

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LUAN RODRIGUES REAL

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSO
FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO O SISTEMA Nb₂O₅/UV**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2019

LUAN RODRIGUES REAL

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSO
FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO O SISTEMA Nb₂O₅/UV**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

**DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO
UTILIZANDO O SISTEMA Nb₂O₅/UV.**

por

Luan Rodrigues Real

Monografia apresentada no dia 19 de junho de 2019 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Aline Coqueiro
(UTFPR)

Ma. Lariana Negrão Beraldo de Almeida
(UEM)

Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientadora

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de
Engenharia Química -

RESUMO

REAL, Luan Rodrigues. **DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO UTILIZANDO O SISTEMA Nb₂O₅/UV**. 2019. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

A água é um recurso não-renovável fundamental para a manutenção da vida no planeta Terra. A indústria têxtil é uma das que mais poluem no mundo. A ineficiência do processo de tingimento faz com que grande parte dos corantes seja descartada nos efluentes têxteis, que acabam por contaminar os corpos hídricos. Os métodos usuais de tratamento de efluentes não conseguem descolori-los completamente. A fotocatalise é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que utiliza semicondutores fotoativados para oxidar poluentes orgânicos. No presente trabalho, foi avaliada a descoloração do corante azul de metileno (AM) por processo fotocatalítico usando o sistema Nb₂O₅/UV. Houve a variação de três parâmetros com o auxílio de um planejamento composto com ponto central: pH do meio reacional, concentração de catalisador e temperatura de calcinação do Nb₂O₅ em reator batelada e catalisador em suspensão. A maior descoloração do AM em 150 minutos foi de 96% (pH= 9,7, temperatura de calcinação= 391 °C e concentração de Nb₂O₅= 1 g L⁻¹). Concluiu-se que o fenômeno da adsorção é pouco significativo no sistema estudado e que a fotólise não é capaz de descolorir o AM. Todos os três fatores avaliados se mostraram bastante significativos na descoloração fotocatalítica do AM, de acordo com o Gráfico de Pareto.

Palavras-chave: Fotocatálise. Pentóxido de Nióbio. Azul de metileno. Processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

REAL, Luan Rodrigues Real. **Discoloration of methylene blue by photocatalytic process in a Nb₂O₅/UV system.** 2019. 47 p. Work of Conclusion Course (Bachelor degree in Chemical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2019.

Water is the most important natural resource in the maintenance of life on Earth and great part of its pollutants are dyes that end up in waterbodies, due to the inefficiency in the dyeing process of the textile industry, one of the major polluting industries in the world. Traditional treatment methods for effluents cannot fully discolorate them, one of the outstanding method is Photocatalysis, an Advanced Oxidation Process (AOP) that uses photoactivated semiconductors in order to oxidize organic pollutants. The discoloration of methylene blue (MB) in photocatalytic reactions was evaluated by using the Nb₂O₅/UV system. Three parameters were varied using a central composite experimental design: pH of the reactional medium, Nb₂O₅ calcination temperature and catalyst load. All the reactions were performed in a batch reactor with bulk catalyst. The maximum MB discoloration achieved, in 150 minutes, was 96% (pH= 9,7, calcination temperature= 391 °C and catalyst load= 1 g L⁻¹). The adsorption phenomenon had weak influence in the photocatalytic reactions and photolysis was not efficient in the MB discoloration. All of the three factor with the experimental design were considered significant to the reactions according to the Pareto Chart.

Keywords: Photocatalysis. Niobium pentoxide. Methylene blue. Advanced oxidation processes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	8
2.1 OBJETIVO GERAL	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3 REFERENCIAL TEÓRICO	9
3.1 CORANTES SINTÉTICOS, AZUL DE METILENO E EFLUENTES TÊXTEIS	9
3.2 CATÁLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	14
3.2.1 Catálise Heterogênea.....	14
3.2.2 Fotocatálise Heterogênea	15
3.3 USO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR	20
4 METODOLOGIA	24
4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	24
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CATALISADORES.....	24
4.3 ESPECTROFOTOMETRIA UV-vis.....	25
4.4 TESTES CINÉTICOS	26
5 RESULTADOS	28
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO	28
5.2 TESTES CINÉTICOS	28
5.2.1 Influência do pH	31
5.2.2 Influência da Temperatura de Calcinação	33
5.2.3 Influência da Concentração de catalisador.....	34
6 CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39
APÊNDICE A	43

1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água potável é fundamental para a existência de vida e para as atividades humanas. Os poluentes orgânicos são substâncias que contaminam o meio ambiente, sendo consequência direta da atividade humana, principalmente da indústria e agricultura. Os principais destinos dos poluentes orgânicos são o solo e os ecossistemas aquáticos.

Dentre as classes de poluentes orgânicos se destacam os corantes sintéticos, que são extensamente utilizados principalmente pela indústria têxtil. O corante azul de metileno (AM) é extensivamente utilizado no tingimento de algodão e seda. Devido a ineficiência do processo de tingimento, é estimado que a lavagem desprenda dos tecidos de 15 a 20% desses compostos, que são descartados nos efluentes têxteis e adentrem os corpos hídricos. É fundamental que os efluentes sejam tratados antes do despejo, mas os métodos tradicionais de tratamento não apresentam resultados satisfatórios.

Reações fotocatalíticas são processos oxidativos avançados (POAs) que podem ser empregadas na remoção de poluentes orgânicos de efluentes industriais. A fotocatalise heterogênea tem como princípio a ativação de semicondutores por meio de incidência de radiação, formando sítios redutores e oxidantes. As moléculas orgânicas em alguns casos são oxidadas até a mineralização, com formação de dióxido de carbono (CO_2) e água. Muitas vezes apenas a formação de moléculas menos tóxicas já é altamente requerida.

O semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) já está sendo utilizado como catalisador em reações para degradação de poluentes orgânicos há mais de quatro décadas, de modo que se intensificam as pesquisas para encontrar materiais substitutos competitivamente vantajosos.

Cerca de 98% das reservas mundiais de pirocloro (minério precursor do nióbio) estão no Brasil. O Brasil também é o maior produtor dos derivados do nióbio. Dentre eles está o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que é um catalisador semicondutor utilizado desde 1990 que apresenta alta atividade catalítica, seletividade e estabilidade e *band gap* entre 3,1 e 4 eV (eletrovolts). Tendo em vista que o Nb_2O_5 apresenta as propriedades requeridas de um catalisador para degradação de

moléculas orgânicas, será avaliado seu uso na descoloração fotocatalítica do azul de metileno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Conduzir testes cinéticos a fim de avaliar a descoloração de soluções aquosas de azul de metileno por processo fotocatalítico utilizando o sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$ em batelada e com o catalisador em suspensão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Observar o efeito das variações das condições de operação (pH, concentração de catalisador e temperatura de calcinação do semicondutor) na descoloração fotocatalítica do AM;
- Acompanhar o efeito da adsorção na descoloração fotocatalítica do AM, realizando a reação de adsorção para cada ponto do planejamento experimental;
- Avaliar o efeito isolado da radiação UV na descoloração fotocatalítica do AM, através de uma reação de fotólise.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CORANTES SINTÉTICOS, AZUL DE METILENO E EFLUENTES TÊXTEIS

Desde que o uso do primeiro corante sintético foi reportado em 1856, a produção e uso dessas substâncias vêm crescendo significativamente ano a ano. A indústria dos corantes sintéticos orgânicos supre uma gigantesca demanda mundial produzindo mais de 700000 toneladas anualmente. Cabe ao mercado asiático a maior parcela dessa produção e o Brasil produz menos de 4% desta quantidade. Há mais de 100000 variedades de corantes disponíveis comercialmente que se destinam principalmente às indústrias têxtil, alimentícia, gráfica, dos derivados do petróleo e papel e celulose (AKHTAR, KHAN, HUSAIN, 2005; ROBINSON et al., 2001; SOUZA; FORGIARINI; SOUZA, 2007; ZOLLINGER, 1987).

Os grupos funcionais que atribuem cor às moléculas de corante são chamados grupos cromóforos. Existem diversas classificações para os corantes. Quanto a natureza química, eles são separados de acordo com a existência de determinados grupos cromóforos em suas estruturas, sendo as classes mais importantes: azo, antraquinônicos, trifenilmetanos e heterocíclicos (ZOLLINGER, 1987).

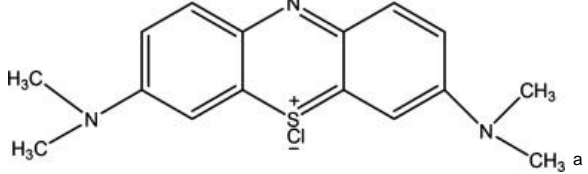
O azul de metileno (AM) é o corante catiônico heterocíclico que possui como heteroátomos o nitrogênio e um enxofre positivamente carregado, pertencendo à classe de compostos orgânicos das tiazinas. Como corante, o azul de metileno é mais utilizado no tingimento de seda, algodão e papel (ZOLLINGER, 1987).

Apesar de não ser considerado altamente tóxico, o azul de metileno pode oferecer riscos à saúde:

O corante causa ardência nos olhos, o que pode ser responsável por danos permanentes aos olhos de seres humanos e animais. Se ingerido, o corante causa irritação no trato gastrointestinal com sintomas de náusea, vômito e diarreia. Também pode causar meta-hemoglobinemia, cianose, convulsões, taquicardia e dispnéia, se inalado. É provável causador de irritação na pele (SENTHILKUMAAR et al., 2005).

Algumas propriedades físico-químicas do azul de metileno são apresentadas na tabela 1.

