

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E LICENCIATURA EM
QUÍMICA

LISIANNE FERNANDES TREVISANI

ESTUDO DA SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE
FOTOCATALISADORES DE Nb_2O_5

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Curitiba
2013

LISIANNE FERNANDES TREVISANI

ESTUDO DA SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE
FOTOCATALISADORES DE Nb₂O₅

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina de TCC 2, do curso de Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Co-Orientador: Prof^a. Dr^a. Adriane Martins de Freitas

Curitiba
2013

TERMO DE APROVAÇÃO

Lisianne Fernandes Trevisani

ESTUDO DA SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE FOTOCALISADORES DE Nb₂O₅

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca:

Membro 1–Prof. MeAlessandro Feitosa Machado

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 –Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora - Prof^ª. Dr^ª.Roberta Carolina P. Rizzo Domingues

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenadora de Curso - Prof^ª. Dr^ª.Danielle Caroline Schnitzler (UTFPR)

Curitiba, 8 de outubro de 2013.

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

A Deus, por sempre se mostrar presente;
Ao meu pai, por ter me ensinado mais do que
eu costumo admitir;
À minha família e ao André, por toda a força
que me ajudam a ter.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, a Deus, por me ensinar que tudo tem o momento certo para acontecer.

O meu muito obrigada às professoras Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues e Adriane Martins Freitas, pela orientação, ajuda e apoio no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao professor Alessandro Feitosa Machado, por aceitar participar da minha banca e pelas sugestões de melhorias ao projeto. Também ao professor Marcus Vinicius de Liz, por aceitar participar da banca e por sempre estar presente no desenvolvimento de meus experimentos, sugerindo alternativas e auxiliando em questões teóricas e práticas.

Às colegas de laboratório, Carla Gomes e Vânia Scherbate, que me ajudaram na realização dos experimentos e compartilharam as angústias, me apoiando para que tudo pudesse dar certo. Além delas, às meninas do preparo de química analítica, Rhaissa e Camila, e do almox, sempre dispostas a ajudar.

Meu agradecimento à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, pela doação do ácido níobico, precursor dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho e ao professor Dr. Patrício Zamora, por fornecer o TiO₂ P25® da Degussa a fim de que os testes pudessem ser realizados.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC – onde as caracterizações foram realizadas.

Não posso deixar de agradecer à minha mãe, por ser o meu chão em todos os momentos difíceis e por estar sempre comigo comemorando os bons, também às minhas irmãs e meus avós pelo carinho, apoio e preocupação e por me incentivar durante o curso.

Não menos importante, ao André, por ter sido meu refúgio em todos os momentos em que o curso quis me enlouquecer e por estar comigo para aproveitar as horas boas.

Agradeço também a todos os amigos que pude conhecer durante o curso, que me permitiram aproveitar cada momento e me desenvolver sempre mais.

“Vinde a mim, vós todos que estais aflitos sob o fardo, e eu vos aliviarei”.

(Mt 11, 28)

RESUMO

TREVISANI, Lisianne F. Estudo da Síntese, Caracterização e Desempenho de Fotocatalisadores de Nb_2O_5 . Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e Licenciatura em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

A poluição de ambientes aquáticos vem sendo uma preocupação constante nas últimas décadas. Em vista disso, indústrias cujos efluentes possuem maior potencial poluidor, seja pelo seu grande volume despejado, seja pelo potencial tóxico das substâncias eliminadas, devem investir em métodos mais eficazes de tratamento de efluentes. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando como uma alternativa de degradação rápida e eficaz mesmo para compostos cuja mineralização por métodos convencionais químicos ou biológicos é dificultada. A fotocatalise heterogênea é um dos POAs que possui grande aplicabilidade e estudos giram em torno dos substratos que podem ser degradados a partir desta técnica, mas também, e principalmente, dos fotocatalisadores que podem ser utilizados com maior eficiência. Destes, o que mais se destaca é o dióxido de titânio (TiO_2), devido à sua elevada atividade fotocatalítica, baixa toxicidade e grande estabilidade. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) também merece atenção, por possuir características estruturais e de *bandgap* semelhantes ao TiO_2 e pela sua abundância no Brasil, o que reduz muito seu custo. Neste trabalho, foi realizada a síntese de Nb_2O_5 a partir da calcinação do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) em três diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C). Os compostos preparados foram caracterizados por adsorção/dessorção de N_2 e por espectroscopia eletrônica de varredura, a fim de se determinar suas características estruturais. Foram também realizados testes fotocatalíticos de degradação do corante preto reativo 5, na concentração de 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, em pH 10, e tendo por variáveis o tipo do fotocatalisador preparado e a sua massa. Os resultados demonstraram a ocorrência de estruturas com baixa área superficial e volume de poros, e pouco fotoativas. Verificou-se, a partir da otimização, que a melhor condição foi com 652,2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Nb_2O_5 calcinado a 500 °C, a partir do qual se obteve 19% de redução total de área. Além dos testes fotocatalíticos, testes comparativos de desempenho entre TiO_2 e Nb_2O_5 , duração da reação e representatividade da fotólise e da adsorção na degradação final auxiliaram os resultados a se tornarem mais consistentes.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. Pentóxido de Nióbio. Preto Reativo 5. Caracterização do Nb_2O_5 .

ABSTRACT

TREVISANI, Lisianne F. Study on Synthesis, Characterization and Performance of Nb₂O₅ photocatalysts. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e Licenciatura em Química) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

The pollution of aquatic environments has been a constant concern in recent decades. In view of this, industries whose effluents have greater potential polluter, or by its large volume, or by the potential toxicity of the substances eliminated, should invest in most effective methods of wastewater treatment. The Advanced Oxidation Processes (AOPs) has emerged as an alternative to rapid and effective degradation even for compounds whose mineralization by conventional chemical or biological agents is hampered. The heterogeneous photocatalysis is one of the POAs that has wide applicability. Studies revolve around the substrates that can be degraded from this technique, and also around what photocatalysts can be used more efficiently. Of these, the one that stands out is the titanium dioxide (TiO₂), due to its high photocatalytic activity, low toxicity and high stability. The niobium pentoxide (Nb₂O₅) also deserves attention, because possesses the structural characteristics and bandgap similar to TiO₂ and also due its abundance in Brazil, which greatly reduces its cost. In this work, were performed the synthesis of Nb₂O₅ from calcination of niobic acid (Nb₂O₅.nH₂O) at three different temperatures (500, 700 and 900 ° C). The compounds obtained were characterized by adsorption/desorption of N₂ and scanning electron spectroscopy in order to determine its structural characteristics. Tests of photocatalytic degradation of Reactive Black 5 dye at a concentration of 50 mg.L⁻¹, pH 10 were also conducted, and the variables were the type of the photocatalyst prepared and its mass. The results showed a structure with low surface area and pore volume, and low photoactive. It was found from the optimization that the best condition was 652,2 mg.L⁻¹ of Nb₂O₅ calcined at 500 °C, from which was obtained a 19% reduction in total field. Besides the photocatalytic tests, comparative testing of performance between TiO₂ and Nb₂O₅, duration of response and representativeness of photolysis and adsorption in the final degradation helped the results to become more consistent.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Niobium pentoxide. Reactive Black 5. Characterization of Nb₂O₅.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Níveis energéticos dos materiais.....	19
FIGURA 2 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência. BC: Banda de condução.....	20
FIGURA 3 – Principais tipos de Isotermas.....	22
FIGURA 4 – Principais estruturas cristalinas do TiO ₂ : rutilo, brookita e anatase.....	26
FIGURA 5 – Unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do TT-Nb ₂ O ₅ . Pontos azuis – nióbio, pontos vermelhos - oxigênio	30
FIGURA 6 – Unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do T-Nb ₂ O ₅ . Pontos azuis – nióbio, pontos vermelhos - oxigênio	30
FIGURA 7 – Unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do H-Nb ₂ O ₅ . Pontos azuis – nióbio, pontos vermelhos - oxigênio.....	31
FIGURA 8 – Estrutura do corante preto reativo 5 ou preto remazol.....	33
FIGURA 9 – Reator utilizado nos testes fotocatalíticos.....	36
FIGURA 10 – Lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo original (a); bulbo de vidro adaptado (b).....	37
FIGURA 11 – Isotermas de adsorção (vermelho – adsorção (ida) e azul – dessorção (volta)). A – Ácido nióbico lavado; B – Nb ₂ O ₅ calcinado a 500 °C; C – Nb ₂ O ₅ calcinado a 700 °C; D – Nb ₂ O ₅ calcinado a 900 °C.....	41
FIGURA 12 – MEV do ácido nióbico lavado, Nb ₂ O ₅ calcinado a 500 °C, Nb ₂ O ₅ calcinado a 700 °C e Nb ₂ O ₅ calcinado a 900 °C, com aumento de 500x.....	44
FIGURA 13 – Espectro UV-Vis do corante preto reativo 5 a 50 mg.L ⁻¹	45
FIGURA 14 – Espectro UV-Vis do corante preto reativo 5 a 50 mg.L ⁻¹ , degradado com 150 mg de Nb ₂ O ₅ calcinado a 500 °C em pH 10 (condição otimizada).....	50
FIGURA 15 – Espectro de degradação do corante preto reativo 5 com TiO ₂ . RB5 a 50 mg.L ⁻¹ , 150 mg de TiO ₂ e pH10.....	56

FIGURA 16 – Espectro UV-Vis de degradação do preto reativo 5 na condição otimizada (pH 10, 150 mg Nb₂O₅ calcinado a 500°C e 50 mg.L⁻¹ de corante) após 180 minutos de reação.....58

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – Redução de área após 60 min de reação nos pH 4 e 10.....	48
GRÁFICO 2 – Redução de área total, dos grupos aromáticos, ácidos carboxílicos e do cromóforo no teste otimizado com pentóxido de nióbio.....	52
GRÁFICO 3 – Degradação total em relação à degradação por fotólise e por adsorção, na condição otimizada.....	54
GRÁFICO 4 – Degradação do cromóforo em relação à degradação por fotólise e por adsorção, na condição otimizada.....	55
GRÁFICO 5 – Redução de área do preto reativo 5 na condição otimizada (pH 10, 150 mg Nb ₂ O ₅ calcinado a 150 °C e 50 mg.L ⁻¹ de corante) após 180 minutos de reação....	59

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial de experimentos na otimização dos testes fotocatalíticos em pH constante.....	38
TABELA 2 – Resultados da caracterização por adsorção/dessorção de N ₂	42
TABELA 3 – Redução de área após 60 min de reação nos pH 4 e 10.....	47
TABELA 4 – Resultados da otimização do processo de degradação de preto reativo 5 por fotocatalise heterogênea. Preto reativo 5: 230 mL, 50 mg.L ⁻¹ ; Tempo de reação: 90 min.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	JUSTIFICATIVA	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	17
3.2	FOTOCATALISADORES.....	18
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES	21
3.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	25
3.5	PENTÓXIDO DE NIÓBIO (Nb ₂ O ₅).....	27
3.6	CORANTE PRETO REATIVO 5 (RB5).....	32
4	OBJETIVOS	34
4.1	OBJETIVO GERAL	34
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
5	METODOLOGIA	35
5.1	SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR.....	35
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	35
5.2.1	Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N ₂	35
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	36
5.3	TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	36
5.3.1	Otimização das condições experimentais.....	37
5.3.2	Teste de efeito da luz e de adsorção do Nb ₂ O ₅	39
5.3.3	Teste de desempenho usando TiO ₂	39
5.3.4	Estudos cinéticos.....	39
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	41
6.1.1	Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N ₂	41
6.1.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	43
6.2	TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	45
6.2.1	Otimização das condições experimentais.....	45
6.2.2	Teste de efeito da luz e de adsorção do Nb ₂ O ₅	53
6.2.3	Teste de desempenho usando TiO ₂	55
6.2.4	Estudos cinéticos com Nb ₂ O ₅	57
7	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve uma crescente degradação dos recursos naturais, devido, principalmente, a fatores como o aumento da população mundial, o aumento do consumo de bens e, conseqüentemente, a maior geração de resíduos, e o aumento na atividade industrial das cidades. Isso, somado à falta de políticas apropriadas de controle e tratamento de resíduos, tem agravado cada vez mais as condições ambientais, o que leva à busca por alternativas para um efetivo controle da poluição.

Um dos maiores problemas de efluentes industriais se refere aos provindos, principalmente de indústrias têxteis, de curtume, indústrias que fabricam corantes, papel e celulose, fábricas de galvanoplastia e empresas de alimentos, as quais geram elevado volume de efluente altamente colorido (PATIL; NAIK; SHRIVASTAVA, 2011). Nas indústrias têxteis, em especial, cerca de 10% a 15% dos corantes utilizados durante o processo de tingimento não são fixados nos substratos e acabam sendo eliminados no efluente (FRAGA; ZANONI, 2009).

Os corantes, devido às suas características estruturais, são facilmente detectados a olho nu, mesmo em concentrações muito baixas, como 1 mg.L^{-1} . Em relação a isso, existem vantagens, como a facilidade de se detectar a presença destes contaminantes em meio aquático, mas também há a desvantagem de que mesmo em pouquíssima quantidade, a presença dos corantes traz prejuízo à vida aquática, por prejudicar, dentre outras coisas, a entrada de luz no meio (CANTÃO et al., 2010 e PATIL; NAIK; SHRIVASTAVA, 2011). Cerca de 60% de todos os corantes utilizados atualmente em todo o mundo (SOUZA; ZAMORA, 2005) pertence à classe dos azocorantes, caracterizada pela ligação -N=N- ligada a sistemas aromáticos (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). Eles não são considerados tóxicos, mas são resistentes ao tratamento biológico convencional e podem sofrer degradação parcial, originando compostos muito mais tóxicos que os corantes originais, alguns com caráter carcinogênico, como dioxinas e furanos (SOUZA; ZAMORA, 2005 e NOGUEIRA, 1998).

