) e guardado em um frasco.

2.1.2 Preparo do dióxido de estanho modificado com níquel

Foram preparados 80 mL de solução aquosa $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e 20 mL de solução aquosa $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-deHaen) para preparar 1,6 mol% Ni-SnO₂, e $0,066 \text{ mol L}^{-1}$ para preparar 5,5 mol% Ni-SnO₂. O agente precipitante escolhido, pelo método de coprecipitação, foi o NH_4OH (1 mol L^{-1}) (Merck) até pH=7. O precipitado foi seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas e tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio, a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Posteriormente, a granulometria foi reduzida através de um moinho de bolas MA350 Moinho de Bola com Câmara Fechada da marca Marconi e guardado em um frasco.

2.2 Caracterizações dos materiais

Os materiais foram caracterizados por Análise elementar – MEV-EDS, Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn e Análise por Espectroscopia de Reflectância Difusa dos Materiais Sintetizados.

2.2.1 Análise Elementar - MEV-EDS

A análise elementar dos materiais foi realizada utilizando o equipamento EDS/INCA 350 por energia dispersiva de raio-X. (Laboratório de micropatologia da Universidade Federal de Lavras).

2.2.2 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500 PC, utilizando uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada com 2θ variando de 15° a 85° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição 2 s. Laboratório de Química da Universidade Federal de São Carlos.

Para verificar o diâmetro dos cristalitos, foram analisados os difratogramas de raios-X dos dióxidos de estanho utilizando-se a equação de Scherrer, onde L é a largura a meia altura do maior pico, K é uma constante, aproximadamente igual a 0,9 que depende da forma dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação do feixe incidente $1,54056 \text{ \AA}$ e θ é o ângulo de Bragg referente ao maior pico. E nos difratogramas apresentados $2\theta = 30^\circ$.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta}$$

Equação 01

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas a partir do equipamento Leo Evo 40 XVP microscopia eletrônica. (Laboratório de Micropatologia da UFLA).

2.2.4 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

As amostras foram submetidas à espectroscopia Mössbauer, utilizando-se um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250, fonte de BaSnO_3 . Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente (25°C). As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - (CDTN) da UFMG.

2.2.5 Análise por Espectroscopia de Reflectância Difusa dos Materiais Sintetizados

A reflectância difusa é uma técnica que permite calcular a energia do *band gap* para materiais semicondutores. A equação utilizada para calcular o valor da energia foi: $\alpha h = A(h-E_g)^n [F(R)h]^{1/n}$ para o cálculo foi utilizado $n=1/2$, transições permitidas diretas. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

2.3 Definições dos Parâmetros dos Testes Catalíticos

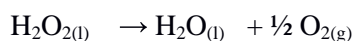
Com o objetivo de definir quais as melhores condições para a realização dos testes catalíticos, foi utilizado o SnO₂ como referência e as etapas foram: 1) Variação da concentração do corante orgânico (3, 5, 10 e 20 ppm); 2) Variação da quantidade do peróxido de hidrogênio (0,1; 0,01; 0,05 e 0,001 mL – 50%); e 3) Variação do valor inicial do pH da solução de corante (3, 7 e 9). As reações foram monitoradas com medições no UV-vis. Todas as reações foram realizadas sobre agitação magnética em temperatura controlada com banho mantido a 25±1°C. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se uma lâmpada ultravioleta germicida de 15 W. (Philips).

2.4 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados a Evolução de oxigênio molecular, Reação de oxidação do corante Rodamina B e Reutilização dos catalisadores.

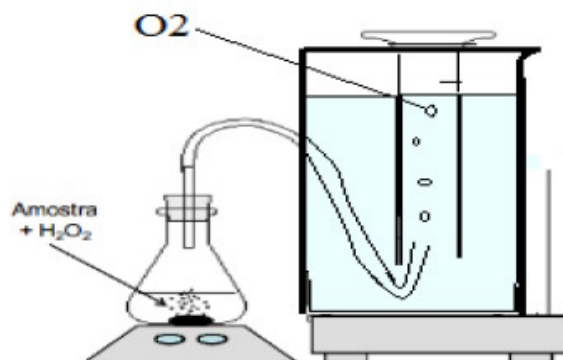
2.4.1 Evolução de oxigênio molecular

O teste de evolução de O₂ foi realizado em duas etapas. A primeira realizada na presença de água utilizou 5 mL de água destilada, 2 mL de peróxido de hidrogênio (50% m/v) e 30 mg de catalisador. A segunda etapa ocorreu na presença de corante orgânico, utilizando-se 5 mL de rodamina B, 2 mL de peróxido de hidrogênio e 30 mg de catalisador. (Figura 9). A decomposição do peróxido de hidrogênio foi monitorada à temperatura ambiente e pressão atmosférica, pela medida volumétrica da quantidade de gás O₂ formado de acordo com a equação 02.



Equação 02

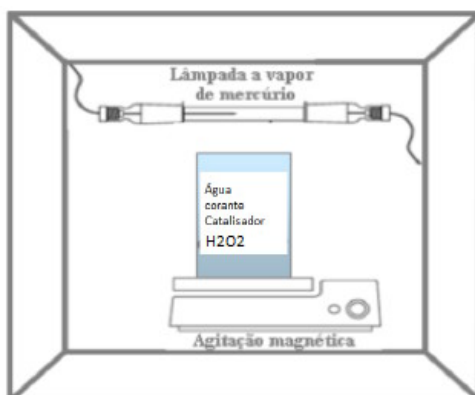
Figura 5 - Esquema representativo do sistema de equalização de pressão utilizado na decomposição do peróxido de hidrogênio.



2.4.2 Reação de oxidação do corante Rodamina B

A oxidação da rodamina B (80 mL, 10 ppm) com H_2O_2 (0,01mL, 50%) em $\text{pH} = 6$ (pH natural da solução de rodamina B com H_2O_2) foi realizada usando 20 mg de catalisador (SnO_2 ; 1,1%Ni- SnO_2 e 2,3% Ni- SnO_2). A cada 30 minutos de reação, uma amostra era retirada, centrifugado por 15 minutos e monitoradas com medições no UV vis, até 2 horas de reação. Todas as reações foram realizadas sob agitação magnética em temperatura controlada com banho mantido a 25 ± 1 °C. No fotorreator (Figura 6) utilizou-se uma lâmpada de ultravioleta de 15 W. (Philips).

Figura 6 - Esquema simplificado do reator usado na oxidação do corante Rodamina B.



A eficiência da oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu – UV – 1880S), no comprimento de onda de 554 nm, característico do corante rodamina B.

2.4.3 Reutilização dos catalisadores

Sucessivos ciclos de oxidação da rodamina B 10 ppm foram estudados com dióxido de estanho e dopados com níquel. A cada 2h de reação, os catalisadores foram lavados e secos em estufa para um novo ciclo de reações.

3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

3.1 Análise Elementar (EDS)

As quantidades de níquel incorporadas nos materiais foram analisadas por análise elementar (EDS), sendo respectivamente 0% de Níquel (SnO_2), 1,6 mol% de níquel (1,1% Ni- SnO_2) e 5,5 mol% de níquel (2,3% Ni- SnO_2); conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da análise elementar correspondentes ao percentual de Ni.

Quantidade teórica / %	0	1,6	5,5
Quantidade incorporada / %	0	1,1	2,3

Observa-se que a quantidade incorporada foi menor do que a quantidade teórica calculada. Isso pode ser justificado pelo processo de síntese dos óxidos. A coprecipitação do óxido e do dopante pode não ocorrer 100% devido à variação de temperatura, velocidade de precipitação, impureza dos materiais de partida ou variações de erros nas análises da microscopia eletrônica de varredura acoplada com energia dispersiva de raios X.

3.2 Difrações de raios-X

A caracterização da estrutura dos nanomateriais de Ni- SnO_2 foi investigada por meio de DRX e o resultado corresponde à estrutura tetragonal do tipo cassiterita (SnO_2), confirmada a partir da ficha JCPDS 041-1445, conforme demonstrado na Figura 5. Nenhum tipo característico de impureza foi observado com a difração das amostras, indicando que não houve formação de fase segregada de Ni. Todos os materiais apresentaram difratogramas semelhantes.

De acordo com Phan et al. (2010), baixas concentrações de dopante não causam uma mudança notável em picos de DRX. Apenas altas concentrações de dopante podem causar mudança. Por isso a não alteração nas regiões dos picos pode ser atribuída a substituição isomórfica do Sn^{+4} por Ni^{+2} .

Os espectros de DRX revelam uma alteração na intensidade dos picos de 2,3%Ni-SnO₂ em relação com o SnO₂, e uma diferença na largura se comparado o SnO₂ com o 1,1%Ni-SnO₂ (Figura 7). As diferenças nas intensidades dos picos podem ser atribuídas à distorção/estresse introduzido na estrutura devido à presença de íons Ni^{+2} nos locais de substituição.

Figura 7 - Difração de raios-X dos materiais de SnO₂; 1,1%Ni- SnO₂; e 2,3%Ni-SnO₂

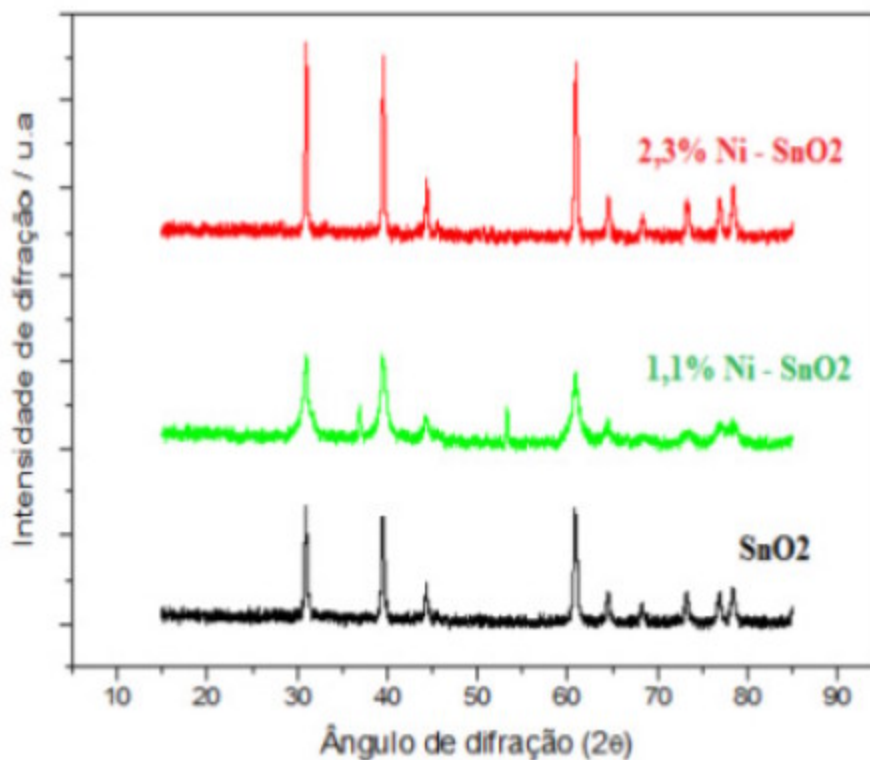
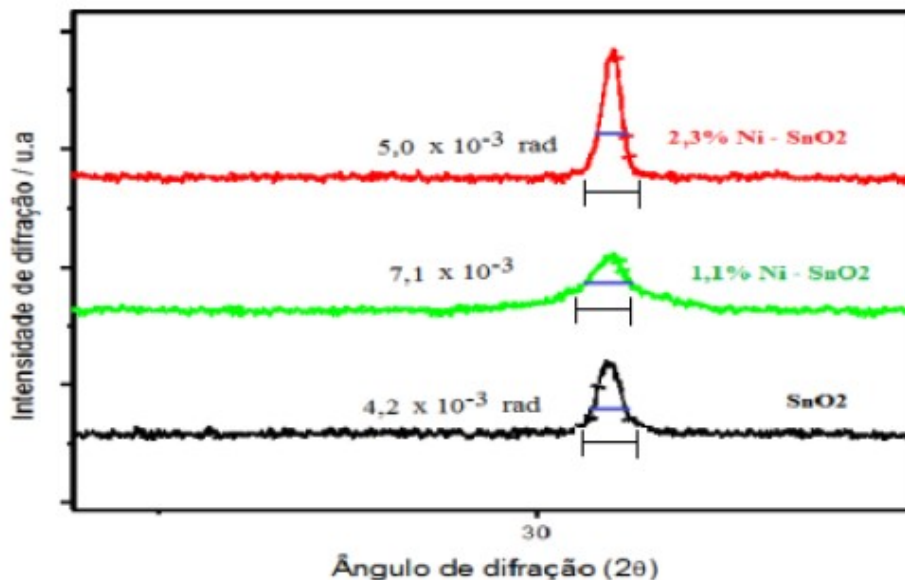


Figura 8 - Região ampliada da Difração de raios-X dos materiais de SnO₂, 1,1%Ni-SnO₂ e 2,3%Ni-SnO₂.