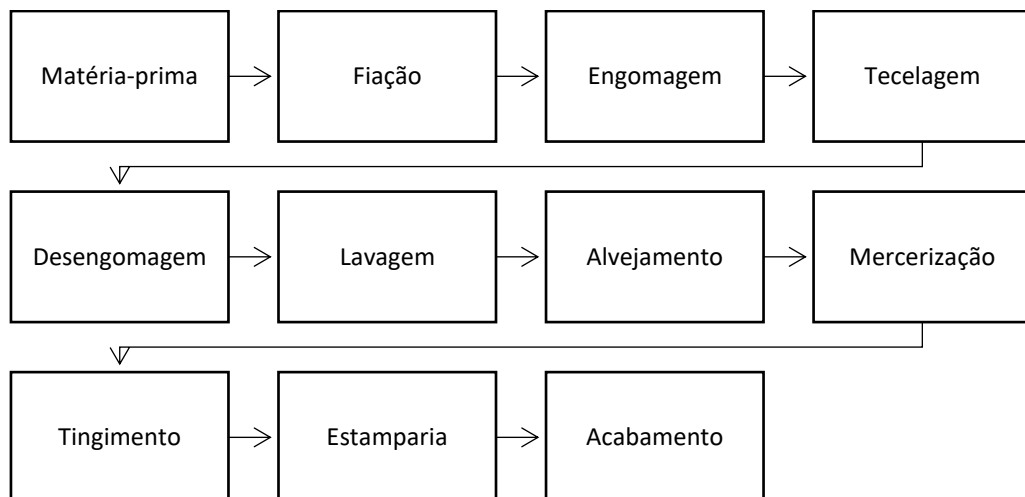
Tabela 1 Propriedades físico-químicas do azul de metileno

Fórmula estrutural	
Fórmula química	$C_{16}H_{18}N_3SCl$ ^{b,c}
Massa molar	$319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^c
Solubilidade em água a 20° C	$50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^c

Fontes: ^a Lin et al. (2018), ^b Senthilkumaar et al. (2005) e ^c Shryari e Azadi (2010)

A indústria têxtil utiliza matérias-primas como algodão, lã e fibras sintéticas para produzir tecidos, seguindo as etapas do fluxograma da figura 1. Tais etapas exigem um grande volume de água, cerca de 1,6 milhões de litros para fabricar 8000 kg de tecido com dimensões médias. Também são utilizados muito produtos químicos em grandes quantidades, o que faz com que esta indústria figure como a maior poluidora de água potável (HOLKAR et al., 2016; KANT, 2012; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Figura 1 - Diagrama de blocos com as principais etapas do processamento de tecidos



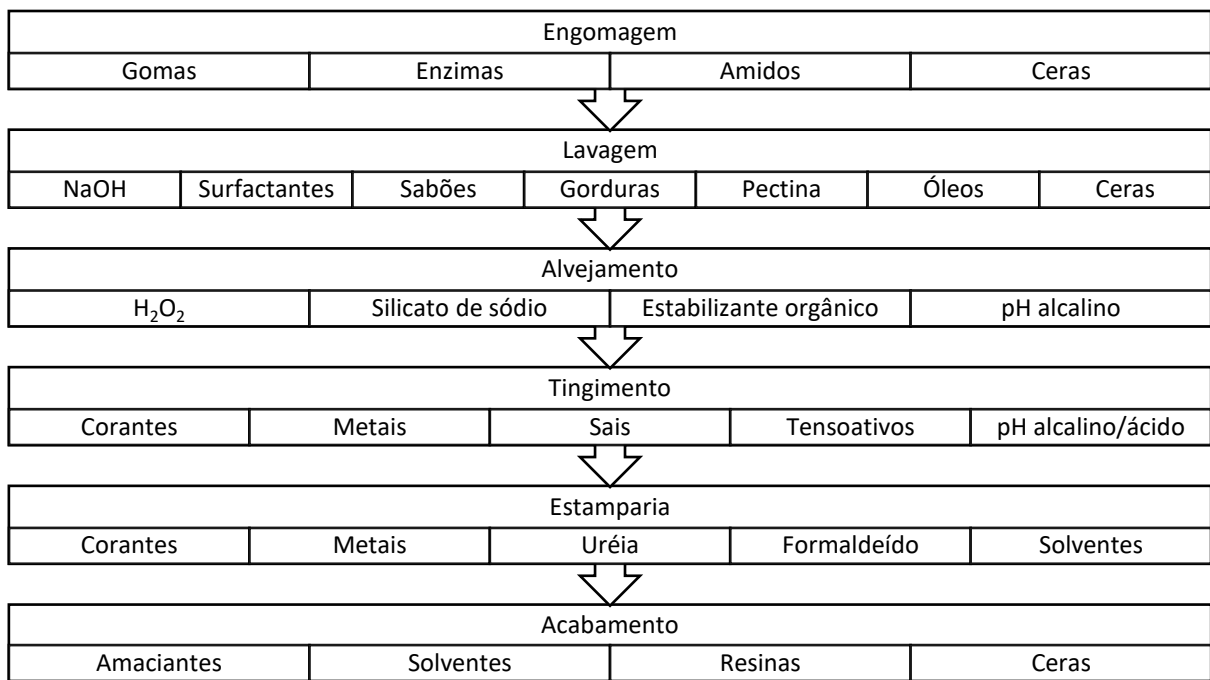
Fonte: adaptado de Holkar et al. (2016)

A etapa do tingimento tem grande importância porque a cor é uma das características mais importantes de um tecido. Há registros de que em 3500 AC os corantes naturais já eram utilizados na arte de colorir tecidos. Com o advento dos

corantes sintéticos requereram-se demandas muito específicas dos processos de tingimento. Isto se deve ao fato de que os tecidos coloridos são usados na manufatura de produtos com especificações únicas, sendo a maioria deles peças de vestuário (KANT, 2012).

Na figura 2 estão os principais componentes poluentes dos efluentes que ocorrem em algumas das etapas do processamento de tecidos.

Figura 2 - Substâncias e condições presentes nas principais etapas da fabricação de tecidos



Fonte: adaptado de Holkar et al. (2016)

Pelo menos cerca de 15 a 20% dos corantes empregados no tingimento são removidos na lavagem posterior. Esses corantes são poluentes que adentram as águas superficiais, já que a indústria costumeiramente descarta seus efluentes nos mesmos corpos hídricos em que possuem outorga (HUSAIN, 2010; KAUR; SHARMA, 2015).

As águas dos rios são utilizadas em diversas atividades humanas, principalmente no abastecimento público e agricultura. O tratamento dos efluentes têxteis é fundamental para garantir a preservação do meio-ambiente e também assegurar que a própria indústria possa continuar dispondo dos recursos hídricos (KAUR; SHARMA, 2015).

A carga de corantes elevada dos efluentes representa um grande desafio para seu tratamento. Não se conhece a composição exata dos efluentes, pois há variações dependendo do dia ou hora. Cada tipo de tecido pode utilizar diversos corantes e outros aditivos químicos (TALARPOSHTI; DONNELLY; ANDERSON, 2001).

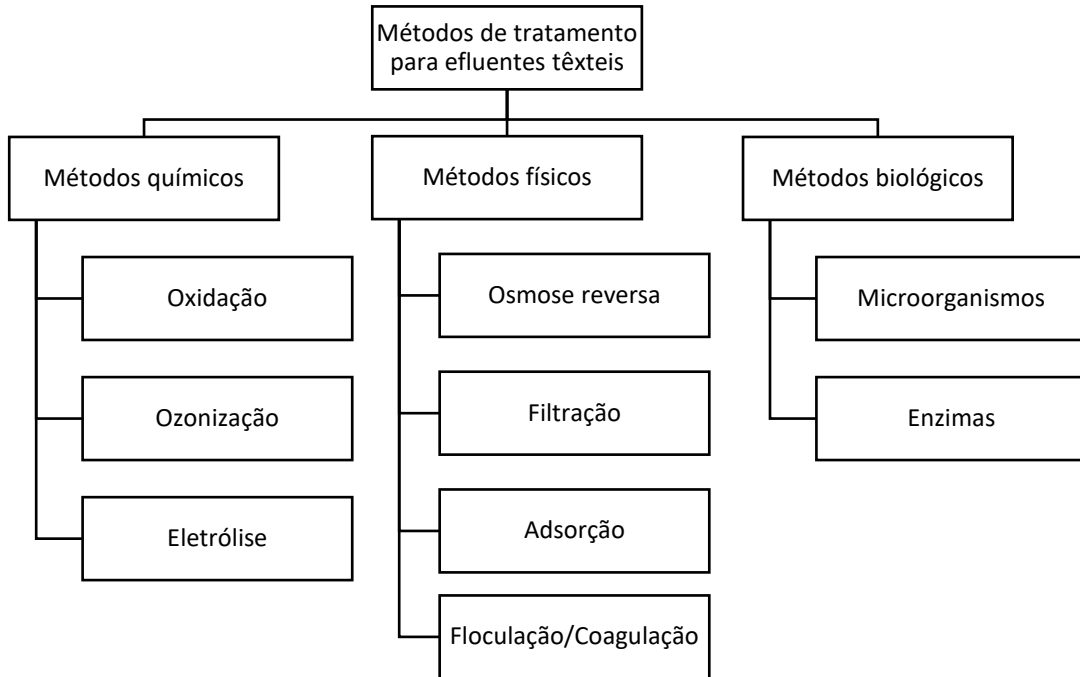
A biodegradabilidade dos corantes têxteis produzidos recentemente se torna cada vez menor. Deseja-se que o corante permaneça fixo ao tecido durante toda sua vida útil. Para tal, a estrutura química complexa deve ser quimicamente estável sob exposição a luz solar e também na presença de água e sabão, resistindo então à limpeza (ANLIKER; CLARKE, 1982; SORAHBNEZAHD, 2011; TALARPOSHTI; DONNELLY; ANDERSON, 2001).

A cor é o parâmetro mais notável de poluição em corpos hídricos, se tratando de um problema primariamente visual. Mesmo que os corantes estejam presentes em pequenas concentrações nos efluentes, o efeito é perceptível a olho nu. A coloração da água se torna um problema ambiental por diminuir a penetração de luz, a atividade fotossintética e a quantidade de oxigênio dissolvido nos ecossistemas aquáticos (BANAT et al., 1996; CASIERIA et al., 2008).

Há um aumento nas chances de ocorrência de eutrofização nos corpos hídricos que recebem os efluentes, perturbando o equilíbrio dos ecossistemas presentes. A ameaça aos organismos aquáticos também ocorre de maneira direta, já que vários corantes os apresentam efeitos tóxicos. Alguns deles também oferecem risco a vida humana, por serem mutagênicos e carcinogênicos (GILL; ARORA; CHANDER, 2002).

Os efluentes têxteis possuem também elevadas demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e presença de sólidos dissolvidos. O alto transporte dos corantes através dos efluentes e posteriormente das águas superficiais é facilitado de modo que os métodos tradicionais de tratamento de água como floculação, adsorção e tratamentos biológicos (figura 3) não são eficientes em removê-los, descolori-los ou degradá-los completamente (BANAT et al., 1996, SORAHBNEZAHD, 2011; TALARPOSHTI; DONNELLY; ANDERSON, 2001).

Figura 3 - Métodos de tratamento para remoção de corantes dos efluentes industriais



Fonte: adaptado de Saratale et al., 2011

A indústria tem utilizado cada vez mais uma combinação de tratamentos biológicos e de absorção em carvão ativado para remover os corantes de efluentes têxteis. Muitas pesquisas têm se direcionado para aprimorar os métodos de tratamento químicos e biológicos, de modo a degradar os poluentes ao máximo, e não apenas removê-los. No campo dos tratamentos físicos há uma busca constante por adsorventes de baixo custo que sejam mais viáveis que o carvão ativado (RAFATULLAH et al., 2010).

A legislação brasileira não fixa a quantidade de corantes que pode ser despejada no meio ambiente. Entretanto a resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Tais condições variam de acordo com os vários tipos de corpos receptores. Para os efluentes têxteis, os principais parâmetros a serem observados são: cor, DBO e sólidos dissolvidos.

3.2 CATÁLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA USO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR

3.2.1 Catálise Heterogênea

Catálise química corresponde ao uso de substâncias que alteram a taxa de uma reação, empregados geralmente com o interesse de torna-la mais rápida. Essas substâncias são conhecidas como catalisadores e quando eles estão em uma fase diferente dos reagentes tem-se a catálise heterogênea. É muito comum a utilização de catalisadores sólidos, enquanto os reagentes se encontram na fase líquida ou gasosa. Um catalisador atua diminuindo a energia de ativação da reação através de mecanismos diversos. O catalisador pode ser considerado produto e reagente de uma reação, pois ele forma intermediários, mas se regenera ao final do processo (FECHETE; WANG; VÉDRINE; 2011; LEVENSPIEL, 2000).