O tratamento de efluentes pode se dar a partir de processos físicos, biológicos ou químicos. Os processos físicos, desde decantação, sedimentação, flotação,

adsorção até mesmo os mais sofisticados, como a osmose reversa, nada mais são do que uma remediação dos contaminantes, uma vez que não promovem a eliminação do agente poluente, mas somente sua separação de fase. São tidos, portanto, como pré-tratamentos, pois permitem a concentração dos contaminantes em uma fase para posterior degradação. Os tratamentos biológicos, como a utilização dos sistemas de lagoas aeradas e de lodos ativados, vêm sendo bastante aplicados, mas produzem grandes quantidades de lodo, o qual deve ser devidamente destinado, o que aumenta o custo do processo, além de ser um tratamento ineficiente na degradação de compostos recalcitrantes (REZENDE et al., 2012).

Dentre os processos químicos de tratamento de efluentes, uma alternativa que cada vez mais se destaca são os processos oxidativos avançados, os chamados POAs, especialmente recomendados para a degradação rápida de compostos com grande estabilidade química e baixa biodegradabilidade, como álcoois, corantes, hidrocarbonetos clorados e pesticidas (POYATOS et al., 2009, SANTANA; MACHADO, 2006 e CANTÃO et al., 2010). Dentre os POAs se destacam os processos UV/H₂O₂, a reação foto-Fenton e a fotocatalise heterogênea com óxido de titânio (BESSEGATO; SANTOS; LINDINO, 2012). Nestes processos, há a formação do radical hidroxila (\bullet OH), que participa como agente oxidante (SILVA et al., 2002). Por ser uma espécie com elevado poder oxidativo ($E_0 = 2,8$ V), este radical leva a completa mineralização – formação de CO₂, água e ácidos inorgânicos – de diversos compostos em tempo relativamente curto. Os processos podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos e podem se dar com ou sem irradiação (NOGUEIRA, 1998).

Dentro do grupo dos processos oxidativos avançados heterogêneos está a fotocatalise heterogênea, a qual tem se mostrado uma alternativa promissora nas últimas décadas. Neste tipo de POA, utilizam-se semicondutores fotoativados atuando como fotocatalisadores para a degradação dos substratos (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). O fotocatalisador pode ser aplicado em forma de pó suspenso ou pode ser imobilizado em diversos tipos de suporte, como vidro, quartzo ou aço inoxidável. Nos dois casos de utilização, surgem vantagens e desvantagens: no caso do fotocatalisador imobilizado, ocorre uma redução significativa na área disponível à reação e, conseqüentemente, redução da atividade fotocatalítica; já no caso da

suspensão, mantém-se a elevada atividade do catalisador, mas há o inconveniente de separar as partículas de catalisador após a reação (MOZIA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2005).

Os semicondutores mais utilizados em fotocatalise heterogênea são os óxidos metálicos TiO_2 , ZnO , WO_3 , SrO_3 e Fe_2O_3 (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). Destes, o fotocatalisador que se destaca é o dióxido de titânio (TiO_2), devido à sua não toxicidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (MOZIA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2005 e CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009), além de seu baixo valor de *bandgap* (3.2 eV) (PRADO et al., 2008). O pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , vem sendo cada vez mais estudado como um dos fotocatalisadores com atividade promissora, pois, além de se tratar de um material que pode ser amplamente aplicado, como fotocatalisador ou como suporte para catalisadores, o Brasil possui uma abundância natural de nióbio (CANTÃO et al., 2010). Somado a isso, devido ao fato de seus hidrocólóides não apresentarem grande estabilidade, o que facilita a separação ao final da reação, o Nb_2O_5 permite sua reutilização, evitando grandes gastos, de acordo com os princípios da química verde (PRADO et al., 2008).

Este trabalho propõe o estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb_2O_5 . O qual se dará a partir da síntese em três diferentes temperaturas de calcinação, de forma que seja possível avaliar a diferença estrutural e de desempenho que estas temperaturas causam.

2 JUSTIFICATIVA

Desde a descoberta das tecnologias de POAs e de suas aplicações em tratamentos de efluentes e águas, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos a fim de se aperfeiçoar as metodologias, aumentando seu rendimento e reduzindo custos de operação. No que se refere à fotocatalise heterogênea, em específico aos fotocatalisadores utilizados por esta técnica, existem dois fatores principais a serem enfocados quando da busca por aprimoramentos: melhores conformações de reatores fotocatalíticos, que possam ser utilizados também em escala industrial; e melhores catalisadores. Apesar dos vários trabalhos que demonstram boas eficiências de degradação de fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas e corantes a partir da utilização do dióxido de titânio (TiO_2) (NOGUEIRA, 1998), suas características de aplicabilidade e reaproveitamento levam à busca por fotocatalisadores que tenham desempenho tão bom ou melhor que este semicondutor.

Essa busca, somada a grande abundância de nióbio no Brasil e aos resultados promissores de estudos a respeito da atividade fotocatalítica do semicondutor Nb_2O_5 conduzem a uma pesquisa mais intensa a respeito não somente das possibilidades de degradação a partir deste catalisador, mas de novas e mais eficientes formas de produção do mesmo. Em vista disso, a possibilidade de se produzir o pentóxido de nióbio, obtendo-se um produto com boas características fotocatalíticas e que possa ser posteriormente utilizado em ensaios de degradação é uma alternativa que deve ser aplicada.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A reação de fotocatalise heterogênea se dá a partir da ativação de um semicondutor através de luz solar ou artificial e, para que esta reação ocorra, são necessários três componentes principais: um fóton emitido no comprimento de onda adequado à ativação do catalisador, um catalisador e um agente oxidante forte - na maioria dos casos, o radical hidroxila formado a partir da água do meio (POYATOS et al., 2009). Neste tipo de reação, o fotocatalisador captura fótons com energia superior à de seu *bandgap* para criar um par elétron-lacuna. A carga capturada interage com água e oxigênio, presentes no meio, produzindo os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estes radicais são altamente reativos e possuem a capacidade de oxidar poluentes e mineralizá-los a água, CO_2 e ácidos inorgânicos (PATIL; NAIK; SHRIVASTAVA, 2011).

Além dos contaminantes orgânicos como alcanos, cloroalifáticos, alcoóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes, compostos inorgânicos como HCN e H_2S também podem ser foto oxidados, sendo que a fotocatalise heterogênea apresenta boa eficiência de degradação em comparação a outros métodos oxidativos (NOGUEIRA, 1998). As principais vantagens que podem ser citadas quando da aplicação de fotocatalise heterogênea são a grande quantidade de compostos passíveis de sofrer mineralização a partir desta técnica, a possibilidade de se eliminar receptores adicionais de elétrons como o peróxido de hidrogênio, além da possibilidade de se utilizar, dependendo de cada caso, a luz solar como fonte ativadora da reação (FERREIRA; DANIEL, 2004). Isso tudo dá à fotocatalise heterogênea uma ampla gama de aplicações, as quais envolvem desde purificação de água e do ar, desodorização e esterilização até a impregnação de superfícies como vidros, túneis de auto-estradas e placas de sinalização com semicondutores a fim de promover atividades auto-limpantes (Tipe™ Library, 2013).

3.2 FOTOCATALISADORES

Nos processos oxidativos avançados de fotocatalise heterogênea, os fotocatalisadores são catalisadores ativados não por substâncias químicas, mas pela energia luminosa. É possível definir um fotocatalisador como uma substância que é ativada pela absorção de um fóton de energia e que tem a capacidade de acelerar uma determinada reação sem ser consumida por ela. Para ser considerado ideal, é necessário que seja uma substância com características de elevada atividade fotocatalítica, resistência a altas temperaturas e ao atrito e estabilidades mecânica e química (POYATOS et al., 2009). Existem vários fatores que influenciam na atividade fotocatalítica, como a estrutura do catalisador, o tamanho das partículas do mesmo e das demais partículas envolvidas na reação, a área superficial do catalisador e outras características como sua resistência mecânica. Além disso, a atividade fotocatalítica está diretamente relacionada não só com as propriedades do catalisador, mas também com as da espécie a ser degradada e com as condições experimentais nas quais se dá a reação. Por isso, são necessários vários estudos a respeito das melhores condições da fotocatalise, uma vez que um catalisador que tenha um rendimento catalítico elevado com um determinado composto pode não ser ideal para outros compostos semelhantes, mesmo mantendo as condições de operação (DE LASA; SERRANOS; SALAICES, 2005).

O catalisador pode se apresentar como forma de semicondutores livres ou imobilizados. Prefere-se, geralmente, a utilização de semicondutores imobilizados, ou seja, aderidos à parede interna do reator ou a alguma substância suporte. Isso porque, no caso da utilização de catalisadores em suspensão, ou seja, livres, pode haver dificuldades quanto à promoção da suspensão do semicondutor de maneira ideal, a penetração da irradiação no meio reacional, além da posterior separação dos produtos e do catalisador, o que acaba por aumentar o tempo da reação (BESSEGATO; SANTOS; LINDINO, 2012).

Materiais semicondutores são utilizados como catalisadores em processos fotocatalíticos devido à sua estrutura eletrônica, formada por uma banda de valência (BV) – maior nível de energia ocupado – e uma banda de condução (BC) – menor

estado de energia não ocupado – separadas por uma região livre chamada *bandgap* (SANTOS, 2012). A figura 1 ilustra a diferença entre as estruturas de materiais semicondutores, condutores e não condutores.

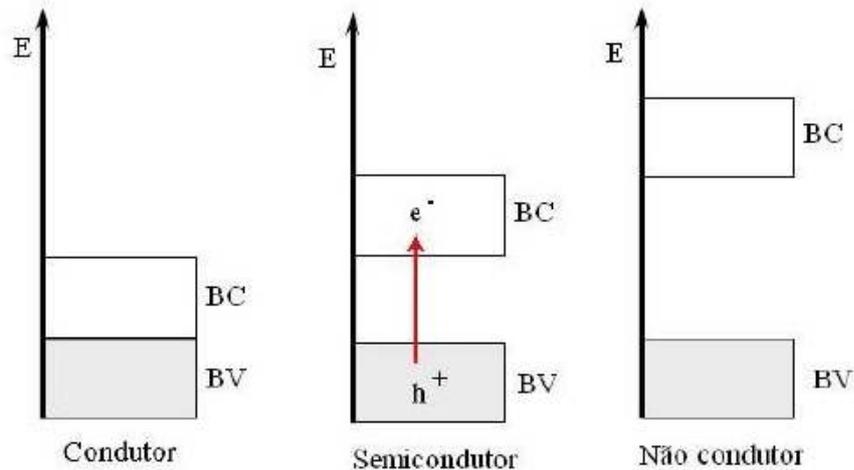


Figura 1 - Níveis energéticos dos materiais
 Fonte: RODRIGUES (2007).

Quando ocorre a absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap*, há a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução e a geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência com potencial bastante positivo (entre +2,0 e +3,5 V). A figura 2 mostra um esquema representativo da partícula de um semicondutor. Este potencial gera radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais, posteriormente, oxidam o contaminante presente no meio. As equações (1) a (3) mostram a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$.

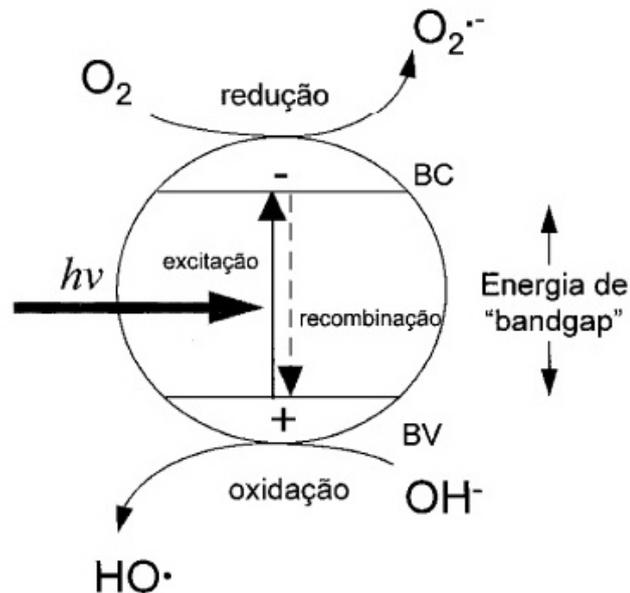
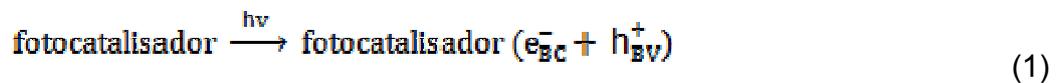


Figura 2 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência. BC: Banda de condução
Fonte: NOGUEIRA (1998).

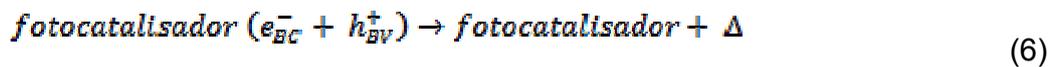


Existem, também, trabalhos indicando que o mecanismo de oxidação dos compostos poluentes pode se dar através de outras espécies radiculares derivadas do oxigênio, como o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e o radical hidroperoxila ($\bullet\text{HO}_2$), e não somente a partir do radical hidroxila (NOGUEIRA, 1998), conforme mostrado nas equações (4) e (5).





A excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução só é realizada a partir da absorção de fótons com energias superiores à energia do *bandgap*, se os fótons absorvidos tiverem energia inferior a esta ou de maior comprimento de onda, a energia absorvida é dissipada na forma de calor (SANTOS, 2012). Da mesma forma, quando a lacuna é formada após a excitação do elétron, estes podem se recombinar em pouquíssimo tempo, liberando calor, conforme mostrado na equação (6) (ABREU, 2010).



A fotocatalise se dá justamente a partir do impedimento dessa recombinação por meio da reação do elétron e da lacuna formados com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente. Para que essa reação ocorra, é necessário que as partículas sequestrantes de elétrons, como por exemplo, oxigênio e peróxido de hidrogênio, estejam disponíveis na superfície do semicondutor, possibilitando reações redox subseqüentes (ABREU, 2010 e SILVA et al., 2002).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES

A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento do catalisador, bem como as características superficiais do material obtido, como área específica (S_g), volume específico de poros (V_p) e distribuição de tamanhos de poros.

3.3.1 Adsorção/ Dessorção de N₂

O método de adsorção/dessorção de N₂ se baseia no comportamento de um sólido quando exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante. O que ocorre é que o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo um aumento

da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás até que estes parâmetros assumam valores constantes. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela variação da pressão por meio da aplicação das leis dos gases e é uma função da interação entre o gás e o sólido, sendo característica de cada espécie (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

A partir das medidas obtidas durante a adsorção e dessorção, é possível se construir uma isoterma, a qual se revela de fundamental importância para a interpretação dos resultados, uma vez que sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

Existem diversos tipos de isotermas, porém apenas 6 tipos principais, sendo que os cinco primeiros tipos foram sugeridos por Brunauer em 1938. A figura 3 mostra os tipos principais de isotermas.

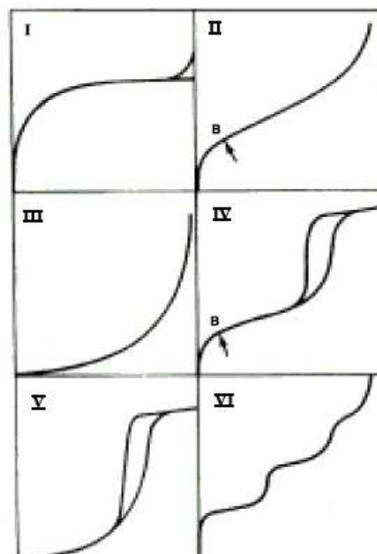


Figura 3 - Principais tipos de isotermas.
 Fonte: TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES (2001).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, um caso bastante raro. Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos – o ramo inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso – essa variação visualizada na isoterma é chamada de histerese, a qual é mais pronunciada em maiores dispersões de tamanhos de poro. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. É importante ressaltar que a ausência de histerese não significa, necessariamente, a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se obter informações sobre a área de um sólido a partir dos resultados obtidos em suas isotermas, sendo a principal teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás, proposta por Langmuir em 1918. Este modelo matemático considera que o número de moléculas que evaporam da superfície do sólido é igual ao número de moléculas que condensam sobre essa superfície. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada V_m através do volume de gás adsorvido V a uma determinada pressão (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001). A equação 7 de BET é disposta a seguir:

$$P / V(P_0 - P) = 1/V_{mc} + [(c - 1) / V_{mc}] P / P_0 \quad (7)$$

Onde $c = \exp[(Q_1 - Q_L)/RT]$.

O gráfico de $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 dá origem a uma reta de coeficiente angular igual a $(c - 1)/V_{mc}$ e coeficiente linear igual a $1/V_{mc}$. Essa expressão pode descrever as isotermas dos tipos I, II e III, dependendo da magnitude da constante c . Se c apresentar um valor maior que 2, a equação dará origem a uma curva com o formato da isoterma do tipo II. À medida que c assume valores menores que 2, mas ainda positivos, a curva começa a assumir o formato da isoterma do tipo III. Mesmo em sistemas com valores de c altos, para os quais o início da formação da multicamada é bastante evidente, a faixa de validade da equação se mantém a mesma, diminuindo quando c assume valores menores que 100 ou maiores que 20.011 (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da estrutura porosa de um material pode ser acompanhado pela análise da topografia do mesmo através da microscopia eletrônica de varredura. Esta técnica propicia a visualização do tamanho e da distribuição dos agregados de microesferas na superfície das pérolas de um material (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001). Pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e transmissão é possível verificar as diferenças estruturais formadas nos fotocatalisadores devido à variação de temperatura utilizada no preparo dos materiais. A MEV permite observar a morfologia superficial e o tamanho das partículas do óxido (BOLZON, 2007).

O princípio do funcionamento da MEV consiste em utilizar um feixe de pequeno diâmetro de elétrons para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A maioria dos instrumentos utilizam como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe de elétrons é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Esse feixe interage com a amostra e produz elétrons e fótons, que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo (MOREIRA, 2011).

3.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Diversos semicondutores podem ser usados como catalisadores em processos de oxidação e redução devido à sua estrutura eletrônica, como TiO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS e Fe₂O₃. No entanto, é preciso levar em conta a combinação de fatores importantes nestes tipos de reação, como a fotoatividade e a fotoestabilidade, o que muitas vezes não é ideal. Um exemplo disso é o semicondutor CdS o qual, apesar de absorver radiações de até 510 nm, sofre fotocorrosão, gerando Cd²⁺ e S²⁻, o que acaba por inviabilizar a utilização deste composto em processos de descontaminação. Dentre os semicondutores disponíveis, o dióxido de titânio (TiO₂) é o mais amplamente estudado, principalmente devido às suas características de não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma grande faixa de pH (NOGUEIRA, 1998 e BESSEGATO; SANTOS; LINDINO, 2012).

O dióxido de titânio, também chamado de anidrido titânico, branco de titânio ou óxido titânico é um pó que varia de coloração dependendo do seu grau de pureza, podendo apresentar aspecto desde branco, passando pelo cinza até preto. É utilizado como pigmento branco em tintas, papel, borracha, plástico e mesmo em cosméticos. A pureza deste óxido depende, dentre outros fatores, do tamanho do cristal e da porosidade de sua estrutura cristalina, aspectos estes que influenciam também, e em grande proporção, a atividade fotocatalítica do material. Outro fator determinante da elevada fotoatividade deste semicondutor é sua grande área superficial, que o torna facilmente disponível para reações de óxido-redução (DE LASA; SERRANOS; SALAICES, 2005).

O TiO₂ está perto de ser um fotocatalisador ideal, pois além dos fatores já citados, pode-se considerar também seu relativo baixo custo, sua estabilidade química e sua capacidade de apresentar lacunas fotogeradas altamente oxidantes, capazes de promover a oxidação de compostos orgânicos e de inativar microrganismos (SANTOS, 2012). Apesar disso, o dióxido de titânio possui como grande desvantagem a dificuldade de ser recuperado por filtração após as reações, devido ao fato de ser um pó de dimensões reduzidas e formar colóides altamente estáveis com a água (COSTA; PRADO, 2009).

O TiO_2 pode se apresentar em três formas cristalinas diferentes: anatase, rutilo e brookita, conforme demonstrado na figura 4. A fase anatase, no entanto, é a mais estudada com aplicação fotocatalítica por possuir o maior valor de *bandgap* quando comparada com as demais formas (3,2 eV, enquanto rutilo possui 3,0 eV e brookita não possui *bandgap*) (DE LASA; SERRANOS; SALAICES, 2005; SANTOS, 2012 e COSTA; PRADO, 2009).

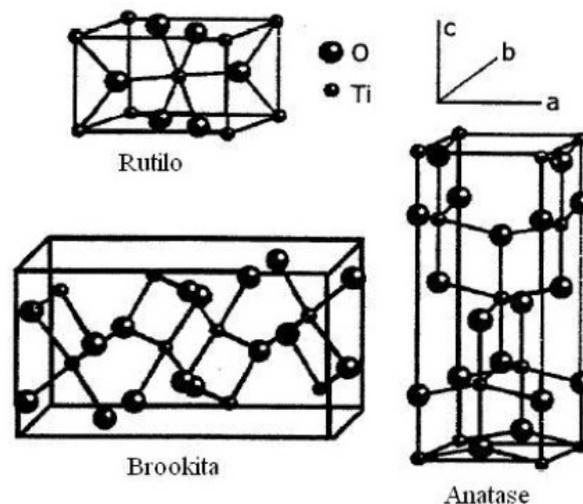


Figura 4 - Principais estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo, brookita e anatase.
Fonte: RODRIGUES (2007).

O dióxido de titânio mais usado em reações fotocatalíticas é da Degussa, o TiO_2 P25®, que possui uma mistura de estruturas na proporção de 70% anatase e 30% rutilo. Este tipo de TiO_2 possui área superficial em torno de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, partículas com tamanho de aproximadamente 30 nm e uma microestrutura cristalina complexa, a qual promove melhor separação de cargas e inibe sua recombinação. Outras tentativas para minimizar essa recombinação de cargas tem sido estudadas, como a incorporação de metais à estrutura cristalina ou à superfície do fotocatalisador (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009, MACHADO, 2006 e MALATO et al., 2009).

O dióxido de titânio tem sido, sem dúvidas, o fotocatalisador mais utilizado em reações de fotocatalise heterogênea devido à sua bem conhecida estrutura e sua alta atividade catalítica. No entanto, esta atividade ainda não é suficiente para aplicações

comerciais, especialmente devido à sua dificuldade de separação após a reação. Nesse sentido, várias pesquisas vem sendo feitas a fim de otimizar esta atividade, pela mistura com diferentes óxidos de semicondutores que possibilitem, também, uma melhor separação de cargas, evitando a recombinação, ou mesmo buscando novos semicondutores com potencial de utilização em fotocatalise heterogênea (FERRARI-LIMA et al., 2013).

3.5 PENTÓXIDO DE NIÓBIO (NB₂O₅)

Nas últimas décadas, surgiram diversos estudos buscando novos óxidos semicondutores que apresentem boa atividade fotocatalítica. Estas pesquisas são fundamentadas em óxidos que apresentem características semelhantes às do dióxido de titânio, principalmente no que se refere a sua energia de *bandgap*. Dentre os compostos alternativos em vista, destacam-se o ZnO e o Nb₂O₅. As pesquisas envolvendo estes semicondutores tratam de sua utilização puros ou combinados ao TiO₂, em suspensão ou imobilizados. Evidenciou-se, a partir disso, que o Nb₂O₅ apresenta boa fotoatividade na degradação de corantes e degrada com eficiência efluentes de indústria têxtil, vinhaça e fenol (SANTANA; MACHADO, 2010).

A abundância do nióbio na crosta terrestre é de cerca de 20 mg.L⁻¹. O nióbio não ocorre livre e está geralmente aderido a minerais de tântalo. O principal produtor mundial de nióbio é o Brasil, responsável por cerca de 60% de toda a produção, seguido por Canadá, Nigéria e Zaire (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Compostos de nióbio vem sendo usados no desenvolvimento de baterias, células solares nanocristalinas e em fotocatalise (SCHMITT; AEGERTER, 2001), sendo atualmente sua principal aplicação em ligas para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão, além disso, possui grande aplicação em superligas que operam a altas temperaturas em turbinas de aeronaves a jato. O nióbio é também adicionado ao aço inoxidável utilizado em sistemas de escapamento dos automóveis, e ainda na produção de ligas supercondutoras de nióbio-

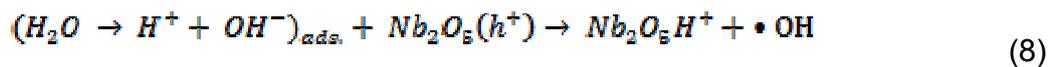
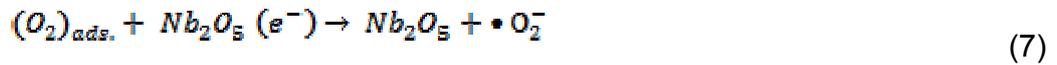
titânio usadas na fabricação de magnetos para tomógrafos de ressonância magnética (NOGUEIRA, 2011).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o óxido mais estável do nióbio e se apresenta na forma de um sólido branco, insolúvel em água e inerte – exceto em reações com HF e álcalis fundidos (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Os estudos da utilização do óxido de nióbio tomaram grandes proporções no Brasil devido à abundância de nióbio no país e devido ao grande potencial de aplicação deste material como catalisador e como suporte catalítico (SANTOS, 2012). Especialmente em fotocatalise heterogênea, os óxidos de nióbio apresentam grande potencial, tanto utilizados como fotocatalisadores quanto quando adicionados em pequenas quantidades a outros catalisadores (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Quando adicionado a outros catalisadores, o pentóxido de nióbio promove um aumento da atividade catalítica e seletividade, além de prolongar a vida útil do catalisador (BOLZON; PRADO, 2011).

Algumas características relevantes deste semiconductor são, além de sua excelente estabilidade, a boa resistência à corrosão que possui tanto em meio ácido quanto em meio básico (AVELLANEDA; AEGERTER; PAWLICKA, 1998). Somado a isso, as características texturais do Nb_2O_5 são bastante semelhantes às do TiO_2 , uma vez que ambos são pouco porosos e apresentam valores de área específica correspondentes. A semelhança na textura destes dois óxidos possibilita uma comparação de suas atividades fotocatalíticas (SANTANA; MACHADO, 2010). No que se refere à energia de *bandgap*, a do Nb_2O_5 é também bastante próxima à do TiO_2 – 3,4 eV no nióbio e 3,2 eV no titânio – sendo possível, ainda, a diminuição desta energia a partir de métodos como a dopagem com metais ou não metais e o tratamento com peróxido de hidrogênio (SANTOS, 2012 e BOLZON; PRADO, 2011).