A mudança da posição dos picos das difrações de raios-X pode ser causada pela substituição de um átomo da rede cristalina por outro com diferente raio atômico (PHAN, 2010). Uma pequena diferença nos parâmetros de rede mostraria que uma parte do dopante (Ni) localizada em locais internos, atuaria como defeitos e contribuiria para o alargamento dos picos de DRX. A modificação na estrutura do material alteraria as propriedades texturais e contribuiria para a elevação da área superficial, que é uma característica importante para a aplicação em catálise, e a porosidade do material, que aplicado em processos fotocatalíticos é importante, uma vez que, caso o substrato a ser degradado apresente um tamanho de molécula maior do que o diâmetro dos poros, essa área interna não poderá ser acessada por este e, portanto, poderá se tornar inativa (OLIVEIRA et al., 2014). A amostra de SnO₂ dopado com 1,1% de Ni possui a largura um pouco maior do que aquela com dióxido de estanho ($5,0 \times 10^{-3}$ para $7,1 \times 10^{-3}$ rad), o que corrobora com a teoria de inserção de defeitos. (Figura 8)

Os resultados dos cálculos estão demonstrados na Tabela 2. Os raios iônicos do níquel variam de acordo com sua valência. Os resultados demonstraram que a presença de Ni poderia inibir o crescimento das nanopartículas. Esses resultados estão de acordo com a literatura. (SHAMSIKHADEH et al., 2014).

Tabela 2 - Variação do diâmetro dos cristais em função da porcentagem de SnO₂ dopado com Ni.

Materiais	SnO₂	1,1%Ni – SnO₂	2,3% Ni–SnO₂
Largura a meia altura (rad)	5,0 x 10 ⁻³	7,1 x 10 ⁻³	4,2 x 10 ⁻³
Ângulo (°)	15,47	15,48	15,49
Diâmetro (Å°)	289,3	203,7	345,2
Diâmetro (nm)	29	20	35

Segundo Mounkachi (2014) materiais formados por SnO₂ possuem diâmetro médio de 30 nm.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

De acordo com a Figura 9 as micrografias demonstram que as partículas estão na forma de aglomerados cristalinos. As micrografias demonstram uma típica morfologia de SnO₂ (RAJESH, 2014).

Figura 9a - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 0%Ni – SnO₂.

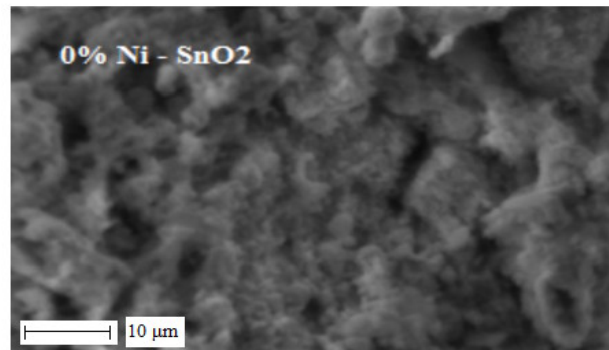


Figura 9b - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 1,1%Ni – SnO₂.

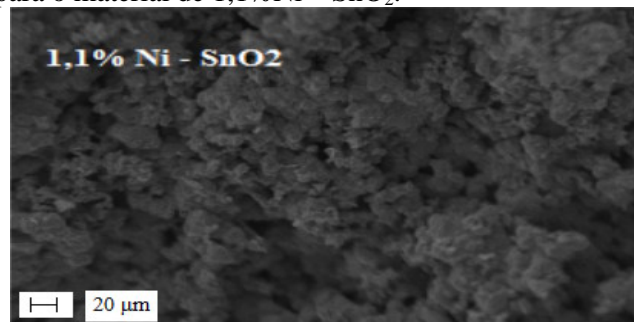
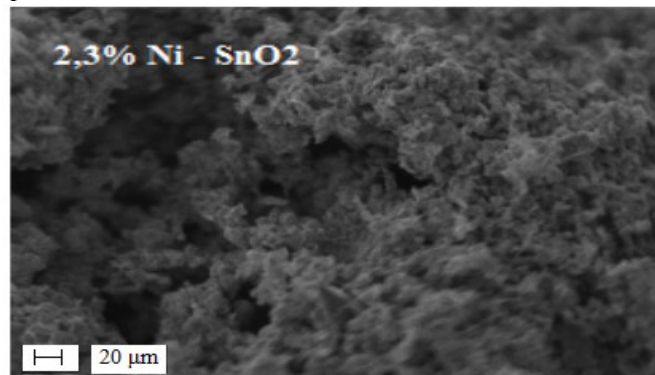


Figura 9c - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 2,3%Ni – SnO₂.



3.4 Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn

A Tabela 3 e Figura 10 demonstram os parâmetros Mössbauer para os materiais de X%-Ni-SnO₂, os desvios isoméricos e os valores de quadrupolos. As amostras apresentaram quatro fazes de estanho (Sn⁺⁴). Isso está em acordo com o DRX, demonstrando que o estanho forma óxido do tipo SnO₂ (Sn⁺⁴).

O desvio isomérico (δ) próximo de zero indica a alta valência do óxido, que é Sn⁺⁴ e o aumento no valor do deslocamento quadrupolar (Δ) indica baixa simetria na distribuição eletrônica ao redor dos núcleos de estanho (COELHO et al., 2014). Os dados de Mössbauer de ^{119}Sn corroboram com resultados de DRX, sugerindo uma formação semelhante à de cassiterita. Os resultados do Mössbauer para dióxido de estanho apresentaram-se em 4 sítios com aproximadamente 43, 32, 18 e 7% de área.

O desvio isomérico para quase todos os materiais estão na faixa de 0,03 a 0,15 sugerindo uma alta valência para o dióxido de estanho (Sn⁺⁴). O deslocamento quadrupolar diferente de zero indica a quebra de simetria no centro do estanho, possibilitando a existência de átomos de níquel dopando o material, de acordo com o deslocamento quadrupolar observado para os materiais comparados com o dióxido de estanho (COELHO, 2010; NGUYEN-PHAN, 2014).

Figura 10 - Curvas relativas aos parâmetros Mössbauer dos materiais sintetizados de dióxido de estanho (SnO_2 ; 1,1% Ni - SnO_2 ; 2,3%Ni - SnO_2).

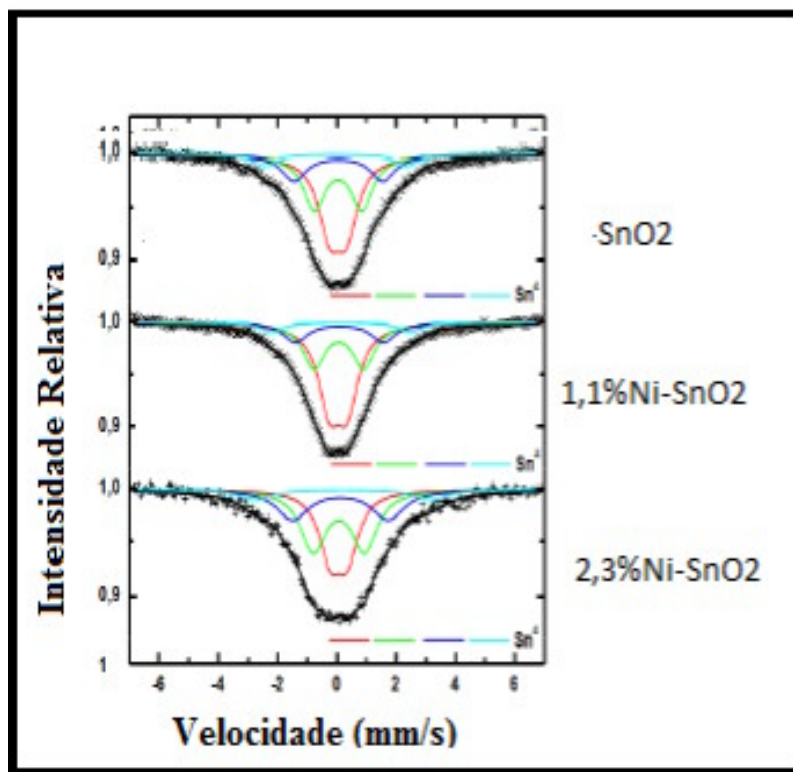


Tabela 3 Parâmetros Mössbauer para os materiais sintetizados.

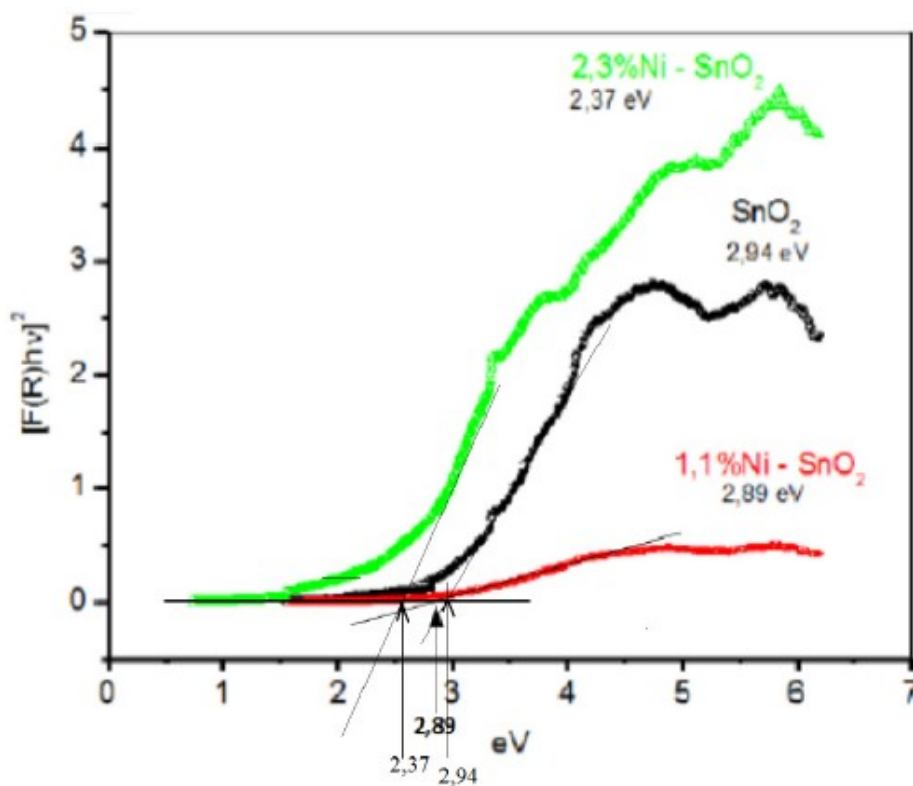
Amostras	Dupletos	$\delta(\text{mm/s})$ (0,05)	$\Delta(\text{mm/s})$ (0,05)	Área (%) (1)	Estado de oxidação
SnO ₂	(4)	0,03	0,57	43	Sn ⁺⁴
		0,04	1,60	32	Sn ⁺⁴
		0,05	2,99	18	Sn ⁺⁴
		0,10	4,76	7	Sn ⁺⁴
1,1%Ni– SnO ₂	(4)	0,04	0,60	50	Sn ⁺⁴
		0,04	1,68	30	Sn ⁺⁴
		0,08	2,96	14	Sn ⁺⁴
		0,08	4,67	6	Sn ⁺⁴
2,3%Ni– SnO ₂	(4)	0,05	0,58	31	Sn ⁺⁴
		0,06	1,74	36	Sn ⁺⁴
		0,11	3,22	24	Sn ⁺⁴
		0,15	4,29	9	Sn ⁺⁴

3.5 Análise por espectroscopia de reflectância difusa dos materiais sintetizados

Na Figura 11 estão os espectros de reflectância difusa dos materiais de dióxido de estanho. Os valores do *band-gap* foram obtidos pela derivada primeira das equações que dão origem às curvas que estão representadas na Figura 9 ou pela intercessão da reta tangente ao gráfico e a linha horizontal na altura do início da curva. Materiais que não precisam de energia externa para que os elétrons transitem da banda de valência para a banda de condução são considerados materiais condutores, sendo que estes possuem *band gap* igual a zero ou com baixo valor de *band gap*. Já os materiais isolantes precisam de muita energia para que os elétrons possam transitar entre as bandas. Os materiais semicondutores são geralmente sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Com a diminuição dos valores de *band gap* é requerida menor energia dos fótons para ativar os catalisadores tornando-os mais ativos. A energia de excitação dos elétrons está na região da luz visível, cujo comprimento de onda está entre 400 a 700nm.