As etapas envolvidas numa reação de catálise heterogênea (quadro 1) envolvem, além da própria reação química, etapas de transferência de massa (difusão) e adsorção/dessorção (FOGLER, 2009).

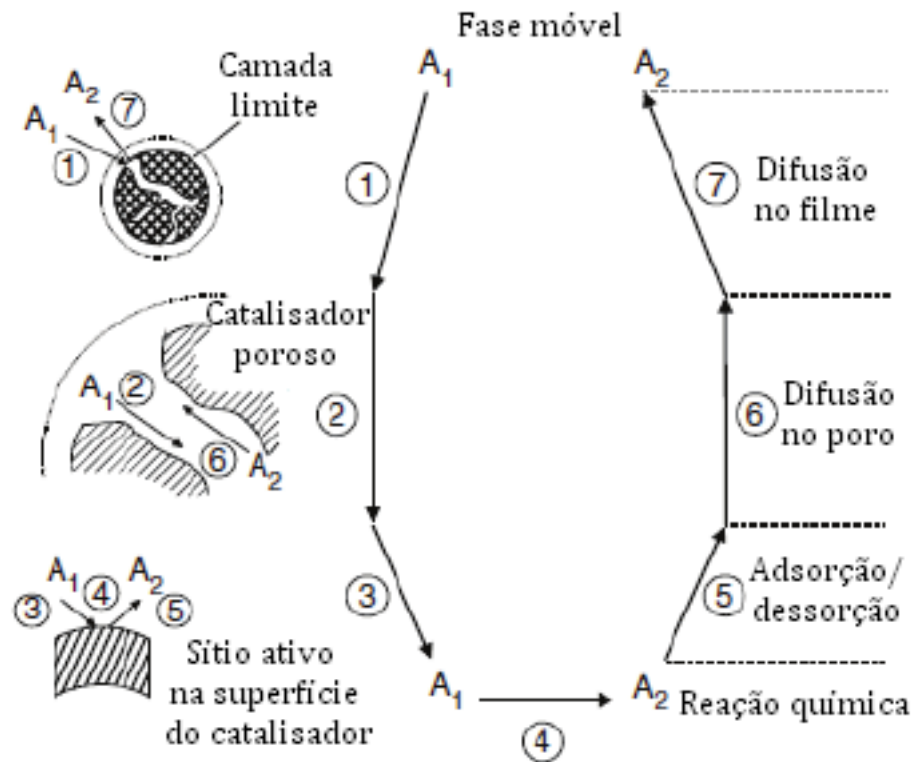
Quadro 1 - Etapas de uma reação catalítica

1.	Transferência de massa (difusão) dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador
2.	Difusão do reagente a partir da entrada do poro, através dos poros do catalisador da vizinhança da superfície catalítica interna
3.	Adsorção do reagente A na superfície catalítica
4.	Reação na superfície do catalisador
5.	Dessorção dos produtos da superfície
6.	Difusão dos produtos no interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa
7.	Transferência de massa dos produtos da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida

Fonte: Fogler (2009)

Todas as etapas listadas estão esquematizadas na figura 4 para melhor entendimento. Há também a ilustração da camada limite resultante do escoamento do fluido, dos poros do catalisador e da adsorção/dessorção no sítio ativo.

Figura 4 - Etapas envolvidas em uma reação com catálise heterogênea



Fonte: Klaewkla, Arend e Hoelderich (2011)

3.2.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POAs) que vem sendo estudado desde os anos 1930. Em 1972 a publicação de Fujishima e Honda voltou as atenções para o uso do dióxido de titânio (TiO_2) na oxidação da água com alta formação de moléculas de hidrogênio e oxigênio. Com o aumento das pesquisas utilizando os POAs na degradação de poluentes o dióxido de titânio passou a ser um dos semicondutores mais utilizados. O interesse pelo estudo de outros semicondutores com maior atividade fotocatalítica tem crescido muito nos últimos anos (FECHETE; WANG; VÉDRINE; 2011; FUJISHIMA; HONDA, 1972; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Os semicondutores são substâncias cuja condutividade é intermediária, ou seja, capacidade de condução de corrente elétrica se encontra no intervalo entre a dos materiais isolantes e dos materiais condutores. Uma propriedade exclusiva dos

semicondutores é o aumento da condutividade com a temperatura (SHAKELFORD, 2008).

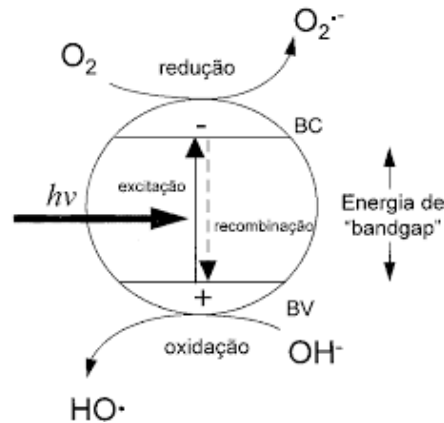
Nos semicondutores o espaçamento entre as bandas de valência e condução é relativamente pequeno. O *band gap* é a banda proibida, que é a região da estrutura eletrônica onde o elétron não pode ocupar níveis energéticos. Essa barreira energética precisa ser vencida para que um elétron seja promovido para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Também é utilizado o termo energia entre bandas (E_g) para se referir ao *band gap*, apesar deste último ser mais difundido na área de cinética química (CALLISTER, 2006).

Quando um elemento semicondutor com cinco elétrons na camada de valência, por exemplo, se liga a outro elemento com quatro elétrons na camada de valência, é possível que a barreira energética para que o elétron restante alcance a banda de condução seja menor que no semicondutor intrínseco. Esses semicondutores são classificados como semicondutores do tipo “n” (SHAKELFORD, 2008).

A fotodegradação consiste em uma fotorreação que emprega um catalisador semicondutor sólido que é irradiado com luz ultravioleta (UV) e absorve energia igual ou superior a sua energia de *band gap*, promovendo o nível energético da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

O grande interesse da aplicação desse método para aplicação ambiental se deve ao fato de que quando o semicondutor alcança um nível energético superior, nele são formadas regiões fortemente oxidantes e redutoras. Poluentes orgânicos podem ser degradados nas regiões oxidantes (figura 5). Em geral os POAs são empregados para que ocorra a máxima conversão de matéria orgânica em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), no processo conhecido como mineralização (NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Figura 5 - Mecanismo de reação fotocatalítica para a degradação de um poluente orgânico



Fonte: Nogueira e Jardim (1998)

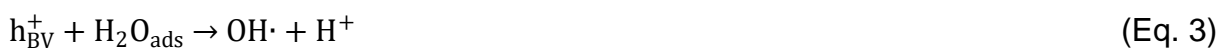
A equação (1) mostra que a absorção de fótons ($h\nu$) com energia igual ou superior ao *band gap* do semicondutor (SC) resulta na formação de uma lacuna na banda de valência (h_{BV}^+) e da presença de um elétron na banda de condução (e_{BV}^-) (ZIOILLI; JARDIM, 1998).



Existe a possibilidade de que haja uma recombinação do par lacuna-elétron, de modo a dissipar a energia anteriormente absorvida (equação 2). Por isso é desejável que a carga fotogerada tenha um tempo de vida suficientemente longo, a fim de que as reações de oxirredução ocorram e o processo fotocatalítico tenha alta eficiência (BANERJEE et al., 2014; MOURÃO; JUNIOR; RIBEIRO, 2012)



As reações são feitas em meio aquoso e na presença de oxigênio, de modo que a água adsorvida na superfície do semicondutor reage no sítio redutor gerado na lacuna da banda de valência, resultando em radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que serão responsáveis pela oxidação do componente orgânico (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



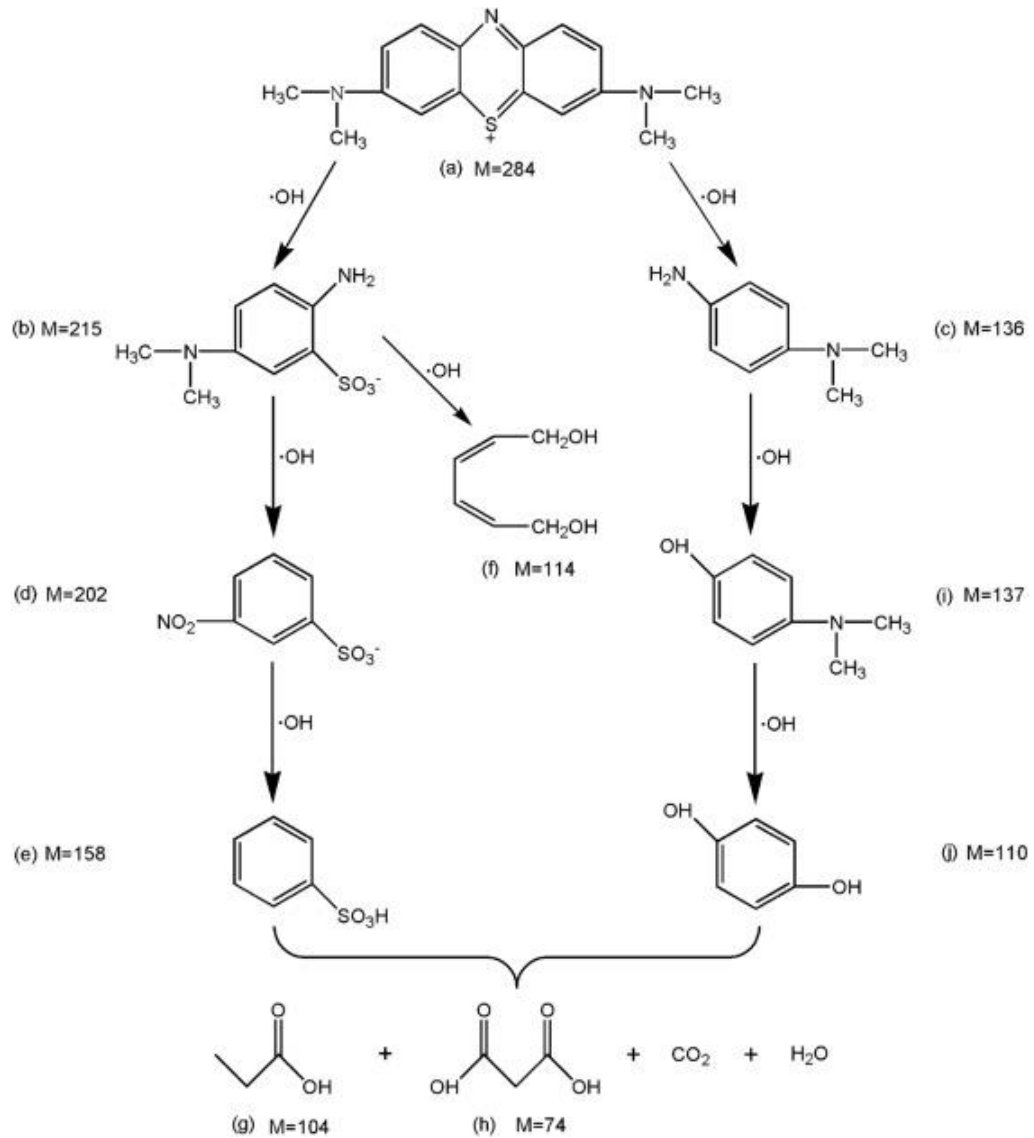
Apesar da maioria dos POAs serem baseados no alto poder oxidativo dos radicais hidroxila, há também a formação os radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$) e muitas vezes do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e outros radicais intermediários. Esses radicais secundários auxiliam na degradação dos componentes orgânicos. Para que eles sejam formados é necessários que os elétrons fotoexcitados que não sofreram aniquilação de carga migrem para a superfície do catalisador e reajam com os materias adsorvidos em sua superfície, como exemplifica a equação 4 (BANERJEE et al., 2014; ZIOLLI; JARDIM, 1997).