A ativação do Nb_2O_5 se dá a partir da radiação na região do UVB (320 a 280 nm) (ZHAO et al., 2012), essa incidência de radiação leva à excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, disponibilizando este elétron para o início de reações redox. Os receptores de elétrons podem ser tanto moléculas de oxigênio quanto de água adsorvidas na superfície do catalisador, conforme demonstrado nas equações (7) e (8), respectivamente. Estas reações levam à formação

de radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2$) e hidroxila ($\bullet\text{OH}$), ambos fortemente oxidantes e capazes de degradar compostos orgânicos (SANTOS, 2012).



Estudos recentes comprovaram a possibilidade de se produzir um fotocatalisador impregnado à base de Nb_2O_5 que possua características fotocatalíticas próximas ou mesmo superiores às do TiO_2 , desde que se faça um estudo aprofundado das melhores condições de operação do catalisador em cada substrato a ser degradado (SANTANA; MACHADO, 2010).

O pentóxido de nióbio existe em muitas formas polimórficas: TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal), T- Nb_2O_5 (ortorrômbica) e H- Nb_2O_5 (monoclínica) são as fases mais comuns. A estrutura mais estável termodinamicamente é a H-fase, enquanto que a T-fase é a menos estável. Modificar a fase T em H é relativamente fácil, bastando apenas um tratamento térmico. O ácido nióbico amorfo se cristaliza com o tratamento térmico, adquirindo configurações hexagonais (REZENDE et al., 2012), ele pode ser convertido em T- Nb_2O_5 quando tratado em temperaturas por volta de 500 °C (LOPES, 2003). Quando aquecida de 700 a 800 °C, a fase T- Nb_2O_5 transforma-se em TT- Nb_2O_5 . Já a fase H- Nb_2O_5 surge ao se aquecer quaisquer das outras formas em temperaturas próximas a 1100 °C (ZHAO et al., 2012, LOPES, 2003 e WANG et al., 2001). Essas transições polimórficas acontecem lentamente e em temperaturas que ainda não são bem definidas, sendo irreversíveis (LOPES, 2003).

Na figura 5, é possível observar uma unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do TT- Nb_2O_5 , na qual cada átomo de Nb fica no centro de quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio no plano ab, e uma estrutura de cadeia de Nb-O-Nb-O se forma ao longo do eixo c (ZHAO et al., 2012 e PAULIS et al., 1998).

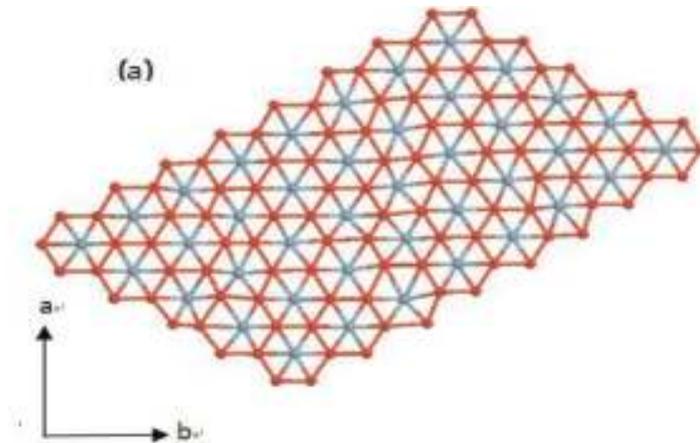


Figura 5 - Unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do TT-Nb₂O₅. Pontos azuis – nióbio, pontos vermelhos – oxigênio.

Fonte: Zhao et al. (2012).

A estrutura do T-Nb₂O₅, apresentada na figura 6, é construída por uma célula unitária ortorrômbica na qual cada átomo de Nb é cercado por seis ou sete átomos de oxigênio, formando um octaedro distorcido ou uma bipirâmide pentagonal (ZHAO et al., 2012 e PAULIS et al., 1998).

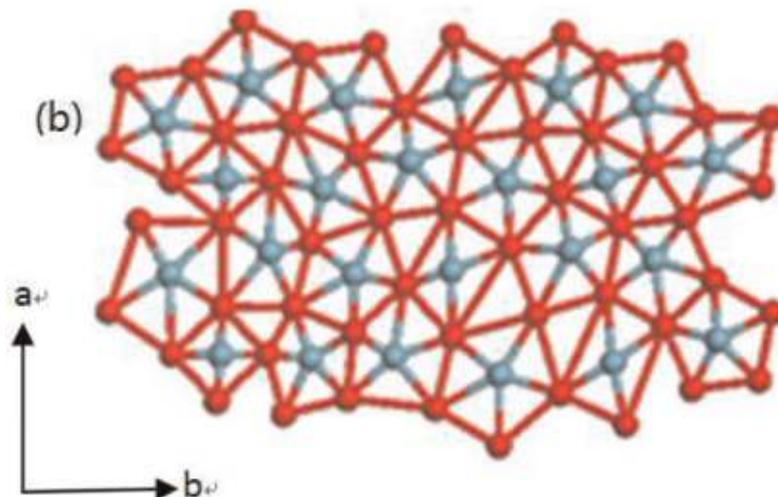


Figura 6 - Unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do T-Nb₂O₅. Pontos azuis – nióbio, pontos vermelhos – oxigênio.

Fonte: Zhao et al. (2012).

A estrutura monoclinica do $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, apresentada na figura 7, contém blocos 3×4 e 3×5 constituídos por octaedros de NbO_6 . Estes blocos são acoplados através da partilha de suas arestas com um deslocamento de metade de uma dimensão de célula de unidade ao longo do eixo c , em configuração ortorrômbica (ZHAO et al., 2012, PAULIS et al., 1998 e LOPES, 2003).

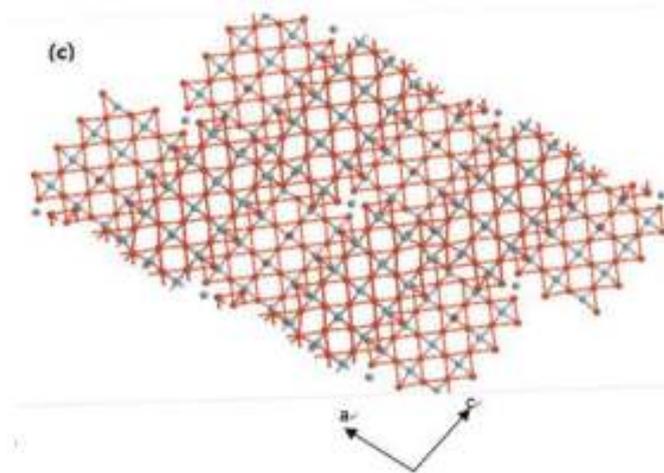


Figura 7 - Unidade celular da estrutura pseudo-hexagonal do $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Pontos azuis – nióbio, pontos vermelhos – oxigênio.

Fonte: Zhao et al. (2012).

O material precursor, as impurezas e o método de preparação influenciam não somente nas propriedades de textura dos óxidos de nióbio que serão formados, mas também em sua estrutura cristalina e, conseqüentemente, nas propriedades de acidez do Nb_2O_5 (PAULIS et al., 1998 e LOPES, 2003). A acidez do pentóxido de nióbio cai com o aumento da temperatura de transformação, devido à crescente desidratação a partir do ácido nióbico, ao contrário do que ocorre em outros óxidos metálicos (ZHAO et al., 2012 e FLORENTINO et al., 1992). Essa redução de acidez é acompanhada por uma queda significativa da área superficial (FLORENTINO et al., 1992).

Tendo em vista a grande variabilidade de estrutura que diferentes temperaturas de calcinação podem proporcionar, é essencial que se faça uma caracterização do material obtido, a fim de se verificar a estrutura em que ele se encontra e, assim, prever sua atividade fotocatalítica nas reações (BOLZON; PRADO, 2011).

3.6 CORANTE PRETO REATIVO 5 (RB5)

A classificação dos corantes é feita de acordo com suas estruturas moleculares e a presença ou não de grupos característicos. A classe dos azocorantes possui grande importância devido a se tratar de corantes altamente utilizados tanto na indústria têxtil quanto na do couro. Trata-se de corantes que apresentam em sua estrutura um ou mais grupamentos azo (-N=N-), além de formar ligações entre dois ou mais anéis aromáticos (COSTA et al., 2010).

A principal preocupação quando da utilização destes corantes é quanto ao tratamento de seus efluentes, pois, devido às suas características, uma degradação parcial pode formar aminas aromáticas, compostos químicos perigosos pelo seu potencial carcinogênico e que são altamente tóxicos à vida aquática. A perda de cor destes corantes se dá justamente pela quebra da ligação azo, o que pode dar a impressão de que o corante foi totalmente degradado, e é aí que está a preocupação, pois simplesmente essa quebra de ligação, sem continuidade de tratamento, leva à permanência de compostos tóxicos no meio (COSTA et al., 2010).

O corante preto reativo 5, ou preto remazol, em especial, é um corante diazo, ou seja, possui dois grupamentos azo em sua estrutura – dois anéis aromáticos ligados a uma dupla ligação entre nitrogênios -, a qual pode ser vista na figura 8. É esta estrutura complexa que determina o comprimento de onda de absorção do corante, sua afinidade com as fibras a serem tingidas e também representa o grupo cromóforo deste corante, ou seja, quando ela é quebrada, há a perda de cor (COSTA et al., 2010 e PUENTES et al., 2012). A região principal de absorção do preto reativo 5 (RB5) é em 594 nm (SALAZAR; ZAÑARTU, 2012).

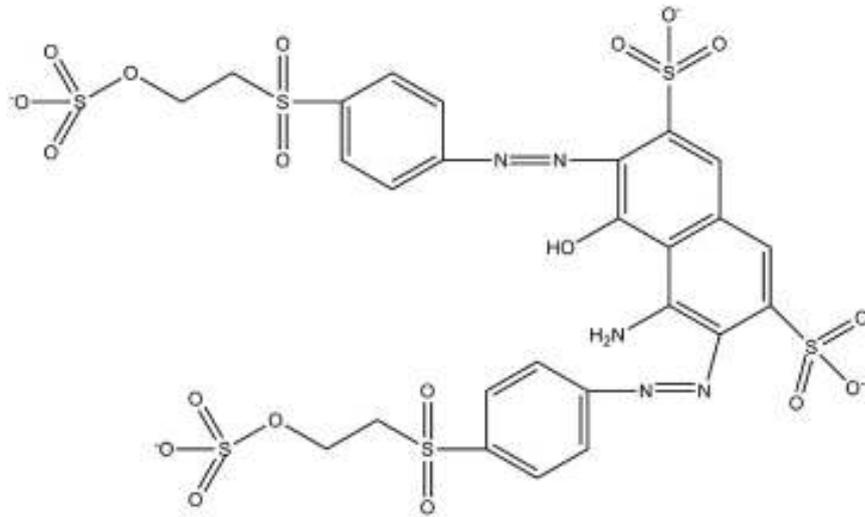


Figura 8 - Estrutura do corante preto reativo 5 ou preto remazol
Fonte: Costa et al. (2010).

O elevado volume molecular do RB5 leva a um impedimento histórico e dificulta sua degradação. Em vista disso, os tratamentos convencionais de remoção não conseguem tratar efetivamente este corante, e, dado seu potencial de produzir subprodutos de degradação perigosos, um investimento maior para o tratamento a partir de processos oxidativos avançados seria compensado (COSTA et al., 2010).

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 .

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

– Sintetizar fotocatalisadores de Nb_2O_5 a partir da calcinação em três diferentes temperaturas do ácido nióbico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$).

– Caracterizar os catalisadores obtidos pelo método de adsorção/dessorção de N_2 , a fim de se obter informações das características superficiais do fotocatalisador.

- Analisar os catalisadores obtidos por microscopia eletrônica de varredura de modo a verificar as diferenças estruturais devido às diferentes temperaturas de calcinação.

– Avaliar, através de testes fotocatalíticos de degradação com o corante preto reativo 5, a possibilidade de utilização do fotocatalisador obtido para a realização de fotocatalise heterogênea.

5 METODOLOGIA

5.1 SÍNTESE DO FOTOCATALISADOR

O fotocatalisador pentóxido de nióbio foi preparado a partir da lavagem do ácido nióbico, com água deionizada em grande quantidade, procedendo esta lavagem três vezes, a fim de se garantir a retirada de impurezas do meio, com posterior secagem em estufa a 80 °C por uma noite.

A fim de se obter fotocatalisadores com diferentes características texturais, o produto do lavado foi calcinado em três diferentes temperaturas, sendo feita nos três casos uma pré-calcinação a 400 °C por três horas. Em seguida, aumentou-se a temperatura e calcinou-se por mais quatro horas. As temperaturas utilizadas nesta segunda etapa de calcinação foram 500 °C, 700 °C e 900 °C.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Os fotocatalisadores preparados a 500 °C, 700 °C e 900 °C foram caracterizados e, para fins comparativos, essas caracterizações foram feitas também no ácido nióbico lavado, precursor dos óxidos. Todas as leituras necessárias à caracterização foram realizadas no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC.

5.2.1 Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N₂

A caracterização textural determinou os seguintes parâmetros: área específica (S_g), volume específico de poros (V_p) e distribuição de tamanhos de poros a fim de classificar os poros do material em macroporos, mesoporos ou microporos. Os dados foram obtidos em equipamento NOVA-1200 da Quantachrome e tratados, a partir do método BET, no programa Autosorb.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas em um MEV, marca Philips, modelo XL30. Foram feitas imagens com aproximação de 100, 500 e 1000 vezes. Neste mesmo equipamento foram feitas também análises elementares semiquantitativas utilizando detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), feitas em três pontos distintos da superfície de cada catalisador.