Os materiais de dióxido de estanho e dióxidos de estanho dopados com níquel estão representados na Figura 11.

Figura 11 - Reflectância difusa dos materiais de dióxidos de estanho (SnO_2 ; 1,1mol%Ni- SnO_2 ; 2,3mol%Ni- SnO_2).



Na Figura 12 pode-se observar que o material com maior quantidade de Ni possui menor energia do *band gap*. Isso afirma que o níquel está diminuindo o valor do *band gap* do dióxido de estanho.

Figura 12 - Representação da diminuição do *band gap* dos materiais de SnO₂ dopados com Níquel.



A presença do dopante na estrutura do suporte catalítico confere à heteroestrutura uma estabilidade para fotocatalise, fazendo com que os elétrons fotogerados na banda de condução sejam capturados enquanto que os grupos OH⁻ possam ser oxidados em OH[•] ou o substrato absorva o h⁺ ocorrendo sua oxidação direta.

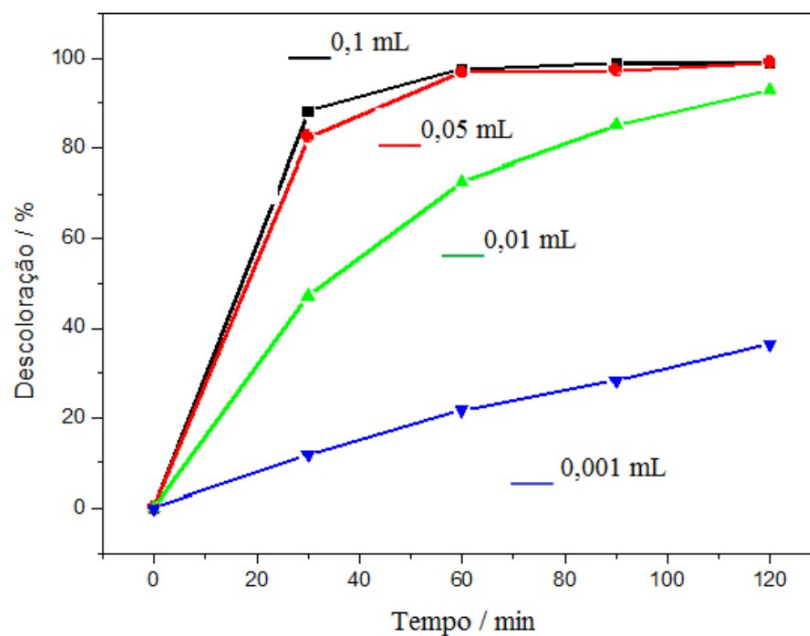
4 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DOS TESTES CATALÍTICOS

4.1 Influência da concentração do peróxido de hidrogênio

Para a definição de um parâmetro é importante lembrar que o valor escolhido deve representar a média dos demais valores. Sendo possível utilizá-lo como referência para escolha do melhor valor entre os outros valores de um conjunto de valores obtidos.

A atividade fotocatalítica foi investigada pelos testes com 80 mL da rodamina B (10 ppm), 20 mg de SnO_2 e variando a quantidade de peróxido de hidrogênio 50%. Os resultados são representados na Figura 13.

Figura 13 - Resultados da fotocatalise de SnO_2 para diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio 50% em 80 mL de rodamina B 10ppm e 20mg de catalisador (SnO_2).



Resultados com diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio demonstraram que as soluções que continham maior quantidade de H₂O₂ produziam maior velocidade de remoção da cor do corante. Conforme Figura 17 em 30 minutos a solução que continha 0,1 mL de H₂O₂ apresentou cerca de 85% de remoção de cor enquanto que o material que continha 0,001 mL de H₂O₂ apresentou, aproximadamente, 11%.

Em 60 minutos de reação as soluções que continham 0,1mL de H₂O₂ e 0,05mL de H₂O₂ havia removido, aproximadamente 100% de cor (Tabela 4). Porém para efeito de comparação entre as capacidades de promover a oxidação de compostos orgânicos é necessário obter uma quantidade de peróxido de hidrogênio intermediário na porcentagem de degradação do corante. O volume de peróxido de hidrogênio a ser utilizado como parâmetro para os demais experimentos deve ser de 0,01 mL.

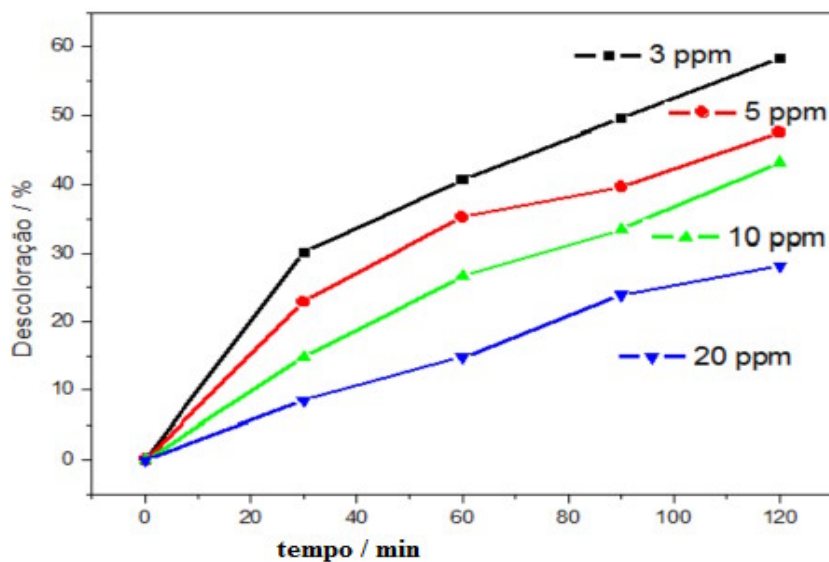
Tabela 4 - Resultado da influência da quantidade de peróxido de hidrogênio

Volume de H₂O₂ utilizado (mL)	(%) na descoloração da rodamina B 30 min de reação	(%) na descoloração da rodamina B 60 min de reação
0,100	85	100
0,050	80	100
0,010	50	70
0,001	11	20

4.2 Influências da concentração do corante orgânico

Com o objetivo de verificar a influência da concentração do corante orgânico rodamina B, foram realizados testes variando a concentração do corante.

Figura 14 - Resultados dos testes fotocatalíticos utilizando 20 mg de SnO₂; 0,01 mL de H₂O₂ (50%) em 80 mL de diferentes concentrações de rodamina B.

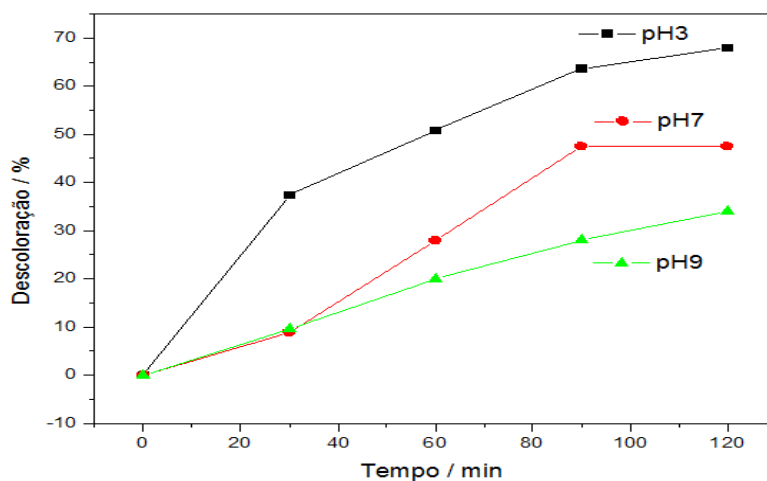


Os resultados dos testes variando a concentração de rodamina B utilizando dióxido de estanho (Figura 14) revelaram que quanto maior a concentração da solução do corante menor é a velocidade de remoção de cor. Isso se justifica devido ao fato que uma menor quantidade de fótons que chega para ativar o catalisador devido à falta de permeabilidade da luz na solução colorida diminui a produção de radicais HO• provenientes da oxidação do H₂O pelas lacunas fotogeradas (KARAOĞLU; UĞURLU, 2010). Com o objetivo de testar os materiais quanto à capacidade de oxidação dos compostos orgânicos a escolha deve ser a solução que promova uma remoção de cor intermediária entre as demais soluções. Assim sendo, a solução mais indicada para ser escolhida como parâmetro é a solução de 10 ppm.

4.3 Influência do pH inicial da solução de corante

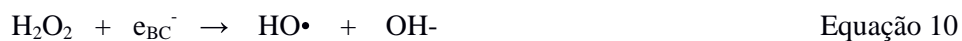
Conforme Figura 15, as soluções de rodamina B foram avaliadas variando o pH das soluções utilizando uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para aumentar o valor do pH para 9 e outra solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} para baixar o valor do pH para 3. Os melhores resultados fotocatalíticos foram alcançados em pH ácido.

Figura 15 - Resultados fotocatalítico utilizando 20mg de SnO_2 em 80 mL de solução de rodamina B 10 ppm utilizando 0,01mL de H_2O_2 .(50%) nos pH 3,7,9.



O pH não afeta somente as propriedades de superfície do catalisador, mas também a dissociação dos corantes e a formação dos radicais hidroxilas. Há três mecanismos possíveis de reações que podem contribuir para a degradação do corante, principalmente, ataque dos radicais hidroxilas, oxidação direta pelo polo positivo, e redução direta pelo elétron na banda de condução. A importância de cada um depende da natureza do substrato e do pH. (TANG, 1997). A solução ácida sugere que o aumento da concentração de H^+ na solução poderia

deslocar o equilíbrio no sentido de formar maior quantidade de HO• conforme equação 10. Com o aumento da quantidade de HO• maior seria a degradação do corante.



A solução de pH=3 obteve melhor resultado do que as soluções de pH=7 e pH=9. Porém, devido à quantidade de soluções que é descartada, necessitaria um volume muito grande de ácido para baixar o pH da solução antes do tratamento e um grande volume de solução básica após o descoramento da solução de corante. Com isso aumentaria o número de etapas do processo e elevaria o custo final. O pH da solução ideal seria o valor de 6, que é o pH natural da solução de rodamina B.

5 TESTES CATALÍTICOS

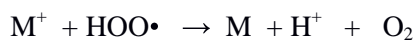
Os testes catalíticos foram realizados a evolução de O₂ e reação de oxidação do corante Rodamina B.

5.1 Evolução de O₂

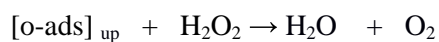
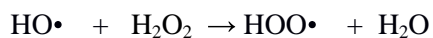
O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante e pode ser aplicado no tratamento de efluentes, pois é capaz de gerar intermediários radicalares em sua decomposição que podem vir a oxidar diferentes compostos orgânicos (SILVA, 2009).

O teste de evolução de O₂ foi realizado na presença de Rodamina B, a fim de inferir sobre o mecanismo de decomposição.

Para um mecanismo via radicalar, a formação de O₂ é inibida na presença de compostos orgânicos, pois o radical HO• pode atuar como oxidante, levando a uma competição entre a geração de O₂ e a oxidação do composto orgânico.



Para um mecanismo do tipo vacância, a decomposição do H₂O₂ ocorre na superfície do catalisador, em que um átomo de O₂ da molécula é adsorvido em um sítio vacante.



O mecanismo de vacância evolução de O₂ não é influenciado pela presença de compostos orgânicos.