O trabalho de LIN et al. (2018) sugere uma rota plausível da degradação fotocatalítica do AM, a qual também está esquematizada na figura 6:

Primeiro, o sistema conjugado enxofre-nitrogênio na molécula de azul de metileno é atacado por radicais hidroxila e então degradado em **b** (ácido 2-amino-4-*N,N*-dimetil-benzenossulfônico) e **c** (4-amino-*N,N*-dimetilanilina). Em seguida uma parte de **b** passa por uma série de reações para formar **f** (2,4-hexadieno-1,6-diol), o qual não é degradado até o fim da reação. A outra parte de **b** é oxidada e desaminada para formar **d** (ácido *p*-nitrobenzenossulfônico) e é posteriormente oxidada para formar **e** (ácido benzenossulfônico). Simultaneamente **c** é oxidado e desaminado para formar **i** (4-*N,N*-dimetilfenol) e subsequentemente oxidado a **j** (hidroquinona). Parte dos intermediários **e** e **j** são atacados por radicais hidroxila e seus anéis são abertos para formar as pequenas moléculas orgânicas **g** (ácido propiônico) e **h** (ácido malônico). Os intermediários remanescentes são oxidados a moléculas muito menores, como CO_2 e H_2O (LIN et al., 2018).

Figura 6 - Rota da degradação fotocatalítica do azul de metileno



Fonte: Lin et al. (2018)

Lenzi et al. (2015) mostraram que se a função da fração de descoloração (C/C_0) de um corante pelo tempo apresentar um bom ajuste exponencial, é possível descrever a reação fotocatalítica utilizando o modelo cinético de primeira ordem.

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (\text{Eq. 5})$$

Na equação 5 tem-se que k é a constante de velocidade, C_0 é a concentração inicial e C é a concentração em qualquer tempo t .

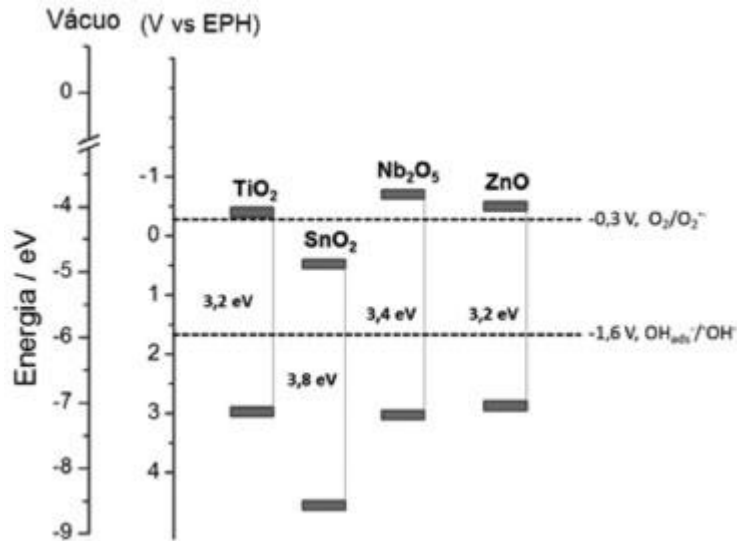
3.3 USO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR

O Brasil possui cerca de 98% das reservas mundiais de pirocloro. O pirocloro é o minério precursor do nióbio. O país conseqüentemente é o maior produtor e exportador do produto mais importante do nióbio: a liga ferro-nióbio (LIMA, 2010).

Um trabalho publicado pelo periódico *Catalysis Today* em 1990 impregnou óxidos de nióbio nos catalisadores dióxido de titânio (TiO_2) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) na decomposição do óxido nítrico (NO). A partir dos bons resultados dessa publicação, como aumento da atividade catalítica, seletividade e estabilidade, os óxidos de nióbio começaram a ser empregados na catálise como fase ativa e suporte. Óxidos de nióbio tem forte interação metal suporte, o que os tornam bons suportes para promotores metálicos (LOPES et al. 2014; TANABE, 1990; ZIOLEK, 2003).

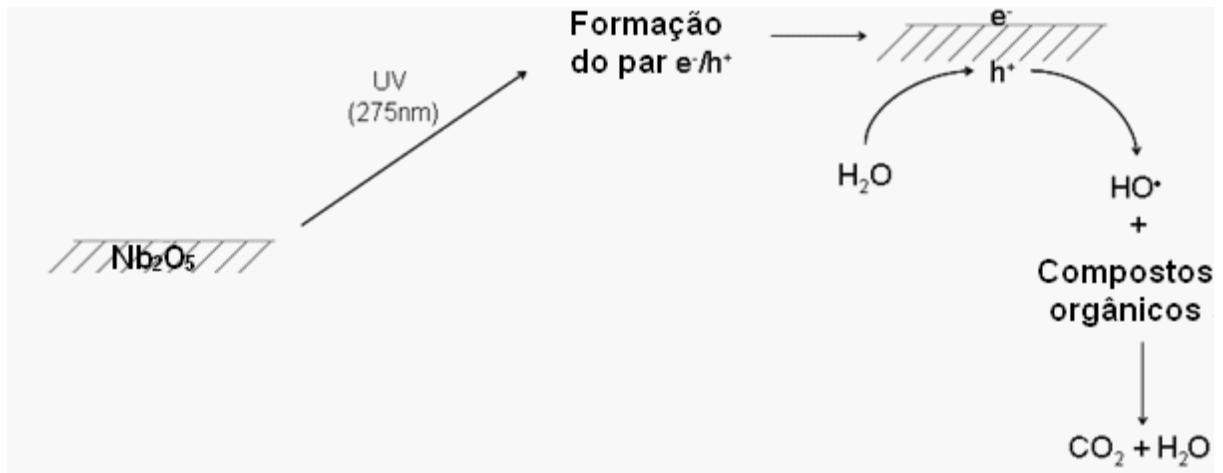
O uso do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como catalisador ainda pode aproveitar algumas de suas propriedades como fotosensibilidade e tolerância à água e acidez. O Nb_2O_5 é classificado como semicondutor do tipo “n” e seu *band gap* varia entre 3,1 e 4 eletrovolts (eV). Na figura 7 as posições da banda de valência e condução do Nb_2O_5 medidas tendo como referência o vácuo e o eletrodo de hidrogênio (EPH) são comparadas com as de outros semicondutores. Ainda é possível observar que os potenciais de formação dos radicais hidroxila e superóxido estão neste intervalo. O mecanismo da fotoativação do Nb_2O_5 é dado na figura 8 (LOPES et al., 2014; TANABE, 2003).

Figura 7 - Posições relativas com relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio



Fonte: Lopes et al. (2014)

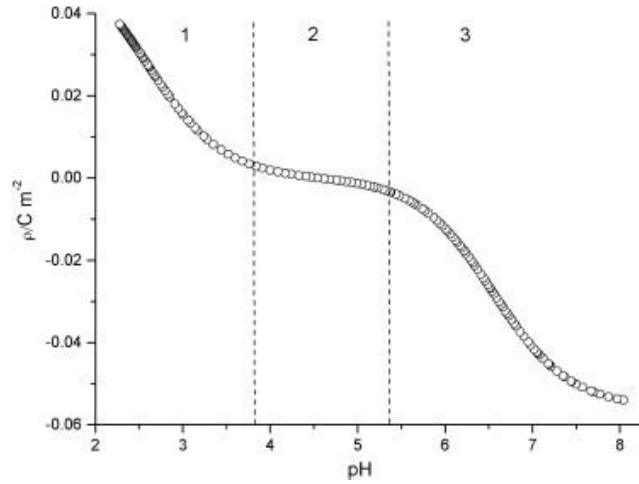
Figura 8 - Mecanismo de ativação do pentóxido de nióbio



Fonte: adaptado de Nogueira, Ramalho e Oliveira (2011)

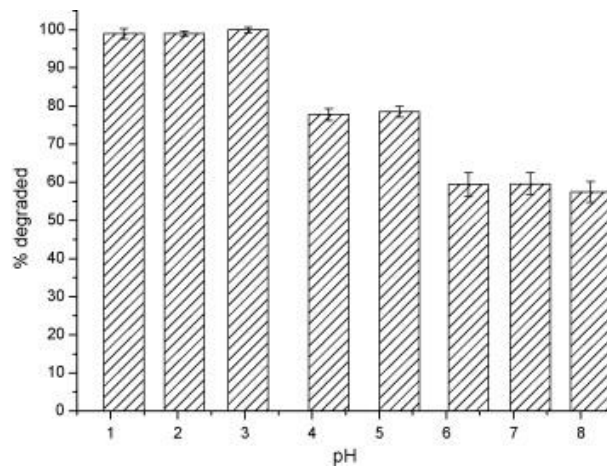
O trabalho de Prado et al. (2008) traz informações importantes sobre o influência do pH e da concentração de catalisador nas reações que utilizam o Nb_2O_5 . A primeira observação foi feita após medir-se a variação da densidade de carga superficial no semiconductor em função do pH (figura 9). Constatou-se que o Nb_2O_5 é totalmente protonado em pH abaixo de 4 e desprotonado para valores maiores que 5. É possível ver no gráfico da figura 10 que a degradação fotocatalítica do índigo-carmim, um corante aniônico, é favorecida em pHs mais baixos.