5.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os experimentos fotocatalíticos foram conduzidos em um reator de 250 mL de vidro borossilicato equipado com capa externa para refrigeração por água e agitação, feita por um agitador magnético acoplado abaixo do reator, conforme a figura 9.



Figura 9 - Reator utilizado nos testes fotocatalíticos.

A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W (sem o bulbo protetor original), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro, conforme mostrado na figura 10.

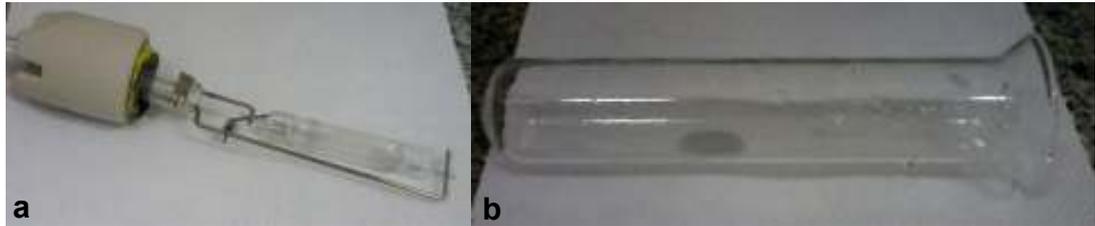


Figura 10 - Lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo original (a); bulbo de vidro adaptado (b).

Para os ensaios de degradação, foram utilizados 230 mL de solução aquosa do corante preto reativo 5 – CAS nº: 17095-24-8 – na concentração de 50 mg.L^{-1} de corante.

5.3.1 Otimização das condições experimentais

Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial com a finalidade de otimizar as condições experimentais que podem influenciar na eficiência fotocatalítica. Para isto, foram utilizadas as variáveis tipo de fotocatalisador (Nb_2O_5 calcinado a 500°C , 700°C e 900°C) e a massa de fotocatalisador (mg), de forma que fosse possível avaliar a influência da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica do semicondutor. O pH foi mantido constante em todos os experimentos.

A tabela 1 mostra as variáveis escolhidas, os níveis e a matriz experimental realizada nos ensaios de otimização. Uma vez que foram escolhidas duas variáveis e três níveis diferentes, a matriz experimental foi 3^2 , num total de 9 experimentos, realizados em triplicata.

Tabela 1 - Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial de experimentos na otimização dos testes fotocatalíticos em pH constante.

VARIÁVEL	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Massa de FC* (mg)	50	100	150
Tipo de FC*	A (500 °C)	B (700 °C)	C (900 °C)
Experimento	Variáveis		Tipo FC*
	Massa FC*		
1	+		A
2	0		A
3	-		A
4	+		B
5	0		B
6	-		B
7	+		C
8	0		C
9	-		C

*FC = fotocatalisador

Para garantir uma melhor homogeneidade no sistema, ao se adicionar os fotocatalisadores, o sistema ficou sob agitação por aproximadamente 60 segundos sem a presença da luz. Todos os experimentos tiveram um tempo total de 90 min, com alíquotas retiradas no tempo zero e a cada 15 min para controle analítico.

A eficiência dos testes fotocatalíticos foi determinada através de monitoramento da área espectral total. Para isto, as alíquotas coletadas durante a reação foram filtradas com membrana de 0,45 μm para retirada do fotocatalisador e reservadas em ambiente protegido da luz até o momento da análise. As diferentes condições experimentais foram avaliadas em função da porcentagem de redução da área espectral medida por espectrofotometria UV-Vis ao final do tempo de reação (A/A_0).

Devido ao fato de se formarem subprodutos no decorrer da reação, a análise da área total pode não ser representativa da degradação. Para que fosse possível constatar melhor esta degradação, além da redução de área total, foi também avaliada a redução da banda característico do grupo cromóforo do preto reativo 5. A absorção

máxima do RB5 se dá em 594 nm, de forma que optou-se por avaliar a redução do cromóforo na região de 370 a 740 nm, devido à homogeneidade dos espectros.

Foram construídos gráficos, para melhor visualização das reduções de área, mostrando a relação A/A_0 , ou seja, a área no tempo determinado em relação à área inicial obtida no tempo zero.

5.3.2 Teste de efeito da luz e de adsorção do Nb_2O_5

A fim de se verificar a influência da fotólise na degradação do RB5, realizou-se um teste com a solução deste corante na mesma concentração dos demais testes – 50 $mg.L^{-1}$ – em pH 10, porém sem a presença de fotocatalisador, somente com irradiação pela lâmpada de vapor de mercúrio. Foram feitos dois testes, um utilizando bulbo de quartzo e outro com bulbo de vidro.

Da mesma forma, a influência da adsorção do Nb_2O_5 também foi avaliada através de um teste realizado com 230 mL de uma solução de preto reativo 5, 150 mg de Nb_2O_5 calcinado a 500 °C – melhor condição encontrada na otimização –, porém, sem irradiação, ficando apenas o semicondutor em contato com a solução de corante, sob agitação, por 90 minutos.

5.3.3 Teste de desempenho usando TiO_2

A fim de se comparar as atividades do pentóxido de nióbio formado com as do dióxido de titânio, realizou-se um teste com o TiO_2 na melhor condição obtida a partir da otimização. Foram usados 230 mL de solução de preto reativo 5, a 50 $mg.L^{-1}$ e 150 mg de TiO_2 no mesmo pH da condição otimizada.

5.3.4 Estudos cinéticos

O desempenho do pentóxido de nióbio foi testado em uma cinética longa, com o dobro do tempo normal da otimização. Para isso, a melhor condição obtida na otimização – 150 mg de Nb_2O_5 calcinado a 500 °C – foi testada em uma reação com

duração de 3 horas, a fim de se observar o comportamento deste fotocatalisador em degradações a tempos maiores.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

A caracterização dos semicondutores utilizados como fotocatalisadores possui grande importância na discussão de sua atividade fotocatalítica, permitindo muitas vezes prever a atividade e seletividade em várias reações (BOLZON; PRADO, 2011).

6.1.1 Análise textural pelo método de adsorção/dessorção de N₂

A partir da análise textural, obteve-se isotermas de adsorção para cada um dos semicondutores formados, sendo também seu precursor – ácido nióbio, avaliado, para fins de comparação. Estas isotermas estão dispostas na figura 11.

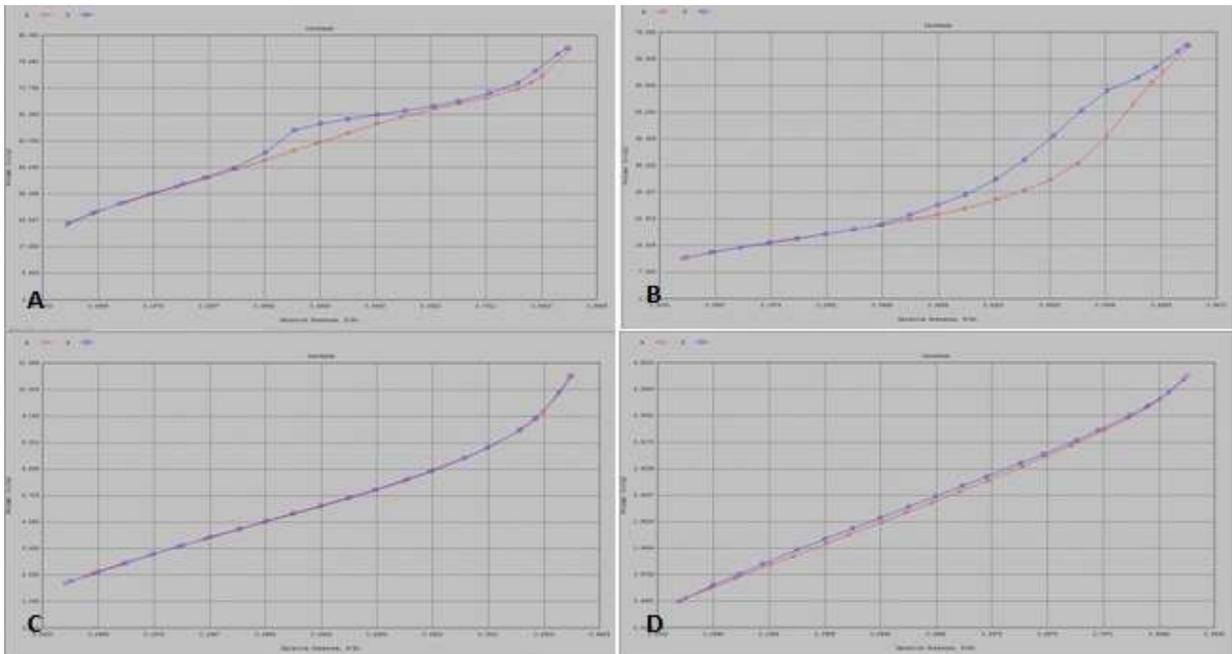


Figura 11: Isotermas de adsorção/dessorção (vermelho – adsorção (ida) e azul – dessorção (volta)). A – Ácido nióbio lavado; B – Nb₂O₅ calcinado a 500 °C; C – Nb₂O₅ calcinado a 700 °C; D – Nb₂O₅ calcinado a 900 °C.

As isotermas do ácido nióbio lavado (A) e do pentóxido de nióbio calcinado a 500 °C (B), mostram o aparecimento de uma histerese, ou seja, o caminho percorrido na adsorção não foi o mesmo da dessorção. De acordo com a classificação das isotermas de Langmuir, elas são do tipo IV e V, características de materiais sólidos que apresentam mesoporos. No caso do ácido nióbio, houve também a ocorrência de microporos, como será mostrado a seguir na tabela 2. Já as isotermas dos pentóxidos de nióbio calcinados a 700 °C (C) e 900 °C (D) são do tipo II, indicando sólidos macroporosos.

Os resultados numéricos quanto a volume de poros e área superficial, dentre outros, estão na tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da caracterização por adsorção/dessorção de N₂.

Fotocatalisador	S _g (m ² /g)	S _{Externa} (m ² /g)	S _{Microporos} (m ² /g)	V _{Microporos} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	D _{Médio} (Å)
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	128,6	72,8	55,8	0,028	0,130	40,5
Nb ₂ O ₅ - 500°C	58,3	58,3	0	0	0,111	76,6
Nb ₂ O ₅ - 700°C	12,7	11,0	1,69	0,001	0,017	53,1
Nb ₂ O ₅ - 900°C	5,6	4,9	0,7	0,0004	0,001	51,4

S_g – área superficial; S_{Externa} – área externa; S_{Microporos} – área microporos; V_{total} – volume total dos poros; D_{médio} – diâmetro médio dos poros.

É possível observar que o volume total do composto sofreu uma redução com o aumento da temperatura de calcinação, o que era esperado (FLORENTINO et al., 1992), porém não de forma tão acentuada. Os resultados para o pentóxido de nióbio calcinado a 500 °C foram semelhantes aos observados por Lopes (2003), para o Nb₂O₅ também tratado a 500 °C, o qual obteve um volume de poros de 0,14 cm³.g⁻¹ e uma área superficial de 41 m².g⁻¹. Em comparação com este autor, observa-se que o volume dos poros encontrados neste trabalho foi menor, e a área superficial maior. Apesar desta ligeira semelhança de caracterização, ao longo do tratamento térmico, os valores caíram muito mais do que o esperado. Florentino et al. (1992), verificou uma área

superficial de 40 m² após tratamento a 773 °C, e, ao tratar a 373 °C, a área obtida foi de 160 m².

O que pode ser observado é que ocorreu uma diminuição da área superficial específica, devido ao fechamento dos poros, sendo reduzida também a área externa dos catalisadores, bem como os volumes de microporos. Além dos poros terem sido praticamente eliminados, o que pode ser observado a partir da redução de volume destes, a área superficial dos compostos também caiu drasticamente com a calcinação, sendo esta queda de mais da metade já na primeira temperatura de calcinação proposta, a 500 °C.

Uma possível explicação para estes resultados é o aumento muito rápido da temperatura de calcinação. Como a mufla utilizada não permitia a programação de aumento da velocidade de aquecimento, demonstrando esse aumento apenas de forma qualitativa, o material, que deveria ter sua estrutura moldada aos poucos conforme a temperatura fosse aumentando até atingir o patamar estipulado, acabou por sofrer um “colapso” com o rápido aumento de temperatura, o que praticamente sinterizou o material, ou seja, obteve-se, como resultado, um material extremamente compactado, o que não era de interesse para a fotocatalise.

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Pelas análises de microscopia eletrônica de varredura é possível verificar as diferenças estruturais formadas nos fotocatalisadores devido às diferentes temperaturas utilizadas no preparo dos materiais, observando a morfologia e o tamanho das partículas do material (BOLZON, 2007). Na figura 12, estão as microscopias dos materiais analisados, com aumento de 500x.