A maior formação de O₂ observada para o material 2,3%Ni-SnO₂ possivelmente reflete a presença de níquel na estrutura do material, o qual, pode atuar fornecendo um elétron para o H₂O₂ que posteriormente pode formar espécies radicalares, como demonstrado na equação 6.

Para tentar investigar o mecanismo de decomposição de H₂O₂, a reação de decomposição foi realizada na presença do composto orgânico rodamina B. Observa-se na Tabela 5 que houve uma redução no volume de O₂ formado com a adição de corante, para os materiais de SnO₂ e de 2,3% Ni-SnO₂ o que sugere um mecanismo de decomposição via radicalar em que a formação de O₂ é inibida pois o radical HO• pode atuar como oxidante, levando a uma competição entre a geração de O₂ e a oxidação do composto orgânico.

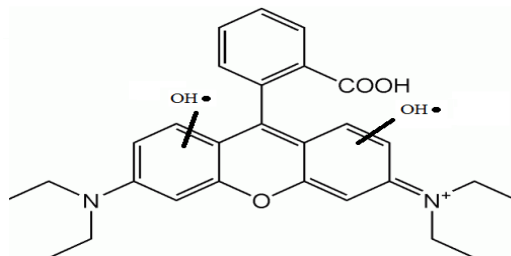
Tabela 5 - Variação da quantidade de O₂ variando o catalisador e o meio reacional em 120 min de reação.

	Volume de O ₂ formado (mL) - água	Volume de O ₂ formado (mL) - corante
SnO₂	1,0	0,4
1,1% Ni-SnO₂	0,4	1,0
2,3% Ni-SnO₂	1,4	0,3

Observa-se que houve um aumento na quantidade de O₂ formado para o óxido dopado com 1,1%Ni. Isso sugere que o mecanismo de reação não é radicalar e nem de vacância de oxigênio.



Figura 16 - Fórmula estrutural da rodamina B sendo atacada pelos radicais HO•

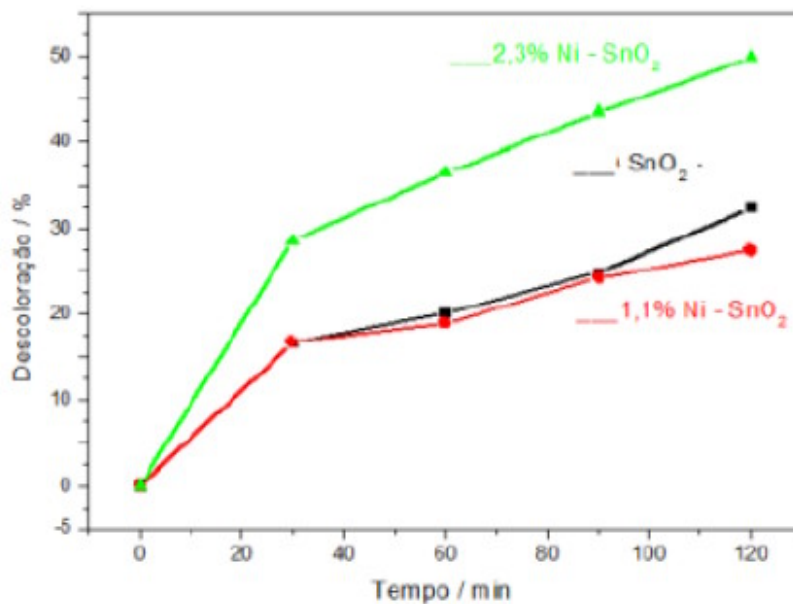


Os resultados sugerem que esse composto orgânico (Figura 16) está participando de processos competitivos durante a decomposição do H₂O₂, na qual os intermediários que levam à formação de O₂ reagem com o composto orgânico. Alguns autores sugerem que o mecanismo da decomposição de H₂O₂, nesses casos envolva o processo radicalar típico do sistema Fenton (COSTA et al., 2006).

5.2 Oxidação do corante Rodamina B

Com o objetivo de verificar a influência do níquel na remoção de cor dos corantes foram realizados testes catalíticos. Os testes fotocatalíticos para remoção de cor do corante orgânico modelo, Rodamina B foi investigado a partir dos materiais de dióxido de estanho modificado com níquel e peróxido de hidrogênio. Estes confirmam a melhora da atividade com a presença do dopante.

Figura 17 - Descoloração de 80 mL de rodamina B 10 ppm utilizando 20 mg de materiais sintetizados de SnO₂ (1,1%Ni-SnO₂; 2,3%Ni- SnO₂) e 0,01mL de H₂O₂ 50%.



De acordo com a Figura 17, em 60 minutos de reação os materiais de SnO₂ e 1,1%Ni-SnO₂ apresentaram o mesmo resultado com 20% de remoção de cor enquanto que o material 2,3%Ni-SnO₂ obteve 36% de remoção de cor. Isso pode ser explicado pela maior estabilidade dos materiais quando utilizados na fotocatalise uma vez que o material esteja dopado com 2,3% de níquel, permitindo que a velocidade de recombinação dos elétrons foto gerados na banda de condução seja diminuída, permitindo que a vacância de elétrons em contato com a água adsorvida possa ser oxidada gerando radicais HO• e os elétrons na banda de condução em contato com o H₂O₂ geraria mais radicais HO• intensificando o efeito da descoloração dos corantes orgânicos.

De acordo com a Tabela 6 podemos perceber que vários autores realizam experimentos em diferentes condições, podendo ter uma ideia da eficiência dos processos.

Tabela 6 Resumo das condições dos testes catalíticos encontrados na literatura.

Lâmpada	Catalisador	Ppm RhB	Tempo	% de remoção	m (catalisador)	Autor
Hg (500W)	TiO ₂ / SnO ₂	10	15 min	100% TiO ₂ /SnO ₂ 10% SnO ₂	10mg/10 mL	Yuan (2015)
250W	SnO ₂	24	120 min	75% SnO ₂ -SBA-15	50mg//100mL	Srinivasan (2015)
500 W	TiO ₂ / SnO ₂	5	125 min	100% TiO ₂ /SnO ₂ 50% SnO ₂	1,5g/80g	Qianhong (2010)
CEL-HXF300	C-SnO ₂	10	120 min	100% C-SnO ₂	10mg/50mL	Chen (2015)

SBA-15 Sílica mesóporos

Em comparação com a Tabela 6, em que se percebe que a potência da lâmpada é, no mínimo, 16 vezes maior que a utilizada neste trabalho, e a massa do catalisador em relação à quantidade de corante é, em alguns casos, semelhantes, pode-se perceber que o catalisador de 2,3%Ni-SnO₂ apresentou bom resultado.

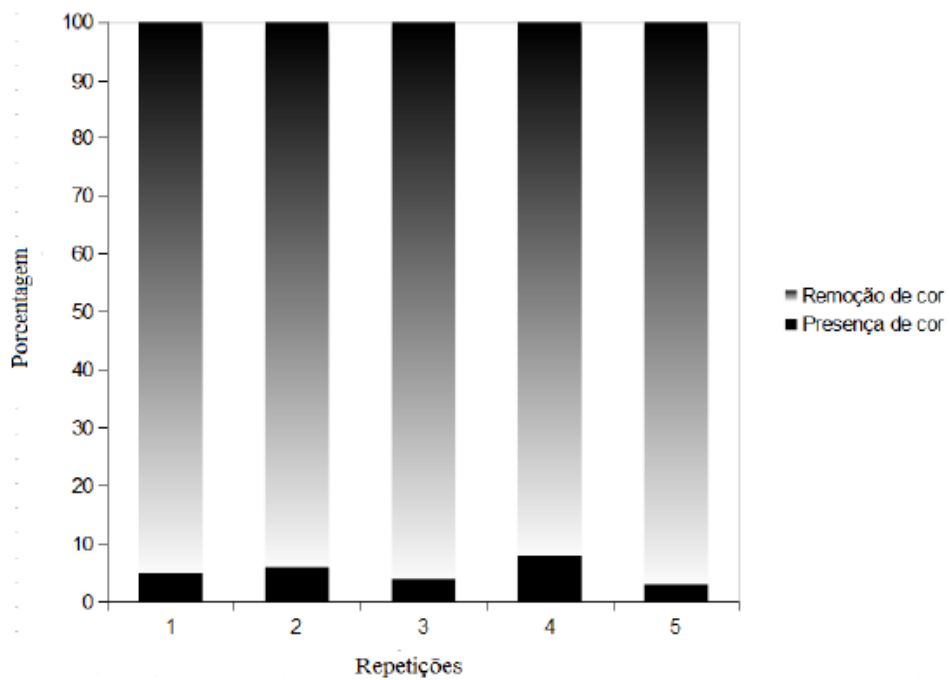
5.3 Reutilização dos catalisadores

Com o objetivo de testar os materiais foram realizados o branco e sucessivos ensaios utilizando o dióxido de estanho puro. O sistema reacional foi composto de 80 mL de solução de rodamina B 10 ppm, 20 mg de dióxido de estanho e 0,1 mL de H₂O₂ 50%. A cada 2 h de reação, uma amostra foi retirada e monitorada por espectroscopia de UV-visível (Shimadzu – UV- 1880S) no comprimento de onda de 554 nm, característico do corante rodamina B. Os catalisadores recuperados por filtração, lavados e secos em estufa para novos processos.

O branco não removeu a cor do corante e o material sintetizado apresentou alta atividade mesmo após cinco repetições, conforme Figura 18.

Esse resultado demonstra que o material não perde sua atividade fotocatalítica mesmo após várias repetições e a sua alta concentração de radicais HO• presente na solução, proporcionado pela alta quantidade de peróxido de hidrogênio disponível.

Figura 18 - Reutilização dos catalisadores de dióxido de estanho testados em 80 mL de rodamina B 10 ppm utilizando 20 mg de SnO₂ e 0,1mL de H₂O₂ 50%.



6 CONCLUSÃO

Os materiais sintetizados revelaram a presença tanto do estanho quanto do níquel. Houve uma alteração na intensidade dos picos de 2,3%Ni-SnO₂ em relação com o SnO₂, e uma diferença na largura se comparado o SnO₂ com o 1,1%Ni-SnO₂. Essas diferenças nas intensidades dos picos foi atribuída à distorção/estresse introduzido na estrutura devido à presença de íons Ni⁺² nos locais de substituição. Os materiais sintetizados possuem capacidade para oxidar as moléculas de rodamina B, sendo que o material com 2,3%Ni-SnO₂ demonstrou ser mais eficaz que os demais materiais sintetizados. As condições que melhor se ajustam aos testes fotocatalíticos são: para 80 mL de solução de corante (pH=6), 20 mg de catalisador e 0,01 mL de H₂O₂.

REFERÊNCIAS

- CHANG, C. J. Ni-doped ZnS decorated graphene composites with enhanced photocatalytic hydrogen-production performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 40, n. 42, p. 1–9, 2015.
- CHEN, X. et al. A novel route to graphite-like carbon supporting SnO₂ with high electron transfer and photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 287, p. 126–32, 2015.
- COELHO, J. V. et al. Effect of iron precursor on the Fenton-like activity of Fe₂O₃/mesoporous silica catalysts prepared under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 144, p. 792–799, 2014.
- COELHO, M. G. New materials for photocatalytic degradation of indigo carmine—synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 96, n. 1/2, p. 67–71, 2010.
- COSTA, R. C. C. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe₃-xM_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1/3, p. 171–178, 2006.
- JAIN, R. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, London, v. 85, n. 4, p. 956–964, 2007.
- JIANG, Z. Ethanol chemiresistor with enhanced discriminative ability from acetone based on Sr-doped SnO₂ nanofibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 437, p. 252–258, 2015.
- KARAOĞLU, M. H.; UĞURLU, M. Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 174, n. 1/3, p. 864–871, 2010.
- MAZLOOM, J.; GHODSI, F. E.; GOLMOJDEH, H. Synthesis and characterization of vanadium doped SnO₂ diluted magnetic semiconductor nanoparticles with enhanced photocatalytic activities. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 639, p. 393–399, 2015.

MOUNKACHI, O. High blocking temperature in SnO₂ based super-paramagnetic diluted magnetic semiconductor. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 614, p. 401–407, 2014.

NGUYEN-PHAN, T. D. et al. Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂/reduced graphene oxide composite materials. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 473, p. 21–30, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 147, p. 43–48, 2014.