Figura 9 - Variação da densidade de carga na superfície do Nb₂O₅ em função do pH



Fonte: Prado et al. (2008)

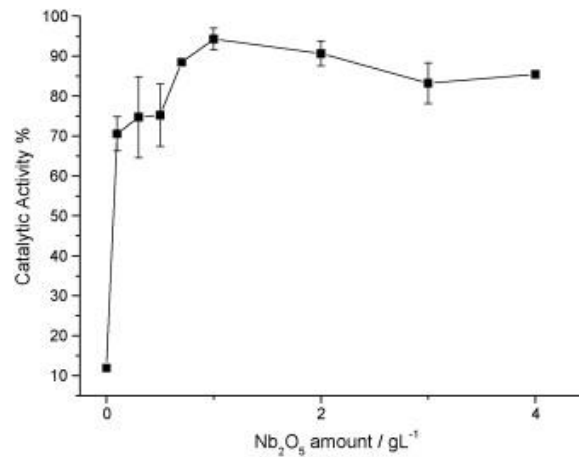
Figura 10 - Fotodegradação do corante índigo-carmim com Nb₂O₅ em diferentes valores de pH



Fonte: Prado et al. (2008)

Em relação a concentração de catalisador no meio reacional, Prado et. Al (2008) concluiu que na degradação daquele corante há um aumento na atividade fotocatalítica quando se aumenta a concentração de Nb₂O₅ até 1 g L⁻¹. Após esse pico, a alta concentração de óxido no meio causa um espalhamento da radiação incidente que acaba por diminuir a taxa de fotodegradação, como vemos no gráfico da figura 11.

Figura 11 – Atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ como uma função de sua concentração



Fonte: Prado et al. (2008)

A tabela 2 mostra que para diferentes faixas de temperatura de calcinação do Nb₂O₅ espera-se obter determinadas estruturas cristalinas, sendo que o tratamento abaixo de 500 °C fornece um sólido amorfo.

Tabela 2 - Fases e estruturas cristalinas do Nb₂O₅ formadas a partir de diferentes temperaturas de calcinação

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Fase formada	Estrutura
~500	TT	Pseudo-hexagonal
~600	T	Ortorrômbica
~800	B	Monoclínica
~800	M	Tetragonal
~1000	H	Monoclínica

Fonte: Falk (2017)

4 METODOLOGIA

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Optou-se por um planejamento experimental que reduzisse o número de reações a ser realizado. O planejamento fatorial composto com ponto central 3^2 (três fatores e dois níveis) e $\alpha=\sqrt{2}$ foi gerado com o software Statística v. 7 (tabela 3).

Os três fatores variados foram temperatura de calcinação do catalisador, pH do meio reacional e concentração de catalisador. Desta forma, deseja-se obter como resposta a descoloração percentual do AM ao fim de 16 reações fotocatalíticas.

Tabela 3 – Matriz do planejamento 3^2 composto com ponto central

Experimento	pH	Temperatura de calcinação do catalisador (°C)	Concentração do catalisador (g L ⁻¹)
1	3 (-1)	500 (-1)	0,75 (-1)
2	3 (-1)	500 (-1)	1,25 (+1)
3	3 (-1)	820 (+1)	0,75 (-1)
4	3 (-1)	820 (+1)	1,25 (+1)
5	8 (+1)	500 (-1)	0,75 (-1)
6	8 (+1)	500 (-1)	1,25 (+1)
7	8 (+1)	820 (+1)	0,75 (-1)
8	8 (+1)	820 (+1)	1,25 (+1)
9	8 (+1)	660 (0)	1 (0)
10	1,3 (- α)	660 (0)	1 (0)
11	9,7 (+ α)	391 (- α)	1 (0)
12	5,5 (0)	929 (+ α)	1 (0)
13	5,5 (0)	660 (0)	0,58 (- α)
14	5,5 (0)	660 (0)	1,42 (+ α)
15	5,5 (0)	660 (0)	1 (0)
16	5,5 (0)	660 (0)	1 (0)

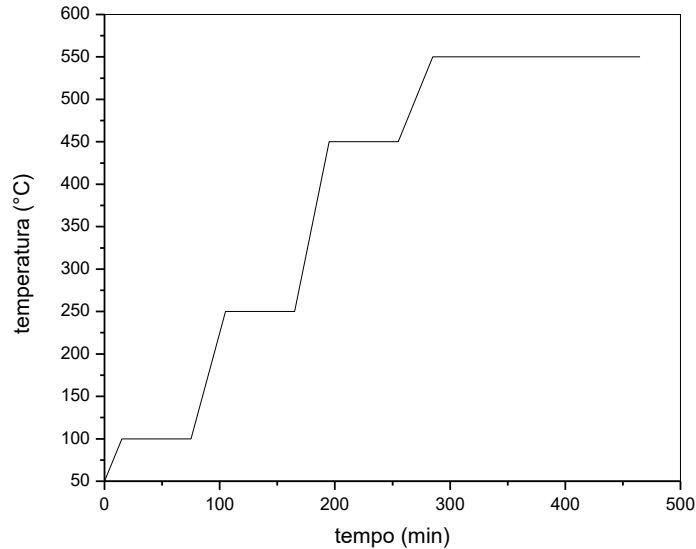
Fonte: autoria própria

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO DOS CATALISADORES

O planejamento experimental forneceu cinco valores de temperatura de calcinação. Portanto, os catalisadores diferiram apenas pelo tratamento térmico dado a eles. A calcinação consistiu em submeter o Nb₂O₅ hidratado (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) a mufla com controlador de temperatura, no qual foram programadas as rampas. As rampas de calcinação foram elaboradas com o intuito de garantir que a temperatura fosse aumentada gradualmente, com permanência de pelo menos 180 minutos na temperatura final desejada. A figura 12 traz como exemplo a

rampa de calcinação do catalisador tratado a 500 °C, cujo tratamento térmico teve a duração total de 7 horas e 45 minutos.

Figura 12 - Rampa de calcinação do Nb₂O₅ a 500 °C



Fonte: autoria própria

4.3 ESPECTROFOTOMETRIA UV-vis

A etapa prévia dos testes cinéticos foi a elaboração de uma curva de calibração no espectrofotômetro FEMTO 800 XI para se obter a relação entre a absorbância e a concentração das soluções de AM. Para tal foram preparadas seis soluções aquosas do corante com concentrações de 1, 3, 5, 7, 10 e 12 ppm (mg L⁻¹). Utilizou-se o corante AM em pó (Reagen), água ultrapura (0,65 µS cm⁻¹) obtida no purificador Master All 2000 (Gehaka), balões volumétricos de 25 mL e uma balança analítica UniBloc AUY220 (SHIMADZU). As soluções também foram utilizadas para encontrar em que comprimento de onda (λ) se encontra o pico de absorbância do analito em água através de uma varredura na região do UV-vis (400 nm a 800 nm) com passo de 1nm. Após isso, utilizou-se o λ encontrado para efetuar as medições de absorbância das soluções que compoariam a curva. Todas as leituras no espectrofotômetro foram feitas com uma cubeta de vidro

4.4 TESTES CINÉTICOS

Uma solução aquosa padrão de 500 ppm de azul de metileno (AM) foi preparada. A diluição desta forneceu as soluções de AM utilizadas em todas as reações do planejamento experimental, com concentrações em torno de 10 ppm. Para tanto utilizou-se pipetas graduadas de 10 ml e balões volumétricos de 500 mL, que consistiu no volume reacional.

Duas soluções aquosas com concentração de 1 mol L^{-1} foram utilizadas para controle de pH. Elas foram preparadas de forma semelhante às soluções citada anteriormente, diluindo-se os reagentes com grau de pureza analítico hidróxido de sódio (Dinâmica) e ácido clorídrico (Synth).

Todas as reações foram feitas em batelada e com o catalisador em suspensão. As soluções de AM tiveram seus pH ajustados para cada experimento do planejamento experimental utilizando um pHmetro de bancada PG2000 (Gehaka). As massas necessárias de catalisador foram obtidas utilizando a balança analítica.

Mesmo que as reações fotocatalíticas sejam o objetivo do estudo, foram feitos testes adicionais para adsorção e fotólise. A adsorção foi avaliada para cada ponto do planejamento experimental, ou seja, retirou-se a incidência de luz artificial e o reator foi protegido da luz externa com o auxílio de uma cúpula de papel alumínio.

Os testes cinéticos para a fotólise e fotocatalise foram realizados utilizando uma câmara de fotocálise (figura 13), que consiste em uma câmara metálica revestida com papel alumínio contendo agitador magnético, suporte para lâmpada, reator encamisado mantendo a temperatura em torno de 18° C (banho ultratermostático SL 152/10, Solab). A presença de oxigênio no meio reacional foi garantida com um compressor de ar Maxxi Pro-5000. A fonte de luz (lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W com o bulbo de vidro retirado) foi posicionada a 15 cm de altura a partir da solução, para que houvesse padronização no arranjo experimental de todas as reações. No caso da fotólise a degradação ocorre apenas com a radiação, sem a necessidade de catalisador.

Figura 13 - Fotografias da câmara de fotocatalise utilizada nos testes cinéticos



Fonte: autoria própria

Para a adsorção, foi utilizado um reator coberto com papel alumínio para impedir a incidência de luz, e o restante do procedimento foi o mesmo executado no teste fotocatalise e fotólise descrito anteriormente.

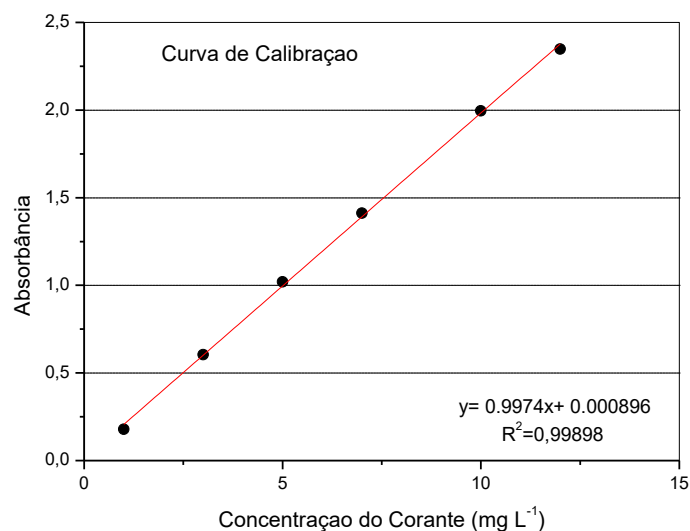
Os testes tiveram a duração total de 150 minutos. Foram retiradas alíquotas de 6 ml em intervalos de tempos regulares (0, 10, 20, 30, 50, 70, 90, 120 e 150 min), que foram transferidas para tubos do tipo falcon de 15 mL com o auxílio de pipetas de Pasteur. Em seguida houve a centrifugação das amostras (centrífuga 206-R, FANEM) por 4 minutos na velocidade 4 para separação do óxido, com retirada do sobrenadante. Fez-se a leitura da absorbância das amostras no espectrofotômetro.

5 RESULTADOS

5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

O pico de absorvância encontrado para as soluções aquosas de azul de metileno foi $\lambda=664$ nm. Nesse comprimento de onda leu-se no espectrofotômetro a absorvância das seis soluções preparadas e com os valores correspondentes construiu-se a curva de calibração (figura 14). O ajuste linear da curva apresentou $R^2=0,99898$, indicando que a relação entre absorvância e concentração do corante é confiável.

Figura 14- Concentração do AM versus absorvância



Fonte: autoria própria

5.2 TESTES CINÉTICOS

Ao fim de todas as reações realizadas mediu-se a absorvância das alíquotas retiradas e com a curva de calibração obteve-se as concentrações do corante em cada tempo. Os dados foram utilizados para plotar os gráficos da fração de descoloração (C/C_0) do AM pelo tempo que serão mostrados mais adiante na discussão. O ajuste

exponencial dessa função adequou a cinética das reações fotocatalíticas para o modelo de primeira ordem (Eq. 5).