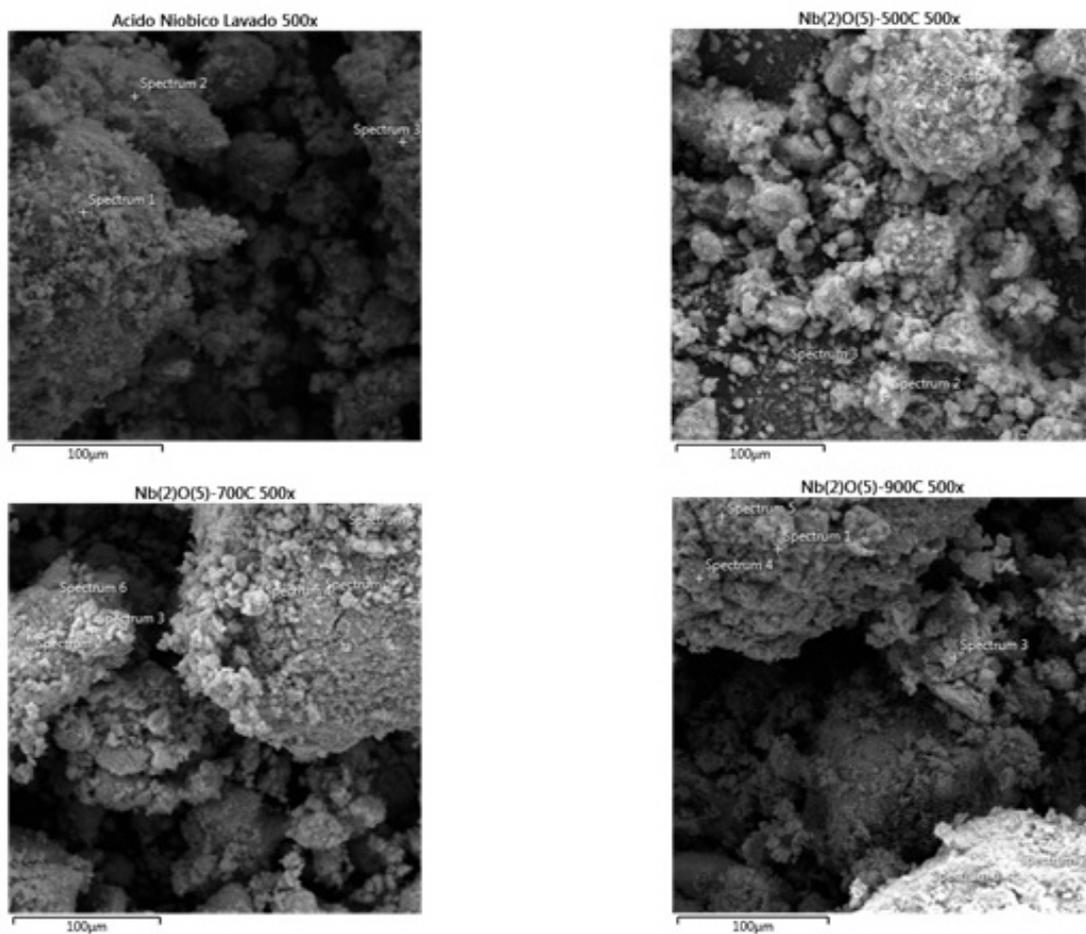


Figura 12 - MEV do ácido nióbico lavado, Nb₂O₅ calcinado a 500 °C, Nb₂O₅ calcinado a 700 °C e Nb₂O₅ calcinado a 900 °C, com aumento de 500x.

A partir dos resultados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, observa-se um adensamento da estrutura dos óxidos conforme a temperatura de calcinação foi aumentando, sendo possível perceber o aspecto muito mais aveludado no caso do ácido nióbico lavado, o qual deveria ter sido mantido, uma vez que se objetivava a formação de compostos com elevada área superficial específica.

6.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

O espectro UV-Vis do corante preto reativo 5 apresenta picos característicos de absorção em 280, 310 e 597 nm, como pode ser observado a partir da figura 13 (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

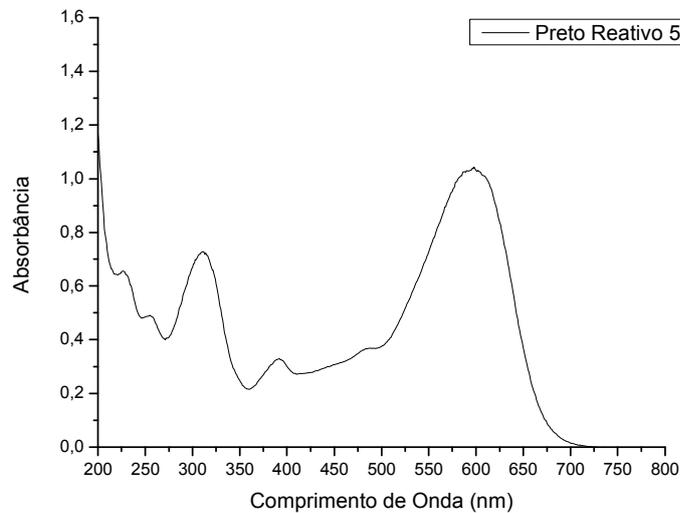


Figura 13 - Espectro UV-Vis do corante preto reativo 5 a 50 mg.L⁻¹.

O máximo na região de 597 nm corresponde à ligação N=N do grupo azo. Já o pico na região de 310 nm representa a presença de grupos naftaleno, enquanto que os anéis benzênicos são manifestados na região de 280 nm. Os radicais hidroxila formados pela fotocatalise heterogênea atacam, primordialmente, as ligações N=N e C-N, alterando drasticamente a estrutura do corante e quebrando seu grupo azo, como resultado, tem-se a descoloração da solução (PUENTES et al., 2012).

6.2.1 Otimização das condições experimentais

O pH da solução aquosa afeta significativamente não somente a atividade catalítica do semicondutor, mas também a carga das partículas presentes na solução e o tamanho dos agregados que se formam. A variação do pH influencia a formação de

cargas na superfície do semicondutor, as quais determinam as condições de aproximação ou repulsão entre o fotocatalisador e a substância a ser degradada (MALATO et al., 2009). A quantidade de corante degradado aumenta com a redução dos valores de pH, o que pode ser explicado justamente pela redução dos sítios de carga negativa e pelo aumento dos sítios de carga positiva na superfície do fotocatalisador (COSTA; PRADO, 2009).

A melhor forma de se determinar como a superfície de um fotocatalisador irá se comportar em termos de cargas é avaliar seu ponto de carga zero (PZC), ou seja, o pH no qual a estrutura do semicondutor apresentará ausência de cargas. Isso pode ser feito desprotonando completamente a superfície do semicondutor através da adição de uma solução de NaOH, e posteriormente procedendo uma titulação com solução de HNO₃. Tendo em vista o PZC do composto, em pH maior, a superfície estará carregada negativamente e em pH menor do que o PZC, estará protonada. O ponto de carga zero para o pentóxido de nióbio é de $pH_{pzc} = 4,94$. O corante preto reativo, por se tratar de um azocorante, possui em sua estrutura, previamente citada, grupos SO³⁻. Neste caso, a melhor interação se dará em fotocatalisadores protonados, ou seja, para o caso do Nb₂O₅, em pHs inferiores a 4,94 (BOLZON, 2011).

Vários autores corroboram com esta informação. Bolzon; Prado (2011) demonstrou que a atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ apresentou resultados melhores em pHs entre 4 e 5. Já Prado et al. (2008), fez um estudo do efeito do pH sobre a fotodegradação de índigo carmim, obtendo resultados de degradação mais elevados em pH 3. Segundo ele, em valores de pH em torno de 5,5, a degradação caiu 80% e continuou a diminuir com o aumento do pH. Salazar; Zañartu (2012) realizou a degradação do RB5 por processo Fenton, e também obteve resultados melhores em pH 3.

Apesar disso, devido à falta de estudos utilizando o corante preto reativo e o pentóxido de nióbio, e sabendo-se que a influência do pH na degradação não é função apenas do corante ou do fotocatalisador, mas sim da interação entre essas estruturas, de forma que os testes com corantes diferentes ou fotocatalisadores diferentes acarretam resultados diferentes, não foi possível se basear em resultados prévios para que fosse determinado, com segurança, o pH ideal para o estudo deste trabalho. Como

o foco dos testes realizados foi a avaliação somente da variação de atividade de acordo com as diferentes temperaturas de calcinação dos óxidos de nióbio, optou-se por manter o pH fixo em todos os experimentos e num primeiro momento, foi utilizado o pH 4,0, de acordo com os dados da literatura apresentados. Porém, ao se realizar os testes preliminares, observou-se que em pH 4,0 a reação entre os fotocatalisadores e o corante não foi favorecida, independentemente do tipo de FC ou da massa utilizada. Sendo assim, o pH foi alterado para 10,0, com base em estudos realizados com TiO₂ os quais indicam que, embora sejam usadas na maioria dos casos soluções com pH ácido, a atividade fotocatalítica permanece relativamente estável entre pHs desde 4 até 10 (MALATO et al., 2009).

A fim de demonstrar o efeito dos dois valores de pH utilizados inicialmente (4,0 e 10,0), são apresentados na Tabela 3 e no gráfico 1 os resultados de porcentagem de redução de área espectral e da região do cromóforo nas condições estudadas.

Tabela 3 - Redução de área após 60 min de reação nos pH 4 e 10.

	pH 4	pH 10
Redução área total (200 a 800 nm)	9,17%	10,13%
Redução área cromóforo (370 a 740 nm)	13,09%	17,43%

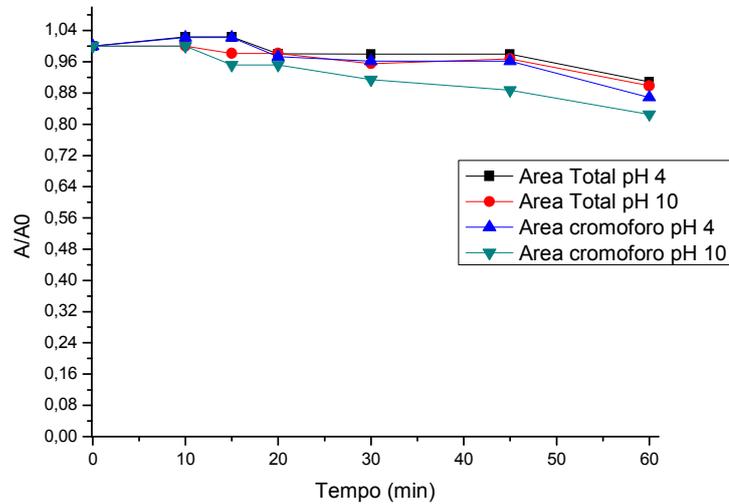


Gráfico 1 - Redução de área após 60 min de reação nos pHs 4 e 10.

Apesar do que é afirmado em outros casos, nos testes realizados neste trabalho, o pH 10 foi o que mais favoreceu a degradação do corante preto reativo em presença de Nb_2O_5 . Um dos motivos que pode explicar esse resultado é a maior presença de íons hidróxido no meio, provenientes da basicidade do mesmo. Assim, o Nb_2O_5 produz radicais hidroxila de maneira mais eficiente, o que favorece a degradação do grupamento azo (PATIL; NAIK; SHRIVASTAVA, 2011). Devido à estrutura com elevado impedimento estérico – já citada – do preto reativo 5, a aproximação a partir das cargas para posterior degradação era dificultada, o que pode ser revertido pelo inicial aumento do pH, e de íons hidróxido, os quais irão favorecer a geração de radicais hidroxila, capazes de quebrar a ligação azo.

Os resultados obtidos na otimização das condições variáveis do processo estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4 - Resultados da otimização do processo de degradação de preto reativo 5 por fotocatalise heterogênea. Preto reativo 5: 230 mL, 50 mg.L⁻¹; Tempo de reação: 90 min.

Variáveis/Níveis			-	0	+
Tipo de fotocatalisador (FC)			A	B	C
Massa de Nb2O5 (mg)			50	100	150
Experimento	Tipo FC	Nb2O5	Redução área total (%)	Redução de área cromóforo – de 370 a 740nm (%)	
1	A	+	19,34 ± 6,87	34,32 ± 5,56	
2	A	0	13,66 ± 4,18	22,23 ± 2,16	
3	A	-	14,98 ± 1,25	24,54 ± 1,72	
4	B	+	15,58 ± 4,39	22,61 ± 3,20	
5	B	0	5,71 ± 1,21	13,14 ± 3,08	
6	B	-	7,62 ± 4,61	6,79 ± 3,01	
7	C	+	9,81 ± 2,18	17,74 ± 1,76	
8	C	0	9,87 ± 1,34	17,30 ± 2,74	
9	C	-	9,82 ± 0,70	18,32 ± 1,14	

A partir dos resultados, o que fica evidente é que nas massas de 50 e 100 mg de fotocatalisador, independente do tipo deste, os resultados obtidos foram semelhantes. Além disso, quando são observados os resultados de redução do cromóforo dos fotocatalisadores calcinados a 700 e 900 °C, as porcentagens obtidas foram praticamente iguais. Já quanto ao desempenho do fotocatalisador a 900 °C, as degradações nas três quantidades testadas foram as mesmas, indicando que não houve fotoativação do semicondutor. Os melhores resultados, embora tímidos, foram apresentados pelo óxido de nióbio calcinado a 500 °C. A figura 14 mostra o espectro UV-Vis do corante preto reativo 5, degradado com 150 mg de Nb₂O₅ calcinado a 500 °C – a melhor condição encontrada na otimização. O aspecto do espectro, com decaimentos gradativos e seqüenciais, dá a entender que está ocorrendo adsorção, porém, a formação de subprodutos permite falar em degradação. Além disso, os resultados dos testes de adsorção, indicam que a adsorção foi muito pequena frente à redução de área obtida.