PHAN, T. L. Influence of Mn doping on structural, optical, and magnetic properties of Zn_(1-x)Mn_(x)O nanorods. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 108, n. 4, p. 44910, 2010.

QIANHONG, S. et al. In-situ preparation of TiO₂/SnO₂ nanocrystalline sol for photocatalysis. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 64, n. 3, p. 442–444, 2010.

RAJESH, N. Sensing behavior to ethanol of tin oxide nanoparticles prepared by microwave synthesis with different irradiation time. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 194, p. 96–104, 2014.

SHAMSIZADEH, A. et al. Tin oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green-oxalate: Non-linear kinetics and isotherm study. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam v. 195, p. 212–218, 2014.

SILVA, A. C. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: The role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 357, n. 1, p. 79–84, 2009.

SRINIVASAN, N. R. et al. Photocatalysis by morphologically tailored mesoporous silica (SBA-15) embedded with SnO₂ nanoparticles: experiments and model. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 498, p. 107–116, 2015.

SUBRAMANYAM, K. Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO₂ nanoparticles stabilized with polyethylene glycol. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 454, p. 86–92, 2014.

YUAN, J. et al. TiO₂/SnO₂ double-shelled hollow spheres-highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 60, p. 129–133, 2015.

ZHANG, Z. Electrospun Nanofibers of ZnO - SnO₂ heterojunction with high photocatalytic activity. **The Journal of physical Chemistry**, Washington, v. 114, n. 17, p. 7920–7925, 2010.

CAPÍTULO 3

PREPARO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO DE MATERIAIS CONSTITUÍDOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO_2) MODIFICADOS COM RÓDIO (Rh)

1 INTRODUÇÃO

Muitos pesquisadores desenvolvem catalisadores heterogêneos baseados em óxidos metálicos dopados com metais para acentuar as propriedades catalíticas desses materiais.

Em trabalhos envolvendo atividade catalítica em que Rh e Pt foram incorporadas em diferentes suportes como La_2O_3 e Al_2O_3 para conversão de metano, o Rh mostrou-se intrinsecamente mais ativo do que Pt, independentemente da composição de suporte (SOBCZAK; JAGODZINSKA; ZIOLEK, 2010).

Catalisadores contendo Rh (0,5% Rh + 10% Co/ Al_2O_3) foram encontrados por serem mais ativos na reação com dióxido de carbono e metano do que apenas Co/ Al_2O_3 .

Wang et al. (2015) observaram um aumento aparente na cristalinidade com o aumento do teor de Na em materiais com ZnO dopado com Na. Em trabalhos de produção de cerâmica ($\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x$)_{0,9} $\text{Sr}_{0,1}$ $\text{TiO}_{3-\delta}$ (x= 0,01, 0,03, 0,05, 0,08, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,3) Li e colaboradores observaram que um aumento na quantidade de Na aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio que habitam nos limites dos grãos (LI, 2015).

Neste estudo foi sintetizado dióxido de estanho dopado com ródio através do método de coprecipitação. Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de análise elementar, difrações de raios-X e microscopia

eletrônica de varredura e a atividade catalítica foi investigada através da fotodegradação da rodamina B 10 ppm.

2 MATERIAL E METÓDOS

Os dióxidos de estanho dopados foram sintetizados com variações de ródio nas seguintes proporções: 1mol% de Rh (1mol% Rh–SnO₂), 0,5mol% de Rh, (0,5mol%Rh–SnO₂) a partir de 80 mL de soluções aquosa de SnCl₂.2H₂O (Vetes) 50g/L com 20 mL de soluções aquosas de RhCl₃.2H₂O (Johnson Matthev Alfa Products) pelo método de coprecipitação, com soluções de hidróxido de amônio (1 molL⁻¹) (Merck) até pH=7. Os sólidos obtidos foram secos em estufa a 100 °C por 12 h e termicamente tratados sobre atmosfera de ar sintético a 600 °C por 3 h.

2.1 Caracterização do material

A caracterização dos materiais foram realizadas através da Análise Elementar, Difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

2.1.1 Análise Elementar

A análise elementar dos materiais foram coletadas a partir do equipamento EDS/INCA 350 por energia dispersiva de raio-X.

2.1.2 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500 PC, utilizando uma radiação CuK α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada com 2θ variando de 15° a 85°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição 2 s. Laboratório de Química da Universidade Federal de São Carlos.

Para verificar o diâmetro dos cristais foram analisados os difratogramas de raios-X (Figura 20) dos óxidos de estanho, utilizando-se a equação de Scherrer, Equação 2, em que L é a largura a meia altura do maior pico, K é uma constante, aproximadamente igual a 0,9 que depende da forma dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação do feixe incidente 1.54056 Å e θ é o ângulo de Bragg (em radianos) referente ao maior pico.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad \text{Equação 01}$$

2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas a partir do equipamento Leo Evo 40 XVP microscopia eletrônica.

2.2 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados a Evolução de oxigênio molecular e reação de oxidação do corante Rodamina B.

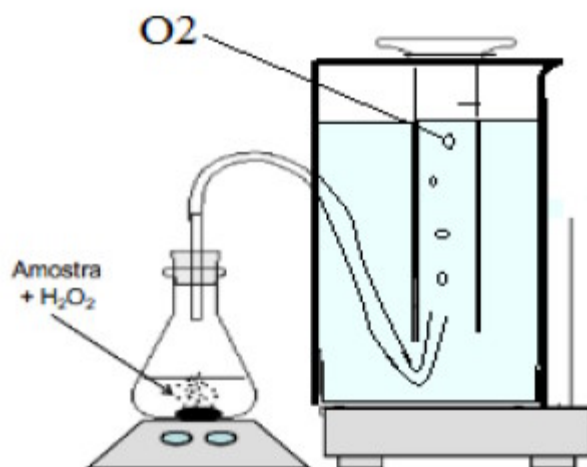
2.2.1 Evolução de oxigênio molecular

O teste de evolução de O₂ foi realizado em duas etapas. A primeira na presença de água (5 mL de água destilada, 2 mL de peróxido de hidrogênio (50% m/v e 30 mg de catalisador), e a segunda na presença de corante orgânico, rodamina B (5 mL de rodamina B 10 ppm, 2 mL de peróxido de hidrogênio e 30 mg de catalisador). A decomposição do peróxido de hidrogênio foi monitorada pela medida volumétrica da quantidade de gás O₂ formado de acordo com a

equação 2. A reação ocorreu à temperatura ambiente e pressão atmosférica, conforme representado na Figura 19.



Figura 19 - Esquema representativo do sistema de equalização de pressão utilizado na evolução de oxigênio molecular.

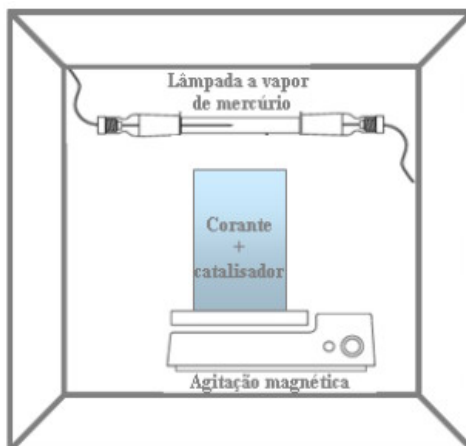


2.2.2 Reação de oxidação do corante Rodamina B

A oxidação da rodamina B (80 mL, 10 ppm) com 0,01 mL de H₂O₂ 50% em pH = 6 (pH natural da solução de rodamina B com H₂O₂) foi realizada usando 20 mg de catalisador. A cada 30 minutos de reação, uma amostra era retirada, centrifugado por 15 minutos e monitoradas com medições no UV vis, até 2 horas de reação. Todas as reações foram realizadas sob agitação magnética em temperatura controlada com banho mantido a 25 ± 1 °C. No fotorreator (Figura 20) utilizou-se uma lâmpada de ultravioleta de 15 W. (Philips). A eficiência da oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV visível

(Shimadzu – UV – 1880S), no comprimento de onda de 554 nm, característico do corante rodamina B.

Figura 20 - Esquema simplificado do reator usado na oxidação do corante Rodamina B.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

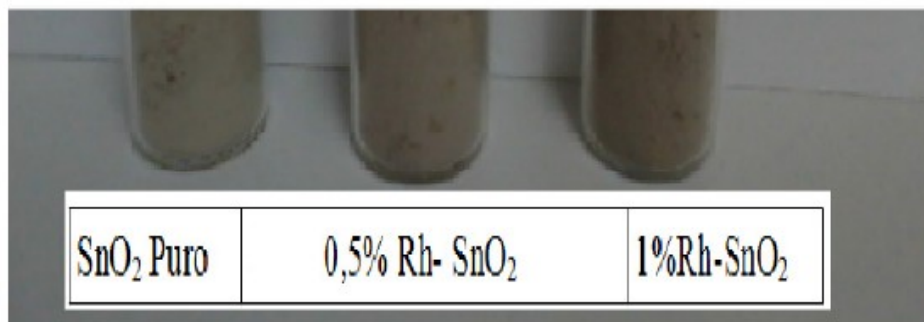
3.1 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por Análise visual – MEV-EDS, Difração de raios x dos materiais sintetizados, Análise Elemental, Microscopia Eletrônica de Varredura.

3.1.1 Análise visual

A primeira evidência de modificação da superfície do dióxido de estanho IV foi obtida pela análise visual (Figura 21): houve alteração da cor do sólido de cinza claro para variações de cinza mais intenso, conforme a porcentagem de ródio.

Figura 21 - Variação da cor dos materiais do SnO₂ e dos materiais dopados com ródio e/ou sódio.

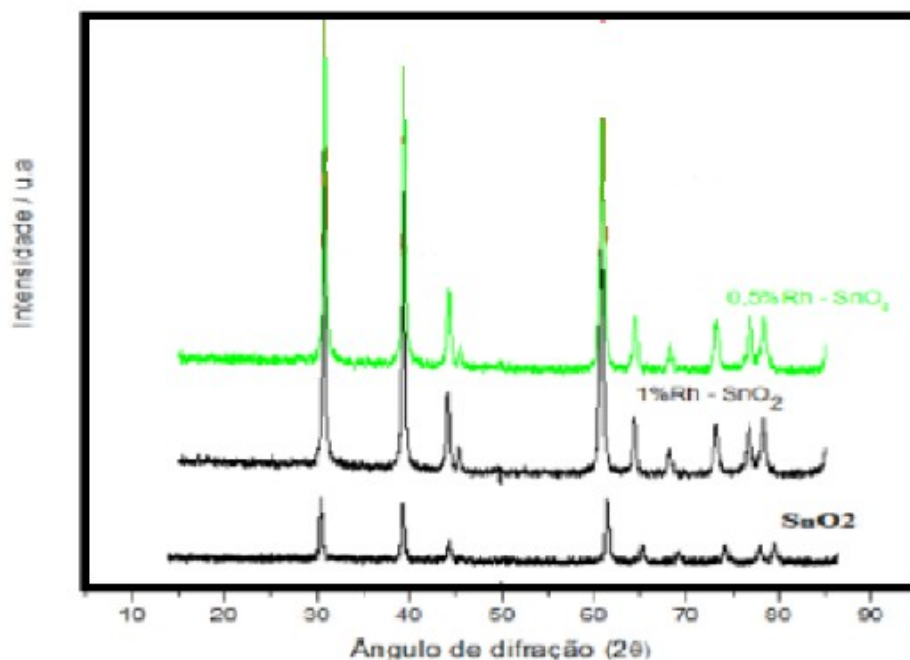


3.1.2 Difração de raios x dos materiais sintetizados

Na Figura 22 observam-se os difratogramas para os compósitos de dióxido de estanho. Os resultados demonstraram características da formação de

dióxido estanho cristalinos, cassiterita, conforme ficha JCPDS 77450. Os difratogramas têm perfil semelhante para todos os materiais. Os picos aparecem em 31,0; 39,5; 44,5; 60,9; 64,5; 68,4; 73,3; 76,8; e 78,4.

Figura 22 - Resultados de DRX para os materiais de estanho modificados com ródio e sódio (SnO_2 ; 0,5mol%Rh- SnO_2 e 1mol%Rh- SnO_2)



Para verificar o diâmetro dos cristais foram analisados os difratogramas de raios-X (Figura 22) do dióxido de estanho modificado com ródio, escolhendo o maior pico ($2\theta = 30^\circ$) e utilizando-se a equação de Scherrer. Os difratogramas foram ajustados com a função gaussiana e os resultados estão demonstrados na Tabela 7.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta}$$

Fórmula 1

Tabela 7 - Diâmetro dos cristais de SnO₂, calculados por meio da equação do Scherrer.