A tabela 4 traz os valores da descoloração percentual final na fotocatalise e na adsorção, para termos de comparação. Também estão presentes a constante de velocidade e o R^2 obtido ao se fazer o ajuste exponencial.

Tabela 4 - Resultados dos testes cinéticos

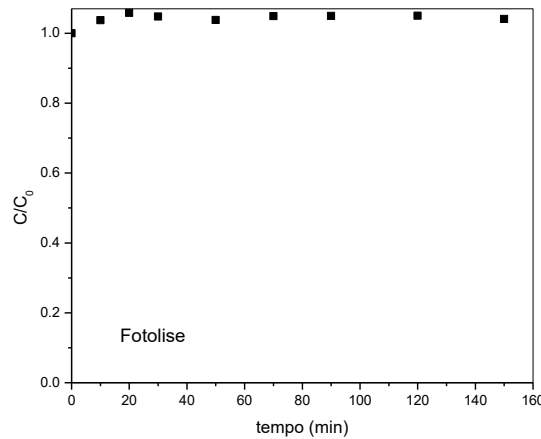
Experimento	Descoloração fotocatalítica final do AM	Descoloração final do AM por adsorção	k (min ⁻¹)	R^2
1	19%	2%	-0,00659	0,99561
2	12%	1%	-0,00385	0,96300
3	22%	1%	-0,00669	0,97896
4	18%	2%	-0,00721	0,98482
5	75%	35%	-0,03025	0,92311
6	85%	45%	-0,02937	0,86974
7	16%	2%	-0,03455	0,92720
8	24%	8%	-0,01679	0,97389
9	9%	1%	-0,00794	0,97740
10	62%	32%	-0,02793	0,90490
11	96%	92%	-0,24201	0,99738
12	25%	5%	-0,01181	0,96586
13	20%	6%	-0,00809	0,99092
14	42%	14%	-0,01333	0,97056
15	30%	22%	-0,01130	0,98296
16	28%	13%	-0,01775	0,93332

Fonte: autoria própria

Os percentuais finais da descoloração do AM para as reações de fotocatalise e adsorção apresentaram resultados bastante diferentes. Apenas no experimento 11 os valores são próximos, sendo que para os demais a descoloração é significativamente maior na reação fotocatalítica. Isso indica que na descoloração do corante nesse sistema, o efeito da adsorção não é significativo.

Os resultados da reação de fotocatalise estão no gráfico da figura 15. É possível observar que a radiação UV sozinha não consegue descolorir o AM.

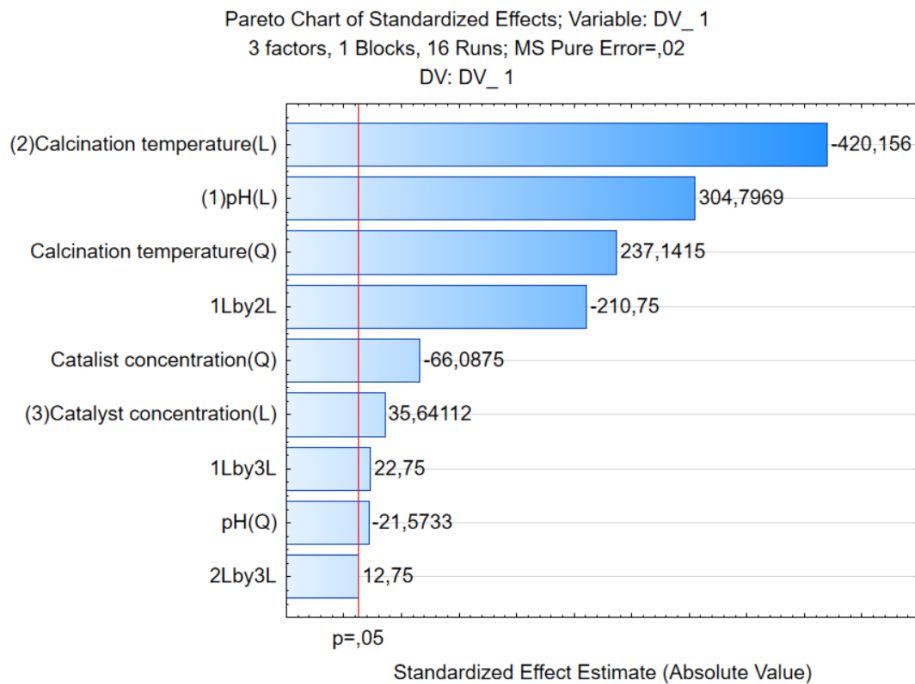
Figura 15 - Resultado da reação de fotólise para o AM



Fonte: autoria própria

Nos tópicos seguintes discute-se o efeito dos três fatores estudados no planejamento experimental. A figura 16 contém o gráfico de Pareto, que mostra que todos fatores e a interação entre eles foram estatisticamente significativos para descoloração fotocatalítica do AM. As superfícies de resposta estão no Apêndice A, por se tratar apenas de um material complementar que corrobora o que já será discutido posteriormente utilizando a cinética das reações.

Figura 16 - Gráfico de Pareto para o planejamento experimental realizado

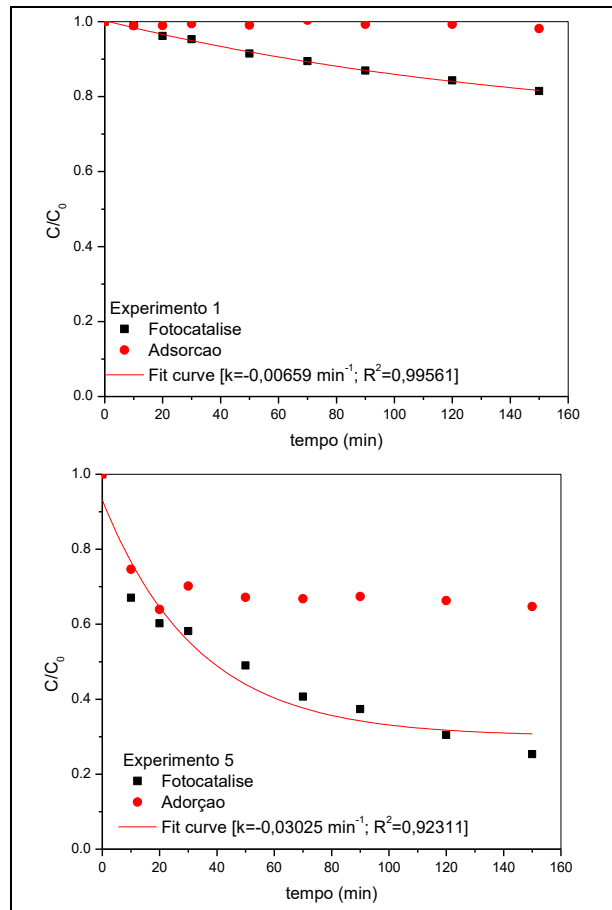


Fonte: autoria própria

5.2.1 Influência do pH

A figura 17 indica os resultados obtidos na descoloração do azul de metileno utilizando o catalisador calcinado a 500 °C e uma concentração de 0,75 g L⁻¹. Com o pH=3 no experimento 1 e pH=8 no experimento 5 foi possível observar o comportamento da reação em meio ácido e básico. A descoloração fotocatalítica foi favorecida em meio básico, chegando a 75% no tempo final contra apenas 19% no meio ácido.

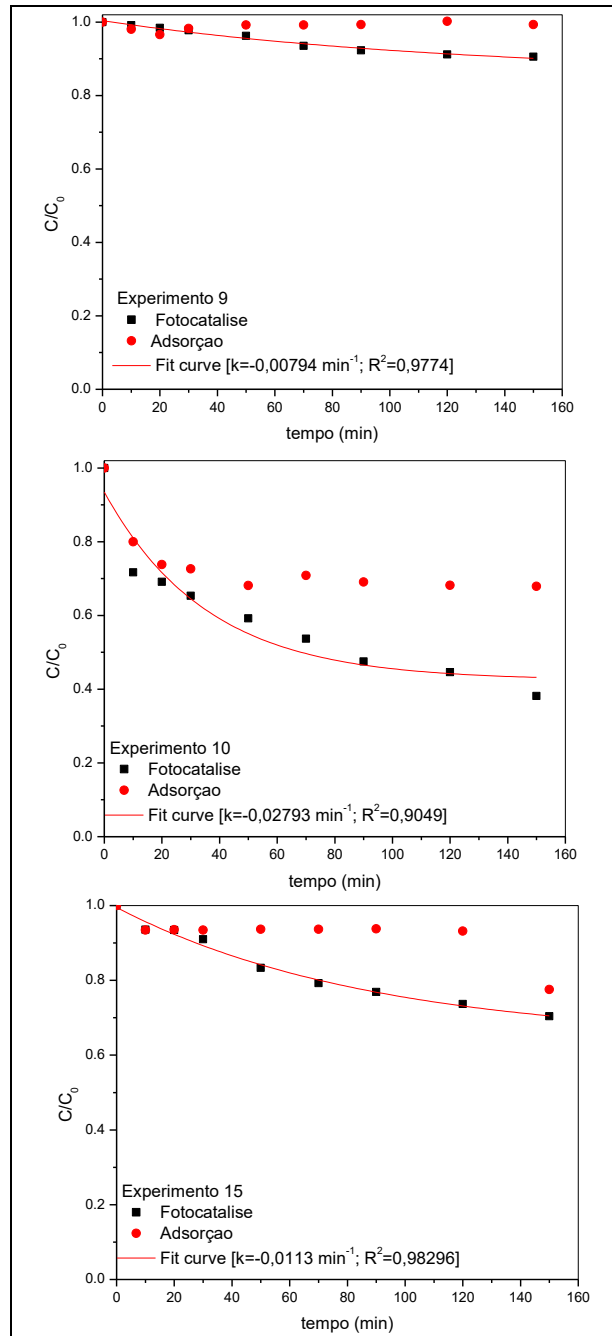
Figura 17 – Gráficos da descoloração fotocatalítica e adsorção do azul de metileno com Nb₂O₅ a 0,75 g L⁻¹ e calcinado a 500 °C nos experimentos 1 (pH=3) e 5 (pH=8)



Fonte: autoria própria

Os gráficos dos experimentos da figura 18 confirmam a tendência do aumento da descoloração do azul do metileno em pHs maiores no sistema estudado.

Figura 18 – Gráficos da descoloração fotocatalítica e adsorção do azul de metileno com Nb_2O_5 a 1 g L^{-1} e calcinado a $660 \text{ }^\circ\text{C}$ nos experimentos 9 (pH=1,3), 10 (pH=9,7) e 15 (pH=5,5)



Fonte: autoria própria

Os resultados confirmam a tendência apresentada pelo trabalho de Prado et al. (2008). Neste caso, por o azul de metileno ser um corante catiônico a atividade fotocatalítica é favorecida quando o Nb_2O_5 apresenta densidade de carga superficial negativa, ou seja, em pHs maiores que 5,5.