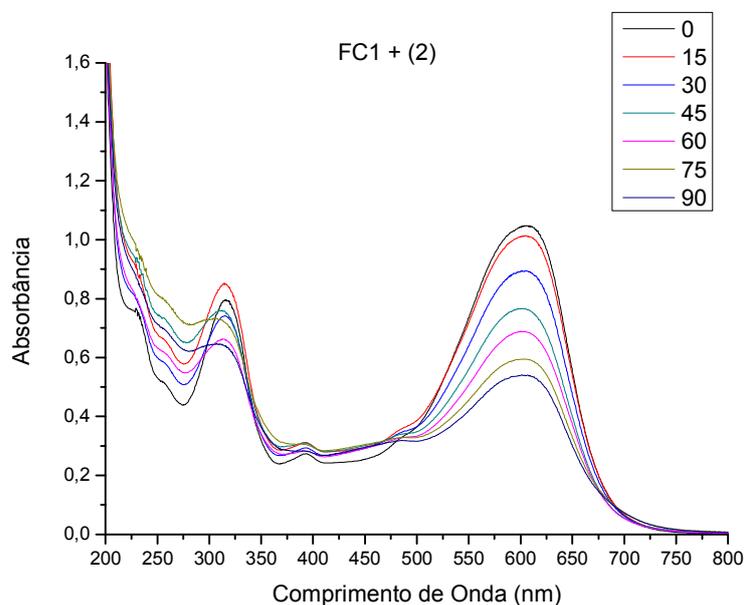


Figura 14 - Espectro UV-Vis do corante preto reativo 5 a 50 mg.L⁻¹, degradado com 150 mg de Nb₂O₅ calcinado a 500 °C em pH 10 (condição otimizada).

Estudos de degradação utilizando o pentóxido de nióbio indicaram praticamente 100% de degradação do corante índigo carmim em 90 min (ZHAO et al., 2012), atingindo os mesmos níveis de degradação que o TiO₂, para o corante índigo carmim, em 90 minutos de reação (PRADO et al., 2008). Já o corante ponceau-S, obteve uma degradação por Nb₂O₅ bastante rápida nos primeiros 30 min, estabilizando em 150 min (PATIL; NAIK; SHRIVASTAVA, 2011). Em função destes resultados, optou-se por realizar os testes com 90 minutos de duração.

No que se refere às variações de concentração, Patil; Naik; Shrivastava (2011) estudaram o efeito da degradação do corante Ponceau-S utilizando Nb₂O₅ nano como fotocatalisador. Os autores variram as quantidades do semiconductor entre 1 e 10 g.L⁻¹. A fotodegradação cresceu rapidamente com o aumento da concentração de nióbio, uma vez que esse aumento proporciona maior número de sítios ativos para que a reação ocorra. Nos estudos de Prado et al. (2008), a melhor concentração encontrada de Nb₂O₅ foi de 0,7 g.L⁻¹, na qual o aumento de fotocatalisador aumentou também as quantidades de pares elétron-lacuna passíveis de ocorrer a reação. Acima desta concentração, no entanto, a atividade fotocatalítica se manteve constante, uma vez que

as partículas suspensas na solução acabaria por dispersar a luz que seria usada na reação. Na medida em que se aumenta a concentração de semicondutor na solução, ocorre um aumento na atividade fotocatalítica, tendendo a uma estabilização na concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ (BOLZON, 2007).

Com base nesses autores, é possível afirmar que a concentração favorece a reação até um limite, a partir do qual a presença elevada de pentóxido de nióbio em solução acaba por interferir na quantidade de luz que chega ao meio reacional, prejudicando a fotocatalise. Para os testes fotocatalíticos, utilizou-se 230 mL de solução de corante a 50 mg.L^{-1} . Assim, as quantidades de fotocatalisador utilizadas foram de 50, 100 e 150 mg neste volume de solução, correspondendo a 217,4, 434,8 e $652,2 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Um teste com 200 mg em 230 mL ($869,6 \text{ mg.L}^{-1}$) foi feito, mas obteve apenas 11,67% de redução de área total e 17,38% de redução do cromóforo, indicando que o limite do reator havia sido atingido.

Após a quebra do grupo azo do corante preto reativo, são formados grupamentos aromáticos e, pela quebra destes, ácidos carboxílicos, isso faz com que as bandas características destes compostos aumentem no decorrer da degradação (PUENTES et al., 2012 e FERRARI-LIMA et al., 2013). Também por isso, o pH da solução geralmente cai no decorrer da degradação, devido à formação dos ácidos carboxílicos e outros ácidos inorgânicos como HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , formados no decorrer da mineralização (MALATO et al., 2009). O pH da solução, mesmo na melhor condição, sofreu pouca alteração, caindo de 9,7 para 9 em 90 minutos de reação, indicando a formação de ácidos carboxílicos, porém em pequena quantidade.

A fim de se observar a oscilação de grupamentos aromáticos e de ácidos carboxílicos no decorrer da degradação, o gráfico 2 mostra as reduções de áreas destes compostos no teste otimizado. Para o gráfico de A/A_0 , a área do grupo cromóforo foi considerada de 740 a 370 nm, a dos aromáticos de 370 a 280 nm, e a área dos ácidos carboxílicos, de 280 a 190 nm.

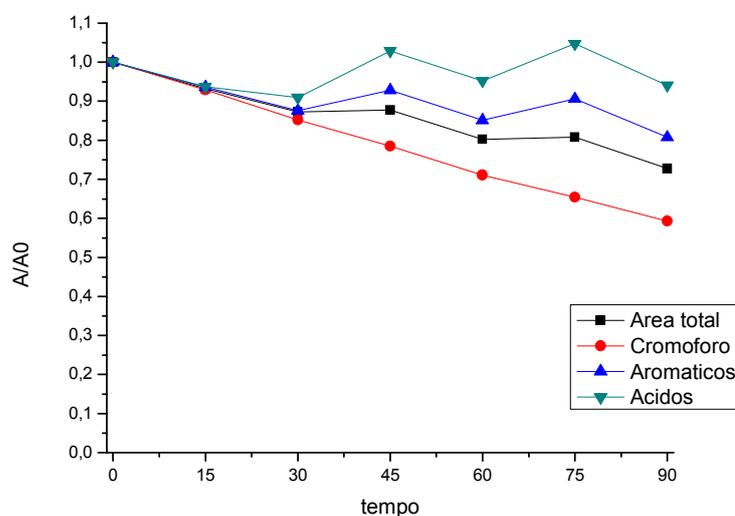


Gráfico 2: Redução de área total, dos grupos aromáticos, ácidos carboxílicos e do cromóforo no teste otimizado com pentóxido de nióbio.

É possível verificar o aumento e redução das áreas dos grupos aromáticos e de ácidos carboxílicos, pois, à medida em que o grupo azo é quebrado, são formados aromáticos, o que aumenta sua concentração, mas no decorrer da degradação estes também são quebrados, formando ácidos, que tem sua concentração aumentada até que sejam degradados, e assim por diante.

A descoloração é o que ocorre mais rápido no processo de degradação, pois corresponde à quebra do grupamento azo, primeiro a ser atacado. Já a mineralização dos compostos e subprodutos formados demora mais, pois são formados diversos ácidos carboxílicos no processo (SALAZAR; ZAÑARTU, 2012). Por isso é importante avaliar a degradação até que as bandas características destes subprodutos também sejam reduzidas, e não somente as bandas responsáveis pela redução da cor.

O fato de a fotoatividade do Nb_2O_5 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ter sido melhor que a dos outros está intimamente ligada ao fato de este fotocatalisador ter obtido maior área superficial do que os outros e maior volume de poros nas caracterizações.

Além da grande redução de área superficial e volume dos poros, já discutida no item 6.2 deste trabalho, outro fator que pode gerar a baixa atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 é a baixa estabilidade de seus hidrocólóides. Este fato, mesmo sendo vantajoso

quando se precisa de posterior separação da solução, acaba dificultando a fotocatalise, pois, mesmo o sistema estando sob agitação, a estabilidade necessária à reação não é alcançada de maneira eficiente (FERRARI-LIMA et al., 2013).

6.2.2 Teste de efeito da luz e de adsorção do Nb₂O₅

Os testes de fotólise obtiveram os seguintes resultados: no caso da utilização do bulbo de quartzo, houve 87,99% de redução de área total em 60 minutos de reação e 98,82% de redução de área do cromóforo no mesmo tempo, sendo que 30,39% desta redução se deu nos primeiros 10 minutos. Isso indica que a radiação UVC, por si só, foi responsável pela degradação do corante RB5. Sendo assim, para que fosse possível avaliar o efeito da fotocatalise usando o Nb₂O₅, foi necessária a utilização do bulbo de vidro.

Utilizando-se bulbo de vidro, a redução total de área foi de 13,25%, e a degradação do cromóforo, de 25,11%. A influência da fotólise deve ser observada para que seja possível avaliar a degradação ocorrida na fotocatalise heterogênea. No caso deste trabalho, a degradação por fotólise representou 68,51% da redução total de área e 73,16% da degradação do cromóforo na melhor condição experimental, sendo responsável, portanto, pela maior parte da degradação do corante. Santana; Machado (2006), em seus estudos de degradação de fenol, chegou a valores de fotólise na região do visível de cerca de 2%, indicando reação fotocatalítica, o autor também realizou testes com luz UV (sem proteção), na qual a redução chegou a 68% na concentração inicial de fenol.

Da mesma forma que a fotólise, é preciso que se tenha uma idéia da quantidade de corante adsorvida pelo fotocatalisador. O teste realizado neste trabalho a fim de avaliar a porcentagem de degradação por adsorção foi realizado com a melhor condição obtida na otimização, e obteve 7,74% de redução total de área e 4,03% de redução do grupo cromóforo, indicando que a adsorção, neste caso, não apresenta resultados expressivos após 90 minutos.

Rezende et al. (2012) obteve 15% de degradação por adsorção. A sugestão de mecanismo proposta por este autor é que as moléculas do corante adsorvidas na

superfície do Nb_2O_5 absorvem luz e conseguem capturar um elétron da banda de condução do catalisador, assim, os íons de corante formados reagem com outras moléculas de corantes, degradando-se. Para melhor verificação dos resultados, o gráfico 3 mostra a degradação por fotocatalise em relação à degradação por fotólise e por adsorção.

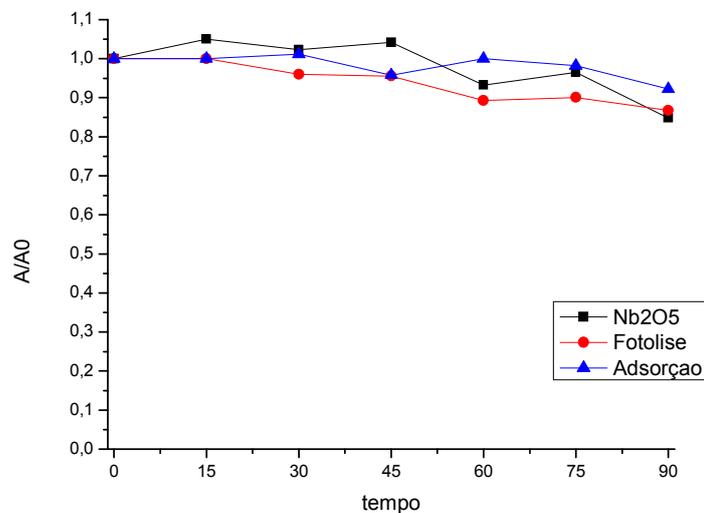


Gráfico 3 - Degradação total em relação à degradação por fotólise e por adsorção, na condição otimizada.

O gráfico de área total oscila devido à formação de subprodutos no decorrer da degradação. Para que seja possível visualizar melhor a degradação efetiva do preto reativo, o gráfico 4 foi feito apenas com a redução do cromóforo.

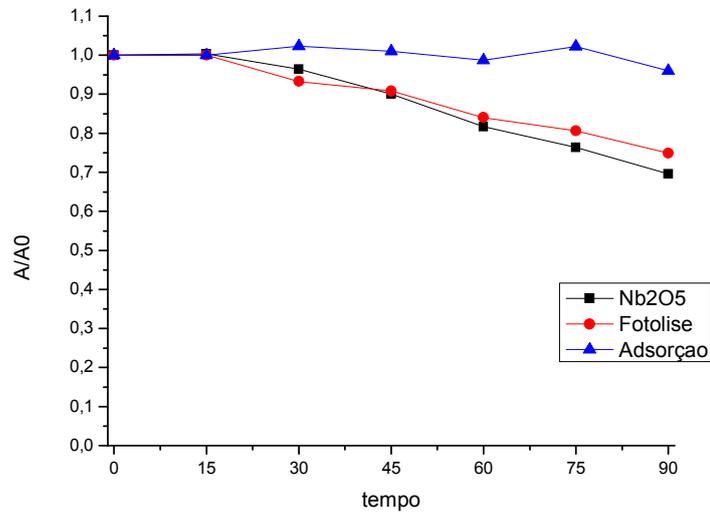


Gráfico 4 - Degradação do cromóforo em relação à degradação por fotólise e por adsorção, na condição otimizada.

Fica evidente, a partir dos gráficos 3 e 4, que boa parte da degradação obtida pelos testes fotocatalíticos se deu por fotólise. Isso porque o corante preto reativo 5 se mostrou fotosensível, além de não se ter conseguido a ativação do pentóxido de nióbio, conforme anteriormente discutido.

6.2.3 Teste de desempenho usando TiO₂

O resultado do teste comparativo de atividade do dióxido de titânio mostra uma redução do cromóforo praticamente total nos primeiros 15 minutos, como pode ser observado a partir da figura 15.