Compósitos	SnO ₂	0,5mol% Rh-SnO ₂	1mol%Rh - SnO ₂
Largura a meia altura (rad)	$5,6 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$
Ângulo (rad)	15,47	15,44	15,39
Diâmetro (Å)	250	322	321
Diâmetro (nm)	25	32	32

Observa-se que os diâmetros dos cristalitos dos materiais estão próximos e que os cristalitos estão na faixa de nanômetros (AHMED et al., 2011) observaram que o diâmetro médio dos cristais de dióxido de estanho era de 5 nm.

3.1.3 Análise Elementar

As quantidades de estanho presentes nos materiais foram estimadas pela análise elementar de EDS que demonstrou que o material SnO₂ continha 98% de estanho, o material 1mol% Rh-SnO₂ continha 78% de estanho e não detectou a presença de ródio e que 0,5mol% Rh-SnO₂ apresentou 71% de estanho e não detectou a presença de ródio, possivelmente devido à baixa concentração dos dopantes, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da análise elementar (MEV-EDS).

	SnO ₂	1% Rh-SnO ₂	0,5% Rh-SnO ₂
Sn	98	78	71

Na análise elementar (MEV/EDS) foi escolhido, aleatoriamente, um grão do cristal para ser analisado. É possível que nas amostras escolhidas para análise o ródio não esteve presente ou que a concentração era muito pequena por isso o equipamento não pode detectá-lo.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

De acordo com a Figura 23 as imagens demonstram que as partículas estão na forma de escamas e ocorre modificação da morfologia das partículas de acordo com a concentração do dopante nas amostras. O material dopado com sódio e ródio apresentou um aspecto compacto das escamas.

Figura 23a - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de SnO₂.

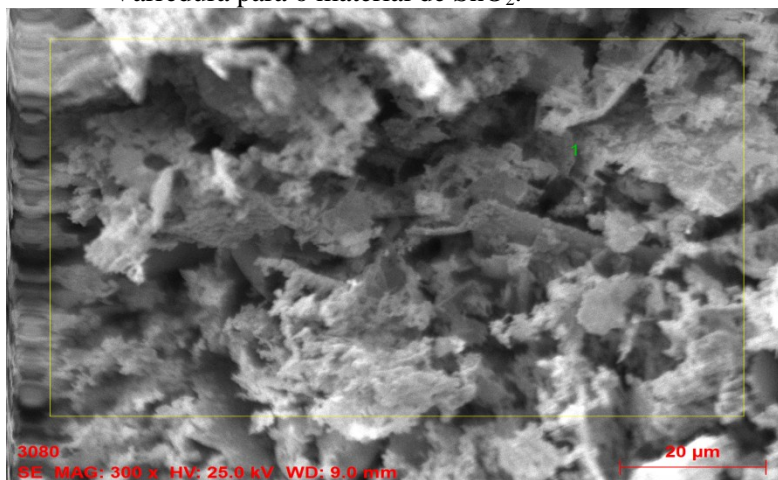


Figura 23b - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 1mol%Rh-SnO₂.

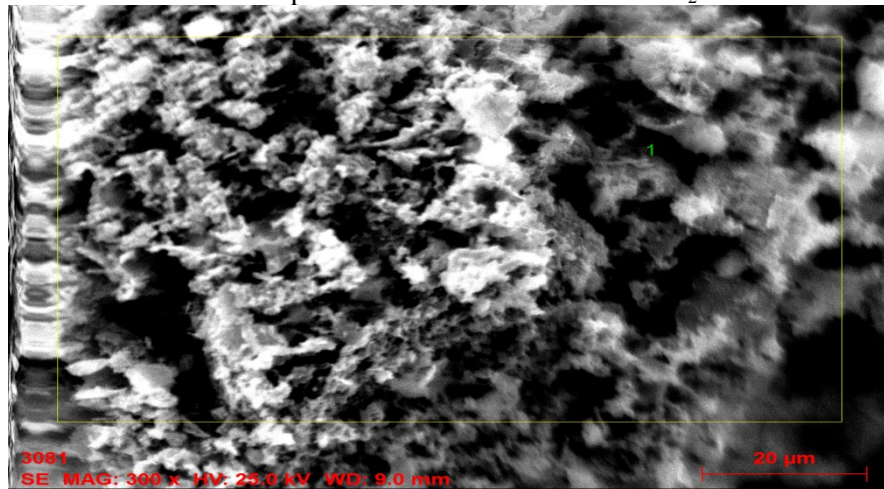
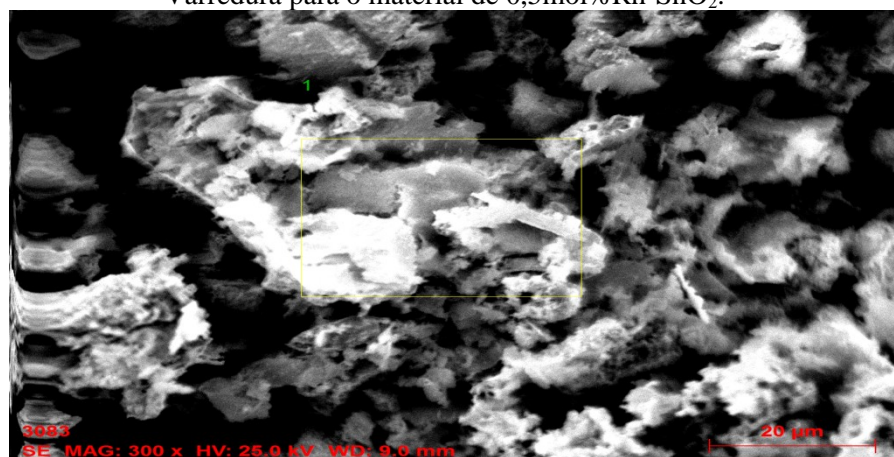


Figura 23c - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 0,5mol%Rh-SnO₂.



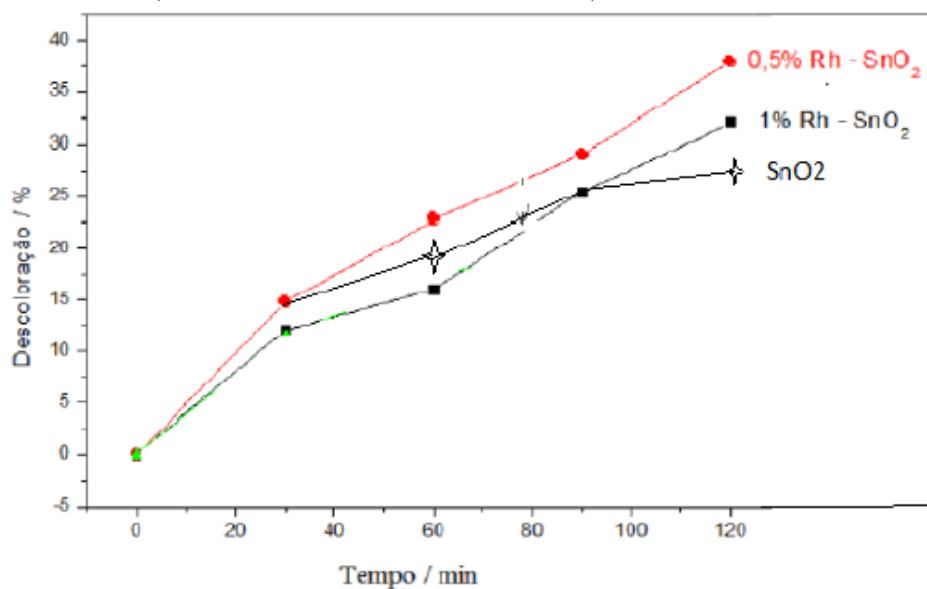
3.2 Atividade Catalítica

Os testes fotocatalíticos foram realizados para determinar as propriedades dos catalisadores.

3.2.1 Testes catalíticos para remoção de corante orgânico rodamina B 10 ppm

A Figura 24 representa os resultados dos testes fotocatalíticos utilizando os materiais sintetizados.

Figura 24 - Testes de fotocatalise na degradação de 80 mL de rodamina B 10 ppm com 0,01 mL de H_2O_2 50%, e 20 mg de catalisador (1mol%Rh-SnO₂ e 0,5mol%Rh-SnO₂).



Os resultados da remoção de cor da rodamina B 10 ppm (Figura 30) apresentaram remoção de cor próxima a 37% para o material 0,5mol%Rh-SnO₂.

Provavelmente o processo fotocatalítico geraria potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5 e V, sendo capaz de gerar radicais HO• a partir de moléculas de água ou íons hidroxila (OH⁻) adsorvidos na superfície do semicondutor, os quais podem, subsequentemente, oxidar o contaminante orgânico (HU et al., 2003).

4 CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram características da formação de dióxido estanho cristalinos do tipo cassiterita e o diâmetro dos cristalitos está próximo e na faixa de nanômetros. O material dopado com sódio e ródio apresentou um aspecto compacto das escamas.

O processo fotocatalítico apresentou atividade na oxidação da rodamina B. Sendo que o material com baixa % de ródio mostrou-se mais eficaz, oxidando, aproximadamente, 40% dos materiais orgânicos presentes na solução.

REFERÊNCIAS

AHMED, A. S. et al. Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO₂ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 131, n. 1, p. 1–6, 2011.

HU, C. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 35–47, 2003.

LI, Z. Dielectric relaxation at high temperatures induced by oxygen vacancies at grain boundary in Na-doped barium strontium titanium ceramics. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 269, p. 14–21, 2015.

WANG, L. W. et al. Effects of Na content on structural and optical properties of Na-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 623 p. 367–373, 2015.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DE MATERIAIS DE Nb₂O₅ DOPADO COM Rh COMO CATALISADOR PARA REMOÇÃO DE CORANTE ORGÂNICO

1 INTRODUÇÃO

Os corantes orgânicos e seus intermediários utilizados na indústria têxtil são considerados prejudiciais ao meio ambiente. Os processos de tratamento de efluentes de tingimento consistem principalmente de método biológico, floculação, osmose, adsorção em carvão ativado e o método de oxidação química (processo de oxidação avançada) (BABAN et al., 2003). Os métodos biológicos nem sempre fornecem resultados satisfatórios, especialmente para tratamento de efluentes industriais, uma vez que muitas das substâncias orgânicas produzidas pela indústria química são tóxicas ou resistentes ao tratamento biológico (ARSLAN; BALCIOG, 2000; HU, 2003; SLOKAR; MAJCEN LE MARECHAL, 1998). Processos oxidativos avançados (POAs) são amplamente reconhecidos como tratamentos altamente eficazes para águas residuais contendo compostos recalcitrantes (SAHOO; GUPTA; PAL, 2005). Esses processos degradam os poluentes orgânicos por meio da formação de radicais hidróxilas, que são altamente reativos e não seletivo.

Como molécula modelo para testes fotocatalíticos utilizou-se a rodamina B que segundo Liu et al. (2014) apresenta maiores dificuldades na degradação, utilizando catalisadores inorgânicos, sendo necessários até 5 horas de reação com 12,68% de remoção de cor.

Em trabalhos envolvendo atividade catalítica em que Rh e Pt foram incorporadas em diferentes suportes como La₂O₃ e Al₂O₃ para conversão de metano, o Rh mostrou-se intrinsecamente mais ativo do que Pt, independentemente da composição de suporte (SOBCZAK et al., 2010).

No presente artigo descreveu-se o preparo dos materiais de óxido de nióbio (V) dopados com ródio (Rh) pelo método de coprecipitação. O $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ foram usados como reagentes de partida. Os fotocatalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas e foram analisadas quanto a sua atividade na degradação do corante orgânico rodamina B.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese e caracterização

Os materiais foram preparados foram o óxido de nióbio (V) e os óxidos de niobio (V) modificados com ródio.