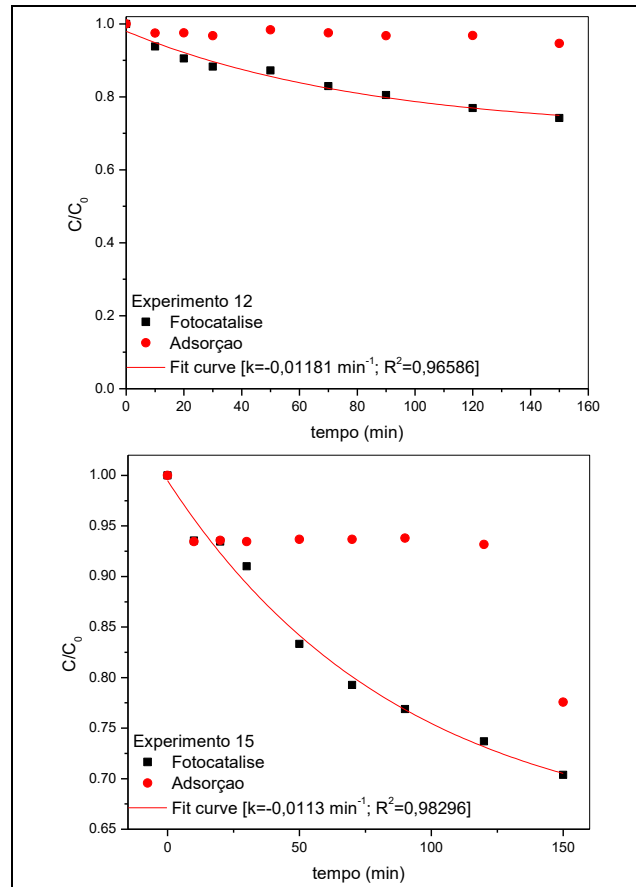
Tal fenômeno se explica pela maior interação entre as moléculas de corante e o adsorvente, o que favorece uma oxidação direta na superfície catalítica. Também foi possível observar nos gráficos que os resultados das reações de adsorção foram favorecidos por pHs altos. Isso reflete diretamente na cinética das reações fotocatalíticas, pois elas possuem como etapa precursora o fenômeno da adsorção.

5.2.2 Influência da Temperatura de Calcinação

Os catalisadores foram calcinados em diferentes temperaturas, com intuito de verificar se a estrutura do catalisador pode influenciar diretamente na descoloração fotocatalítica do azul de metileno. Como consta no trabalho de Falk (2017) espera-se que o Nb_2O_5 que passou por um tratamento térmico abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ se apresente no estado amorfo, apresentando diferentes estruturas cristalinas a temperaturas mais elevadas, o que pode afetar o processo.

A figura 19 indica os resultados obtidos na descoloração do azul de metileno com $\text{pH}=5,5$ e utilizando o catalisador a uma concentração de 1 g L^{-1} . Houve variação na temperatura de calcinação de 929° C no experimento 12 para $660\text{ }^\circ\text{C}$ no experimento 15. A descoloração do corante chegou a 26% e 30% nesses dois experimentos, respectivamente.

Figura 19 - Gráficos da descoloração fotocatalítica e adsorção do azul de metileno com pH=5,5 e Nb₂O₅ a 1 g L⁻¹ calcinado a 929 °C (experimento 12) e 660 °C (experimento 15)



Fonte: autoria própria

Observou-se pelo experimento 11 que a estrutura não cristalina do catalisador deve favorecer significativamente o processo de adsorção. Como já citado na avaliação do parâmetro anterior, o processo de adsorção na superfície catalítica é a etapa anterior a reação fotocatalítica, auxiliando na descoloração do corante. Nos experimentos 12 e 15, em que a estrutura do semicondutor se apresenta teoricamente cristalina, a degradação final do corante é significativamente mais baixa.

5.2.3 Influência da Concentração de catalisador

A concentração de catalisador na solução aquosa de azul de metileno foi testada em uma faixa de 0,58-1,42 g L⁻¹, de acordo com o planejamento experimental, para verificar a influência da massa do catalisador na descoloração do corante. A figura 20 apresenta os gráficos da descoloração e adsorção do azul de metileno em

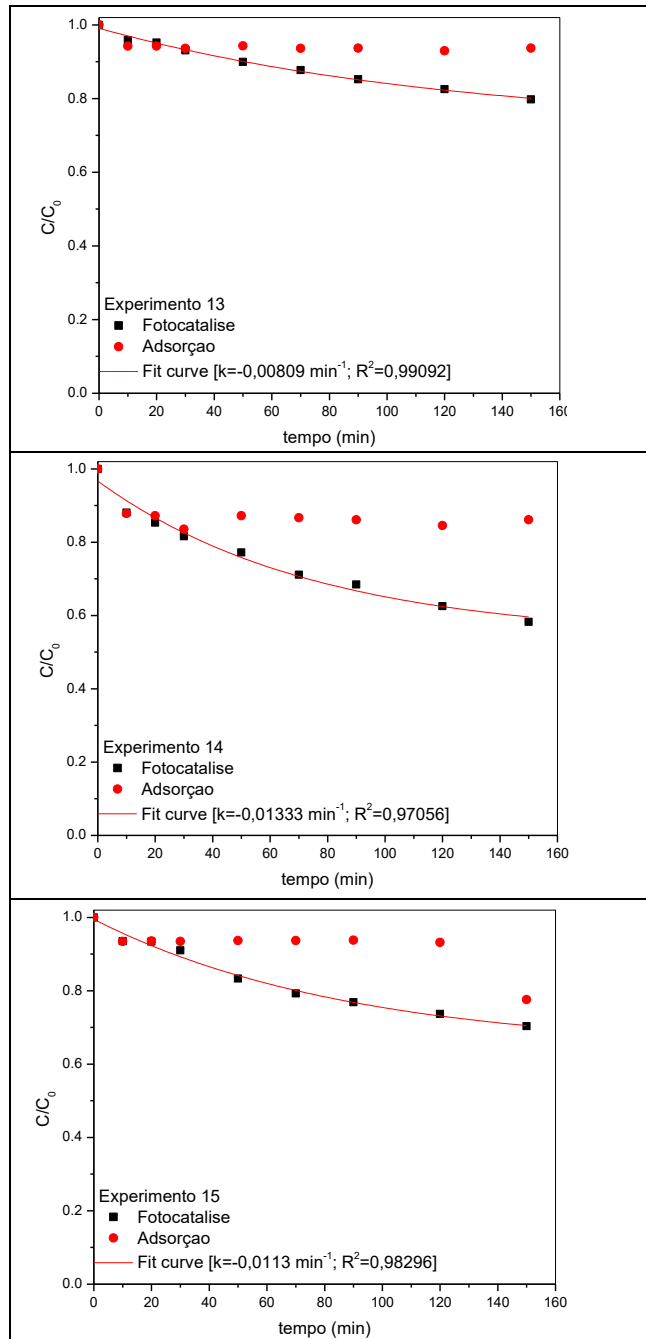
pH=5,5 e Nb_2O_5 calcinado a 660 °C nas concentrações 0,58 g L⁻¹ (experimento 13), 1,42 g L⁻¹ (experimento 14) e 1 g L⁻¹ (experimento 15).

Observou-se que nos experimentos 13, 15 e 14 obteve-se 20, 30, e 42% de descoloração fotocatalítica do corante, respectivamente. Desta forma, pode-se dizer que quanto maior a quantidade de catalisador, melhor a eficiência na descoloração do azul de metileno. Isso se deve possivelmente a quantidade de sítios ativos na reação fotocatalítica. O processo de adsorção não foi significativo nessas três reações, indicando que a incidência de radiação UV exerce um papel fundamental. Nos resultados dos experimentos 5 e 6 a mesma tendência foi observada (figura 21). A descoloração obtida foi de 76% para 0,75 g L⁻¹ e 86% para 1,25 g L⁻¹.

Por outro lado, nessas duas reações o efeito da reação de adsorção foi mais significativo que as anteriores, o que pode ter contribuído para uma maior descoloração.

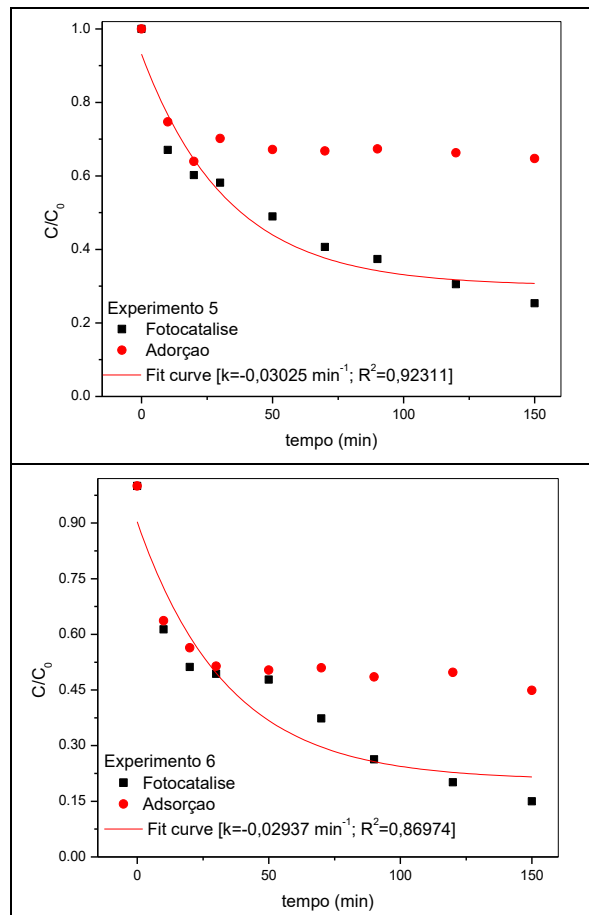
Na descoloração fotocatalítica do azul de metileno com o Nb_2O_5 a atividade fotocatalítica cresceu significativamente junto com o aumento da carga de catalisador até o maior valor estudado (1,42 g L⁻¹). Isso difere um pouco do que Prado et al. (2008) encontraram na fotodegradação do índigo-carmim com o mesmo catalisador, pois naquele caso houve uma estagnação em 1 g L⁻¹, conforme já mostrado na figura 2.

Figura 20 - Gráficos da descoloração fotocatalítica e adsorção do azul de metileno em pH=5,5 e Nb₂O₅ calcinado a 660 °C nas concentrações 0,58 g L⁻¹ (experimento 13), 1,42 g L⁻¹ (experimento 14) e 1 g L⁻¹ (experimento 15)



Fonte: autoria própria

Figura 21 - Gráficos da descoloração fotocatalítica e adsorção do azul de metileno em pH=8 e Nb₂O₅ calcinado a 500 °C nas concentrações 0,75 g L⁻¹ (experimento 5) e 1,25 g L⁻¹ (experimento 6)



Fonte: autoria própria

6 CONCLUSÃO

A descoloração fotocatalítica do AM pelo sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$ apresentou resultados bastante satisfatórios. O percentual de descoloração do AM ao final das reações foi heterogêneo, variando de 9 a 96%. Isso no entanto já era esperado, pois foram testadas variações nas condições operacionais (pH do meio reacional, temperatura de calcinação do catalisador e concentração de catalisador), de modo que apenas algumas combinações dos fatores favoreceram o processo fotocatalítico.