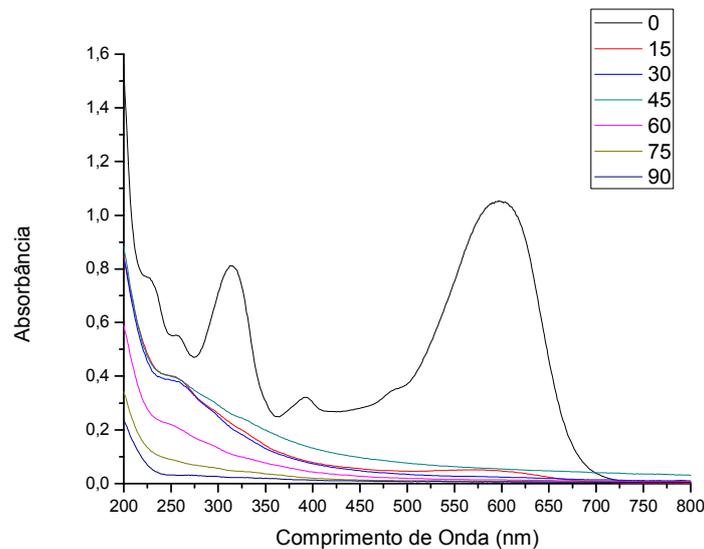


Figura 15 - Espectro de degradação do corante preto reativo 5 com TiO_2 . RB5 a 50 mg.L^{-1} , 150 mg de TiO_2 e pH 10.

A redução de área total atingiu 71,82% nos primeiros 15 minutos, chegando a 95,16% de redução em 90 minutos de reação.

A degradação a partir do dióxido de titânio é muitas vezes mais eficiente do que a de outros semicondutores utilizados em fotocatalise. A degradação a partir do Nb_2O_5 , segundo Zhao et al. (2012), se mostra muito mais lenta do que a degradação ativada pelo TiO_2 . Prado et al. (2008) fez testes comparativos de degradação do corante índigo carmim utilizando os fotocatalisadores TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 . O autor obteve como resultado 100% de degradação pelo dióxido de titânio em 25 min de reação, enquanto que o óxido de zinco degradou o corante em 45 minutos e o pentóxido de nióbio em apenas 90 min. Já Bolzon (2007), encontrou resultados de degradação do corante índigo carmim semelhantes para TiO_2 e Nb_2O_5 após 90 minutos. Isso não foi observado neste trabalho, uma vez que a degradação a partir de dióxido de titânio atingiu 95%, enquanto que a redução de área total pelo pentóxido de nióbio foi de 19% na condição otimizada, ambos os testes sendo realizados em 90 minutos.

Apesar desta grande divergência de eficiência entre Nb_2O_5 e TiO_2 , a atividade fotocatalítica depende não somente do próprio fotocatalisador ou das características do composto a ser fotodegradado, mas de uma interação entre estes dois componentes do

sistema. Santana; Machado (2002), a partir de estudos de degradação de efluentes de indústria têxtil, demonstrou que, para um dos efluentes analisados, o desempenho do pentóxido de nióbio foi melhor do que o do dióxido de titânio, obtendo redução de cor em 360min de 40% (DQO 29%), enquanto o titânio obteve redução de cor de 34% (DQO 12%). Estes estudos se deram em um reator de 1 L, com borbulhamento de ar, resfriamento por capa externa e agitação, sob irradiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W e utilização de proteção de vidro.

Nos processos de fotocatalise em solução aquosa, o fotocatalisador TiO_2 é geralmente aplicado na forma de pó em suspensão. O inconveniente deste tipo de abordagem em larga escala é a necessidade de recuperação do semicondutor após a reação. Este problema pode ser resolvido immobilizando o catalisador sobre uma superfície inerte, tal como vidro, quartzo ou cerâmica, porém essa fixação limita a superfície do fotocatalisador e leva também a uma perda de atividade fotocatalítica. O TiO_2 , em especial, apresenta uma grande desvantagem na dificuldade de separação a partir da filtração por membrana, devido à estabilidade dos hidrocólóides formados, o que impede o fluxo através da membrana, levando a uma incrustação da mesma de forma bastante rápida (MALATO et al., 2009). Essa dificuldade de remoção pode levar a situações em que a utilização de outro fotocatalisador, não tão eficiente, mas mais facilmente separável, seja mais vantajosa.

6.2.4 Estudos cinéticos com Nb_2O_5

A degradação ocorrida após o teste em 180 minutos foi de 74,69% da área total, e 51,77% de redução de área do cromóforo. A duração da reação de fotocatalise pode ou não ser decisiva na degradação. Em alguns casos, a degradação possui um salto inicial e depois se estabiliza, Santana; Machado (2002) obteve maior degradação na primeira hora de reação, já Patil; Naik; Shrivastava (2011) observaram uma degradação rápida na primeira meia hora de reação com o corante ponceau-S e Nb_2O_5 , a qual se estabilizou após 150 minutos. Por outro lado, Cantão et al. (2010) verificaram que a reação de fotocatalise se deu de forma lenta nos primeiros 120 minutos, ocorrendo apenas adsorção, sem a formação de nenhum subproduto ou forma intermediária e,

após 180 min, a reação inicia de forma abrupta a formação de intermediários hidroxilados devido à quebra do anel aromático do corante.

A figura 16 mostra o espectro UV-Vis de degradação do preto reativo 5 na condição otimizada.

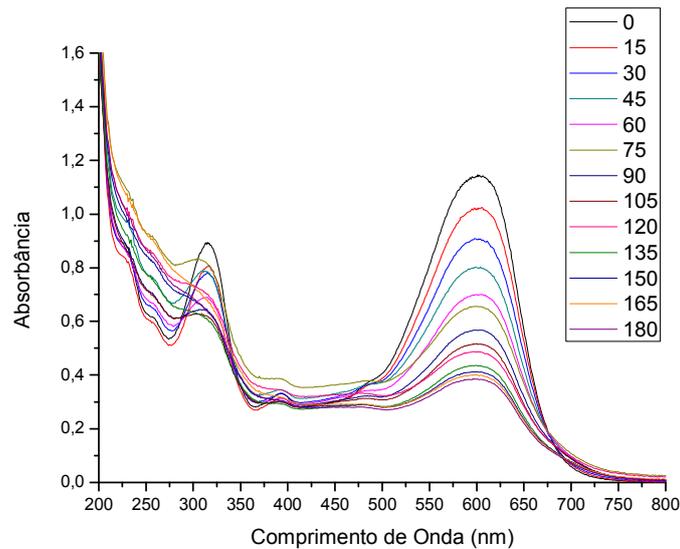


Figura 16 - espectro UV-Vis de degradação do preto reativo 5 na condição otimizada (pH 10, 150 mg Nb₂O₅ calcinado a 500 °C e 50 mg.L⁻¹ de corante) após 180 minutos de reação.

É possível verificar, a partir da figura 16, que a degradação da banda do cromóforo estabilizou após 135 minutos, sendo degradados a partir daí somente compostos da região referente aos grupos aromáticos (370 a 280 nm). O que fica mais evidente a partir do gráfico 5.

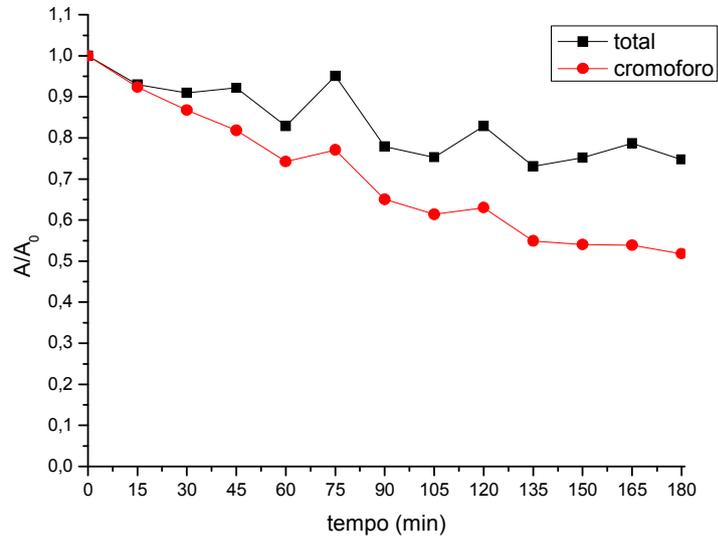


Gráfico 5 – Redução de área do preto reativo 5 na condição otimizada (pH 10, 150 mg Nb_2O_5 calcinado a 150 °C e 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante) após 180 minutos de reação.

7 CONCLUSÃO

Os testes realizados neste trabalho demonstraram que as condições de síntese dos fotocatalisadores de pentóxido de nióbio não foram ideais para manter a estrutura com grande área superficial deste óxido. Pelo contrário, o aumento da temperatura levou a uma redução drástica de área superficial específica e à eliminação dos poros da superfície. Como resultado, os testes fotocatalíticos demonstraram degradações bastante reduzidas para o corante estudado, o preto reativo 5, sendo a fotólise a principal responsável pela redução de área no decorrer do tempo, e não a fotocatalise.

A partir do teste comparativo realizado com o dióxido de titânio, foi comprovada a superior atividade fotocatalítica deste semiconductor. Apesar disso, a dificuldade de remoção dele do meio após a reação é um fator que deve ser considerado e dados de estudos anteriores revelam que o Nb_2O_5 , quando as condições de síntese seguem a velocidade controlada de aumento de temperatura, pode chegar a degradações semelhantes às do TiO_2 o que, mesmo que ocorra em tempos maiores, acaba por ser vantajoso devido à facilidade de remoção.

Para etapas futuras de estudos sobre a atividade fotocatalítica do pentóxido de nióbio, sugere-se, primeiramente, proceder a calcinação a partir do ácido nióbico de maneira mais branda, com o aumento gradativo e lento da temperatura de calcinação. Além disso, seria interessante buscar substâncias que não sejam tão fotosensíveis quanto o corante preto reativo 5, a fim de que seja possível proceder os ensaios em UVB e UVC, ou seja, com a utilização de bulbo de quartzo, e verificar, assim, se o pentóxido de nióbio desempenha uma melhor fotoativação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. A. S. de. **Síntese e caracterização de nanomateriais à base de TiO₂ e seu uso no abatimento fotocatalítico de NOX**. 2010. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A.. Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocromicas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, Jun. 1998.

BESSEGATO, G. G.; SANTOS, V. P.; LINDINO, C. A.. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO₂. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 2: 332-336, 2012.

BOLZON, L. B.; PRADO, A. G. S. Effect of protonation and deprotonation on surface charge density of Nb₂O₅: A thermodynamic approach. **J Therm Anal Calorim** v.106: 427–430, 2011

CANTAO, F. O. et al . Utilization of Sn/Nb₂O₅ composite for the removal of methylene blue. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 33, n. 3: 528-531, 2010 .

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H.. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9: 2423-2428, 2009.

COSTA, L. L.; PRADO, A. G.S. TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v.201: 45–49, 2009.

DE LASA, H.; SERRANO, B.; SALAICES, M.. **Photocatalytic Reaction Engineering**. New York: Springer, 2005.

FERRARI-LIMA, A.M. et al. Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. **Catalysis Today** v.209: 79–83, 2013.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A.. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 4: 342-355, Dez. 2004.

FLORENTINO, A. et al. Textural, acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide: Influence of the pretreatment temperature. **Applied Catalysis A: General**, v.89: 143-153, 1992.

FRAGA, L. E.; ZANONI, M. V. B.. Photoelectrocatalytical degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti/TiO₂. **Eclet. Quím.**, São Paulo, v. 34, n. 4: 27-36, Dec. 2009.

LOPES, I. S.. **Estudos de Catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na Conversão de Hidrocarbonetos**. 2003. 87f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de pós-graduação em química da Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2003.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today** v.147: 1–59, 2009.

MOREIRA, I. M.. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizados**. 2011. 164f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water. **Applied Catalysis B: Environmental** v.59: 131–137, 2005.

NOGUEIRA, A. E.. **Novos materiais a base de nióbia para utilização na degradação de compostos orgânicos via fotocatalise**. 2011. 87f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1: 69-72, Fev. 1998.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M.. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev.**, v.99: 3603-3624, 1999.

PATIL, B. N.; NAIK, D.B.; SHRIVASTAVA, V.S. Photocatalytic degradation of hazardous Ponceau-S dye from industrial wastewater using nanosized niobium pentoxide with carbon. **Desalination** v.269: 276–283, 2011.

PAULIS, M. et al. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General** v.180: 411-420, 1999.

POYATOS, J.M. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater treatment: state of the art. **Water Air Soil Pollut.** v. 205: 187-204, Abril 2009.

PRADO, A. G.S. et al. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental** v.82: 219–224, 2008.

PUENTES-CARDENAS, J. et al . Simultaneous decolorization and detoxification of black reactive 5 using TiO₂ deposited over borosilicate glass. **Univ. Sci.**, Bogotá, v. 17, n. 1: 53-63, Apr. 2012 .

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

RODRIGUES, M. M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. 2007. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SALAZAR, R; URETA-ZANARTU, M. S. Degradation of acid violet 7 and reactive black 5 in water by electro-Fenton and photo electro-Fenton. **J. Chil. Chem. Soc.**, Concepción, v. 57, n. 1: 999-1003, Mar. 2012.

SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R.C. Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 28, n. 2: 155-163, 2006.

SANTANA, V. S.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R.C. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 32, n. 1: 55-61, 2010.

SANTOS, A. P. F. **Síntese de fotocatalisadores por método de Molten Salt e termooxidação de complexos da Ti e Nb para aplicação em fotocatalise ambiental.** 2012. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

SCHMITT, M.; AEGERTER, M.A. Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. **Electrochimica Acta** v.46: 2105–2111, 2011.

SILVA, M.K. et al . Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo , v. 19, n. 4: 359-363, Dec. 2002 .

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 28, n. 2: 226-228, Mar. 2005 .

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 24, n. 6: 808-818, Dec. 2001.

Tipe™ Library. Advanced Nano Thechnology. Basic Functions of Photocatalyst. Disponível em <<http://www.tipe.com.cn/library/kb2503.htm>> Acesso em 05 março 2013.

WANG, Y. et al. Effects of calcining temperature on lattice constants and gas-sensing properties of Nb₂O₅. **Materials Letters** v.49: 277–281, 2001.

ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews** v.3: 17631-17641, 2012.