2.1.1 Preparo do óxido de nióbio (V) (Nb_2O_5)

Os óxidos de nióbio (V) (Nb_2O_5) foram preparadas utilizando 14g de $[\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ (CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), em 100 mL de solução. Adicionou-se lentamente 50 mL de hidróxido de sódio 1 mol l^{-1} (Merck), com o auxílio de uma bureta e depois hidróxido de sódio 5 mol l^{-1} , até que a solução estivesse em $\text{pH} = 7$. O precipitado obtido foi filtrado e seco em estufa a 100 °C por 12 horas. O material foi tratado sobre atmosfera de ar a 600 °C por 3 h e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

Para o preparo do óxido de nióbio (V) Nb_2O_5 modificado com ródio a metodologia foi similar, sendo que a solução inicial continha 14g de $[\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ (CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e porcentagens em mol de ródio, a partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Mathev Alfa Products), nas seguintes proporções, Nb_2O_5 , 1,6mol% Rh- Nb_2O_5 , 4mol% Rh- Nb_2O_5 e 10mol% Rh- Nb_2O_5 , perfazendo um volume de 100mL.

2.2 Caracterizações dos materiais

Os materiais foram caracterizados por Análise Elementar, Difrção de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise de redução à temperatura programada, Determinação da área superficial e volume dos poros.

2.2.1 Análise Elementar - (EDS)

A análise elementar dos materiais foram realizadas utilizando o equipamento EDS/INCA 350 por energia dispersiva de raio-X. (Laboratório de micropatologia da Universidade Federal de Lavras).

2.2.2 Difração de raios-X

As difrações de raios-X (DRX) foram realizadas a partir do equipamento em aparelho Siemens D-5000 com radiação Co, monocromador de grafite e operado a 45 kV e 30 mA do laboratório de solos da UFLA. A velocidade de varredura utilizada foi de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, usando a contagem de tempo de cinco segundos por incremento e empregando-se uma variação angular de 15° a 85° .

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas a partir do equipamento Leo Evo 40 XVP microscopia eletrônica. (Laboratório de Micropatologia da UFLA).

2.2.4 Análise de redução à temperatura programada

Experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas no equipamento CHEMBET 3000 com 20 mg de amostra sobre $25\text{ mLmin}^{-1}\text{ H}_2(5\%)\text{N}_2$ com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C Min}^{-1}$.

2.2.5 Determinação da área superficial e volume dos poros

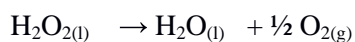
A área superficial (BET) foi determinada por meio da adsorção de Nitrogênio (N₂) a 77K pelo equipamento Micromeritics ASAP 2000 do departamento de química da UFLA.

2.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados através da Evolução de oxigênio molecular, Reação de oxidação do corante Rodamina B.

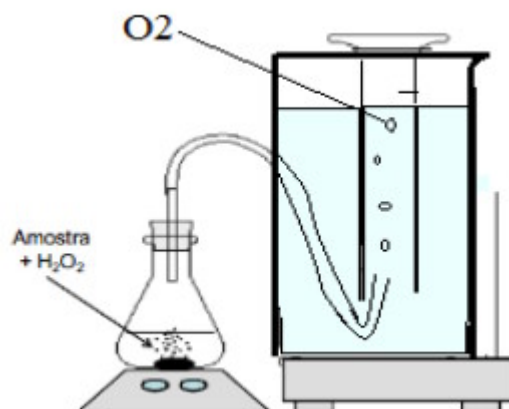
2.3.1 Evolução de oxigênio molecular

O teste de evolução de O₂ foi realizado em duas etapas. A primeira realizada na presença de água utilizou 5 mL de água destilada, 2 mL de peróxido de hidrogênio (50% m/v) e 30 mg de catalisador. A segunda na presença de corante orgânico, utilizou-se 5 mL de rodamina B, 2 mL de peróxido de hidrogênio 50% e 30 mg de catalisador. (Figura 25). A decomposição do peróxido de hidrogênio foi monitorada à temperatura ambiente e pressão atmosférica, pela medida volumétrica da quantidade de gás O₂ formado de acordo com a equação 02.



Equação 02

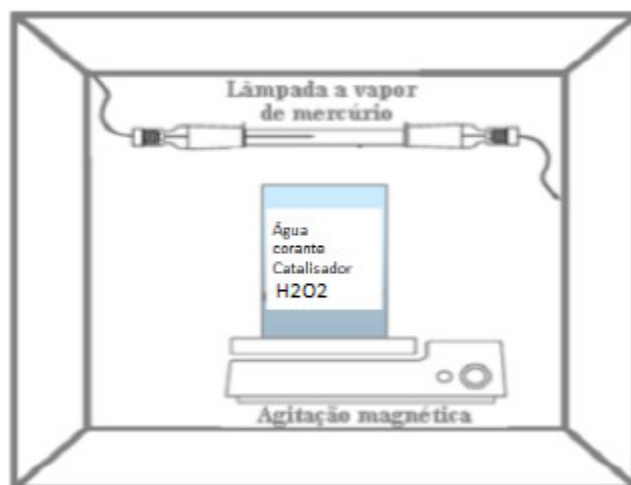
Figura 25 - Esquema representativo do sistema de equalização de pressão utilizado na evolução de oxigênio molecular.



2.3.2 Reação de oxidação do corante Rodamina B

A oxidação da rodamina B (80 mL, 10 ppm) com H_2O_2 (0,01mL, 50%) em $\text{pH} = 6$ (pH natural da solução de rodamina B com H_2O_2) foi realizada usando 20 mg de cada catalisador. A cada 30 minutos de reação, uma amostra era retirada, centrifugado por 15 minutos e monitoradas com medições no UV vis, até 2 horas de reação. Todas as reações foram realizadas sob agitação magnética em temperatura controlada com banho mantido a 25 ± 1 °C. No fotorreator (Figura 26) utilizou-se uma lâmpada de ultravioleta de 15 W. (Philips).

Figura 26 - Esquema simplificado do reator usado na oxidação do corante Rodamina B.



A eficiência da oxidação foi monitorada por espectroscopia de UV visível (Shimadzu – UV – 1880S), no comprimento de onda de 554 nm, característico do corante rodamina B.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

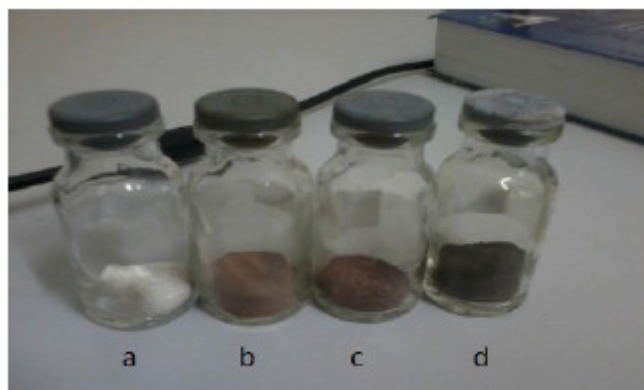
3.1 Caracterização dos materiais

As caracterizações dos materiais foram realizadas através da análise visual, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de raios-X, Redução à temperatura programada (TPR) e Área superficial e volume dos poros.

3.1.1 Análise visual

A primeira evidência de modificação da superfície da niobia sintética após o tratamento foi obtida pela análise visual: houve alteração da cor do sólido de branco para variações de cinza conforme a porcentagem de ródio, como demonstrado na Figura 27.

Figura 27 - Variação da cor dos materiais sintetizados. a) Nb_2O_5 , b) 1,6mol% Rh- Nb_2O_5 , c) 4mol% Rh- Nb_2O_5 e d) 10mol% Rh- Nb_2O_5 .



Por meio da análise elementar – EDS verifica-se que todos os materiais continham ródio em concentrações variando de zero a 10%, conforme tabela 9.

Tabela 9 - Resultado da análise elementar correspondentes ao percentual de Rh.

Amostras	a	b	c	d
Quantidade teórica - Rh	0	0,25	2,5	5
Quantidade incorporada - Rh	0	1,6	4	10

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na imagem pode-se perceber que houve um aumento da intensidade da cor dos materiais à medida que foi aumentando a concentração de ródio.

Figura 28a - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 1,6mol% Rh-Nb₂O₅.



Figura 28b - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 4mol% Rh-Nb₂O₅.

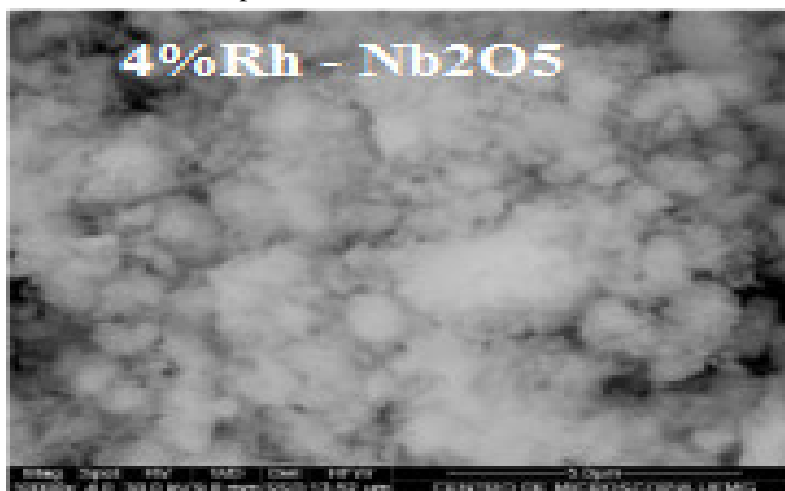
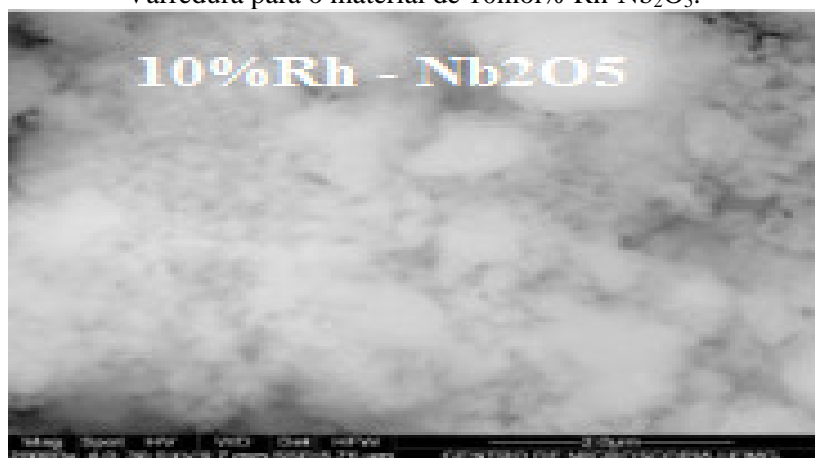


Figura 28c - Imagens formadas a partir das Micrografias Eletrônicas de Varredura para o material de 10mol% Rh-Nb₂O₅.

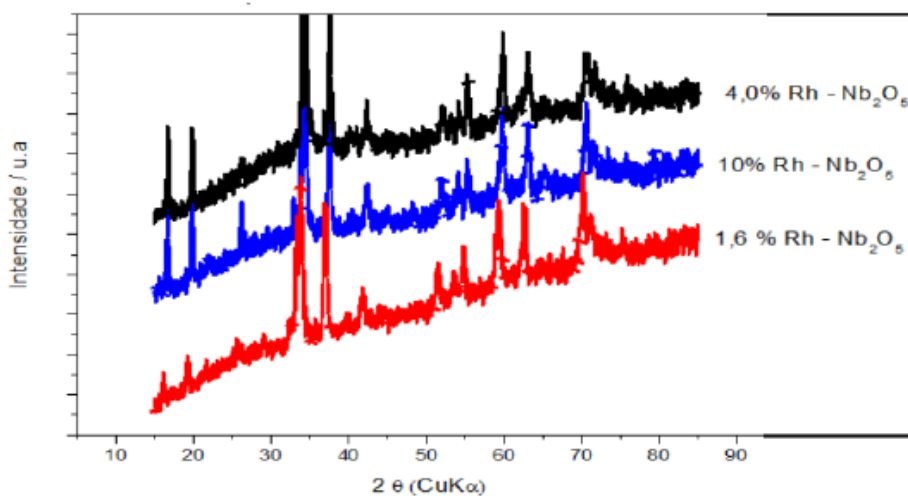


As micrografias (Figura 28 a, b e c) mostraram que o material 10mol%Rh-Nb₂O₅ apresentou superfície mais homogênea enquanto que os materiais 4%molRh-Nb₂O₅ (Figura 33a) e 1,6mol%Rh-Nb₂O₅ (Figura 33b) apresentam uma superfície um pouco mais granular.

3.1.3 Difração de raios-X

Na Figura 29 observam-se os difratogramas para os compósitos de nióbia modificada com ródio. Os difratogramas são semelhantes para todos os compósitos, indicando que os materiais são cristalinos e o óxido de nióbio (V) pode estar dopado com ródio. Os picos aparecem em 19,7; 33,9 e 37,7°.

Figura 29 - Difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados de 1,6mol% Rh-Nb₂O₅, 4mol% Rh-Nb₂O₅ e 10mol% Rh-Nb₂O₅.



Com os valores obtidos pelos difratogramas (Figura 29), foram calculadas as distâncias interpolares dos picos existentes e comparou-se com as distâncias das fichas JCPDS. Os resultados demonstraram características da formação de óxido de sódio e nióbio (Na₂Nb₄O₁₁, JCPDS 44-60).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2}\cos\theta}$$

Fórmula 01

Para verificar os diâmetros dos cristalitos foram analisados os difratogramas de raios-X (Figura 29) do óxido de nióbio utilizando-se a equação de Scherrer, em que L é a dimensão média dos cristalitos do pó, $\beta_{1/2}$ - largura a meia altura do pico e K É é uma constante, aproximadamente igual a 1, que depende da forma dos cristalitos. Os difratogramas foram ajustados com a função gaussiana e os resultados estão demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Diâmetro dos cristalitos de $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$, calculados da equação do Scherrer.

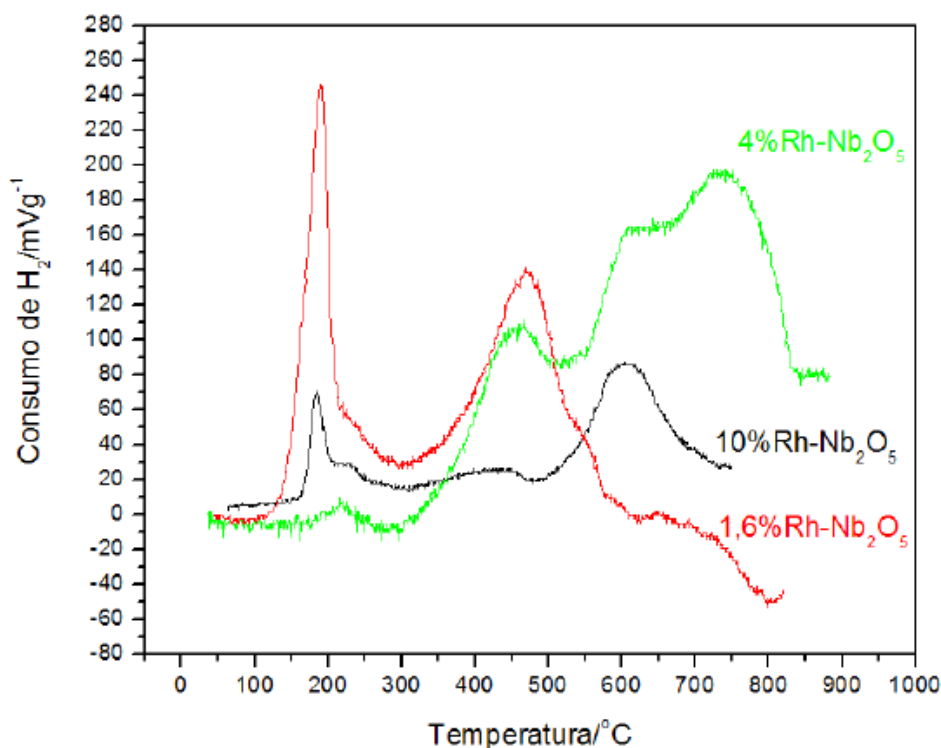
Compósitos	1,6mol%Rh – Nb_2O_5	4,0mol%Rh – Nb_2O_5	10,0mol%Rh – Nb_2O_5
Largura a meia altura (rad)	$5,05 \times 10^{-3}$	$6,33 \times 10^{-3}$	$6,387 \times 10^{-3}$
Ângulo (rad)	17,23	17,2	16,91
Diâmetro (Å°)	287,5	229,5	211,0
Diâmetro (nm)	29	23	21

Segundo Lopes et al. (2015) óxidos de nióbio (v) podem variar o diâmetro de 5 a 498nm de diâmetro dependendo do método de síntese.

3.1.4 Redução à temperatura programada (TPR)

As análises de redução à temperatura programada (TPR) indicaram dois picos de consumo de hidrogênio mais pronunciados, conforme Figura 30, sendo que o aumento da concentração de Rh nos compósitos diminuiu a temperatura de redução. O óxido de nióbio (V) apresenta pico de redução iniciando em cerca de 850 °C, com máximo em 952 °C, relacionado à redução superficial do material (GUARINO, 2014).

Figura 30 - Gráfico da Redução à temperatura programada de 1,6mol% Rh-Nb₂O₅, 4mol% Rh-Nb₂O₅ e 10mol% Rh-Nb₂O₅.



O compósito 1,6mol%Rh-Nb₂O₅ apresentou picos em 190 e 468°, o compósito 4mol%Rh-Nb₂O₅ apresentou picos em 458 e 608° e o compósito 10mol%Rh-Nb₂O₅ apresentou picos em 183 e 603° enquanto que a nióbia pura apresenta um perfil de redução típico com picos centrados em aproximadamente 610 e 700° relatado para a formação de NbO₂ a partir de Nb₂O₅.

O deslocamento pode ser correlacionado com a interação entre o óxido de ródio e a nióbia. O compósito 1,6%Rh-Nb₂O₅ apresentou um pico mais intenso à baixa temperatura, indicando um alto consumo de hidrogênio, e os compostos 4,0mol%Rh-Nb₂O₅ e 10mol%Rh-Nb₂O₅ apresentam mais altas temperaturas de redução, indicando uma maior estabilidade térmica, provavelmente, devido à incorporação do ródio na estrutura da nióbia. As

possíveis reduções do ródio devem ser: $\text{Rh}^{+4} \rightarrow \text{Rh}^{+3} \rightarrow \text{Rh}^0$. O material, 4,0mol%Rh-Nb₂O₅, apresentou grande consumo de H₂ de 550 a 850 °C.

3.1.5 Área superficial e volume dos poros

A área superficial é um importante resultado que permite avaliar a qualidade de um catalisador. Na Tabela 11 são representados a área superficial e o volume dos poros dos materiais sintetizados.

Observou-se que os materiais Rh-Nb₂O₅ apresentam uma área superficial próxima de 13 m².g⁻¹ e que esses resultados estão de acordo com a literatura, em que óxidos metálicos apresentam área superficial bem menor que materiais como o carvão.

Tabela 11 - Área superficial e volume dos poros dos materiais dopados com Rh.

Catalisadores	Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ .g ⁻¹)
1,6mol% Rh -Nb ₂ O ₅	14	0,006
4mol% Rh -Nb ₂ O ₅	13	0,005
10mol% Rh- Nb ₂ O ₅	13	0,005

3.2 Testes Catalíticos

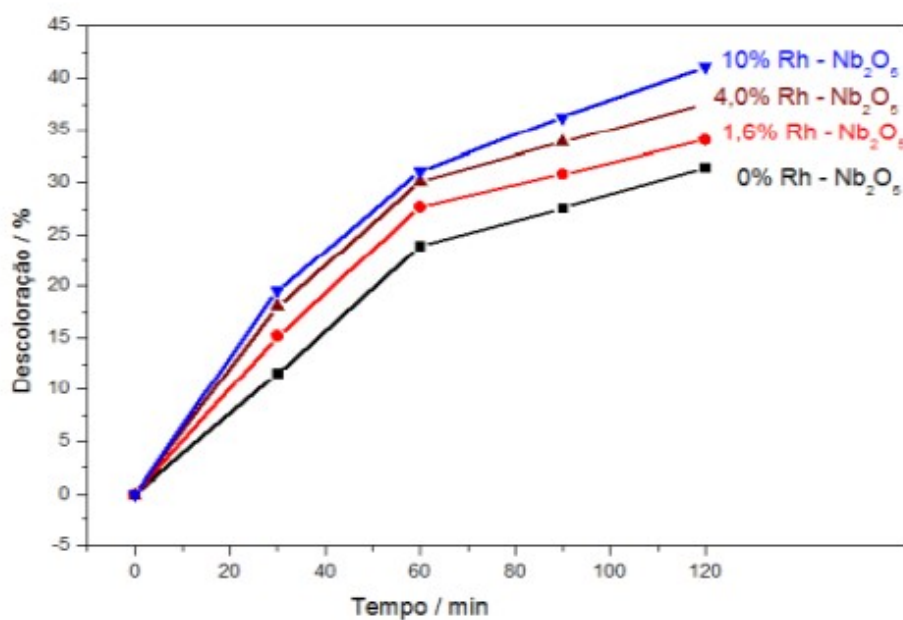
Os testes catalíticos foram Teste fotocatalítico para degradação de 80 mL de rodamina B 10 ppm utilizando 0,01mL de H₂O₂ (50%) e 20 mg de catalisador.

3.2.1 Teste fotocatalítico para degradação de 80 mL de rodamina B 10 ppm utilizando 0,01mL de H₂O₂ (50%) e 20 mg de catalisador

A atividade fotocatalítica foi investigada em degradação de corante orgânico rodamina B 10 ppm, utilizando 20 mg de Nb₂O₅ e 0,01 mL de peróxido

de hidrogênio 50%. Os resultados são representados na Figura 37. Todos os materiais conseguiram descolorir as soluções de rodamina B, sendo que os materiais de niobia dopada com 4 e 10mol% de ródio apresentaram melhores resultados. Observa-se que quanto maior a quantidade de dopante no óxido de nióbio maior a remoção de cor. (Figura 31). A melhor condição para o material ser utilizado em reações de oxidação são os materiais com maior concentração de ródio(4 e 10mol%) em 60 min de reação, conforme a Figura 31 em que os materiais apresentam maior inclinação.

Figura 31 - Atividade fotocatalítica utilizando 0,01 mL de H_2O_2 e 20 mg de catalisador (Rh-Nb₂O₅, 1,6mol% Rh-Nb₂O₅, 4mol% Rh-Nb₂O₅ e 10mol% Rh-Nb₂O₅.) e 80 mL de rodamina B 10 ppm.



4 CONCLUSÃO

Os materiais formados obtiveram diferentes cores variando de branco para cinza conforme aumento da porcentagem de ródio. As superfícies apresentaram-se homogênea, de forma granular com área superficial próxima de $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os testes fotocatalíticos demonstraram que o dopante melhorou a eficiência na remoção de cor do corante, removendo 45% de cor pelo material com 10mol%Rh-Nb₂O₅ em 120 min de reação.

REFERÊNCIAS

- ARSLAN, I.; BALCIOG, A. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse e,fluents by ferrioxalate-Fenton / UV-A and TiO₂/UV-A processes. **Dyes and Pigments**, London, v. 47, p. 207–218, 2000.
- BABAN, A. Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. **Dyes and Pigments**, London, v. 58, n. 2, p. 93–98, 2003.
- GUARINO, M. E. Avaliação da eficiência de catalisadores à base de cobre , ferro , níquel e cobalto , suportados em óxido de nióbio , na redução do óxido nítrico por monóxido de carbono . Evaluation of efficiency of copper, iron, nickel and cobalt based-catalysts supported on niobium oxide, toward nitric oxide reduction by carbon monoxide. **Exatas Online**, Jequié, v. 5, p. 13–28, 2014.
- HU, C. et al. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 35–47, 2003.
- LIU, C. B. et al. New photocatalyst for the degradation of organic dyes based on [Cu(ONCP)(4,4'-BPDA)_{1/2}(H₂O)·(4,4'-H₂BPDA)]_n. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 47, p. 80–83, 2014.
- SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; PAL, A. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO. **Dyes and Pigments**, London, v. 66, n. 3, p. 189–196, 2005.
- SLOKAR, Y. M.; MAJCEN LE MARECHAL, A. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, London, v. 37, n. 4, p. 335–356, 1998.
- SOBCZAK, I.; JAGODZINSKA, K.; ZIOLEK, M. Glycerol oxidation on gold catalysts supported on group five metal oxides: a comparative study with other metal oxides and carbon based catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 158, n. 1/2, p. 121–129, 2010.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.