Ficou evidenciado que o efeito da adsorção no processo fotocatalítico do sistema estudado não é majoritário, pois houve grande diferença nos resultados das duas reações na maioria dos experimentos realizados, sendo que as reações de adsorção apresentaram percentuais de descoloração mais baixos. A fotólise não se mostrou capaz de descolorir o azul de metileno.

Na análise da variação das condições de operação do sistema, os três parâmetros avaliados no planejamento experimental foram estatisticamente significativos. Dentro dos níveis estudados o aumento da concentração de catalisador e do pH do meio reacional resultaram em um decaimento maior da concentração de corante. Já na análise da temperatura de calcinação a relação foi inversa, pois foram as temperaturas menores que apresentaram o melhor resultado, indicando que o estado amorfo do Nb_2O_5 apresenta menor atividade fotocatalítica.

REFERÊNCIAS

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, ago. 1996.

BANERJEE, S.; PILLAI, S. C.; FALARAS, P.; O'SHEA, K. E.; BYRNE, J. A.; DIONYSIOU, D. D. New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 15, p. 2543–2554, jul. 2014.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006. p. 54-56.

CASIERIA, L.; VARESEA, G. C.; ANASTASIA, A.; PRIGIONEA, V.; SVOBODOVAB, K. Decolorization and Detoxication of Reactive Industrial Dyes by Innobilized Fungi *Trametes pubescens* and *Pleurotus ostreatus*. **Folia Microbiologica**, v. 53, n. 1, p. 44–52, ago. 2008.

FALK, G. da S. **Síntese e Processamento de Pentóxido de Nióbio e Óxidos Mistos de Nióbio e Titânio Nanoparticulados e Estudo de Suas Propriedades Fotocatalíticas**. 144 f. Tese (doutorado) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p.2-27, jul. 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2009. p. 853

GILL, P. K.; ARORA, D. S.; CHANDER, M. Biodecolourization of azo and triphenylmethane dyes by *Dichomitus squalens* and *Phlebia* spp. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 28, n. 4, p. 201–203, mai. 2002.

KAUR, H.; SHARMA, G. Removal of Dyes from Textile Industry Effluent: A Review. **Journal of the Textile Association** , p. 59–63, abr. 2015.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of**

Environmental Management, v. 182, p. 351–366, jul. 2016.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, jan. 2012.

KLAEWKLA, R.; AREND, M.; F., HOELDERICH, W. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. **Mass Transfer - Advanced Aspects**, p.667-684, jul. 2011.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: E. Blücher, 2000. xvii, p. 563.

LENZI, G. G. et al. Photocatalytic degradation of textile reactive dye using artificial neural network modeling approach. **Desalination And Water Treatment**, v. 57, n. 30, p.14132-14144, 2015.

LIMA, J. G. M. de. **Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio**, Ministério de Minas e Energia, 2010.

LIN, J.; LUO, Z.; LIU, J.; LI, P. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 87, n. 20, p. 24–31, jul. 2018.

LOPES, O. F. et al. Niobium oxides: an overview of the synteshis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, p.106-117, out. 2014.

MOURÃO, H. A. J. L.; JUNIOR, W. A.; RIBEIRO, C. Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO₂:SnO₂ heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2–3, p. 524–532, mai. 2012.

NOGUEIRA, A. E.; RAMALHO, T. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Photocatalytic Degradation of Organic Compound in Water using Synthetic Niobia: Experimental and Theoretical Studies. **Topics In Catalysis**, v. 54, n. 1-4, p.270-276, 20 jan. 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p.69-72, fev. 1998.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3–4, p. 219–224, jan. 2008.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, dez. 2010.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 78–82, set. 2005.

SHAHRYARI Z., G. A. S. & AZADI M. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. **International Journal of Water Resources and Environmental Engineering**, v. 2, n. 2, p. 16–28, jan. 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo, SP: Pearson, 2008. p. 93-366.

TALARPOSHTI, A. M.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 425–432, fev. 2001.

TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p.1-11, out. 1990.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p.65-77, fev. 2003.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, sep. 2012.

ZIOLEK, M. et al. Catalytic performance of niobium species in crystalline and amorphous solids—Gas and liquid phase oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 391, n. 1-2, p.194-204, jan. 2011.

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

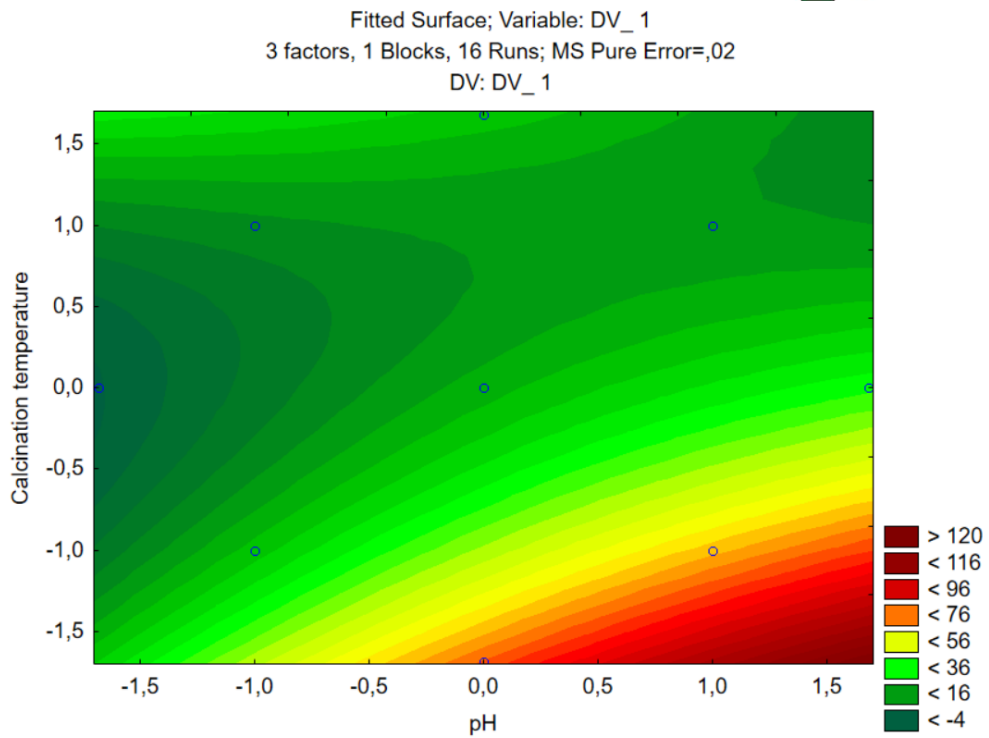
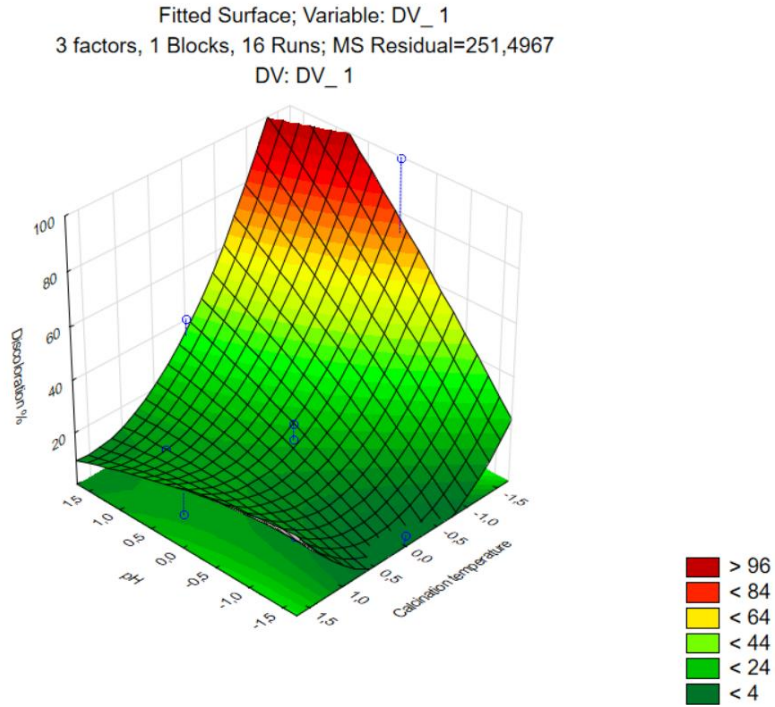
ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.319-325, jun. 1998.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. VCH, 1 ed. Nova Iorque, 1987.

ZWIENER, C. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p.1881-1885, abr. 2000.

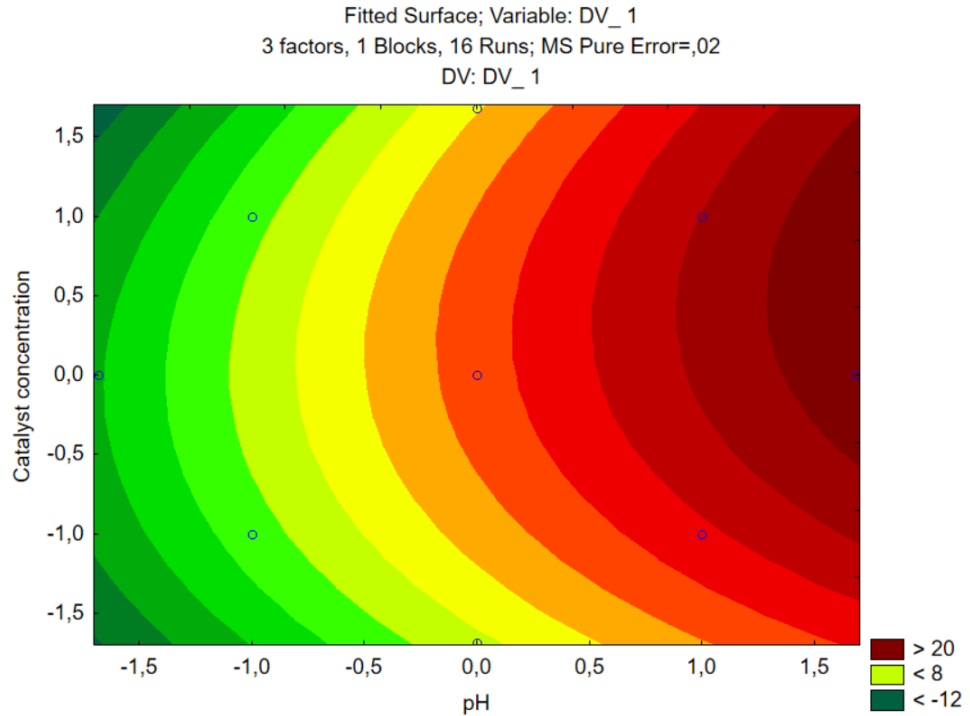
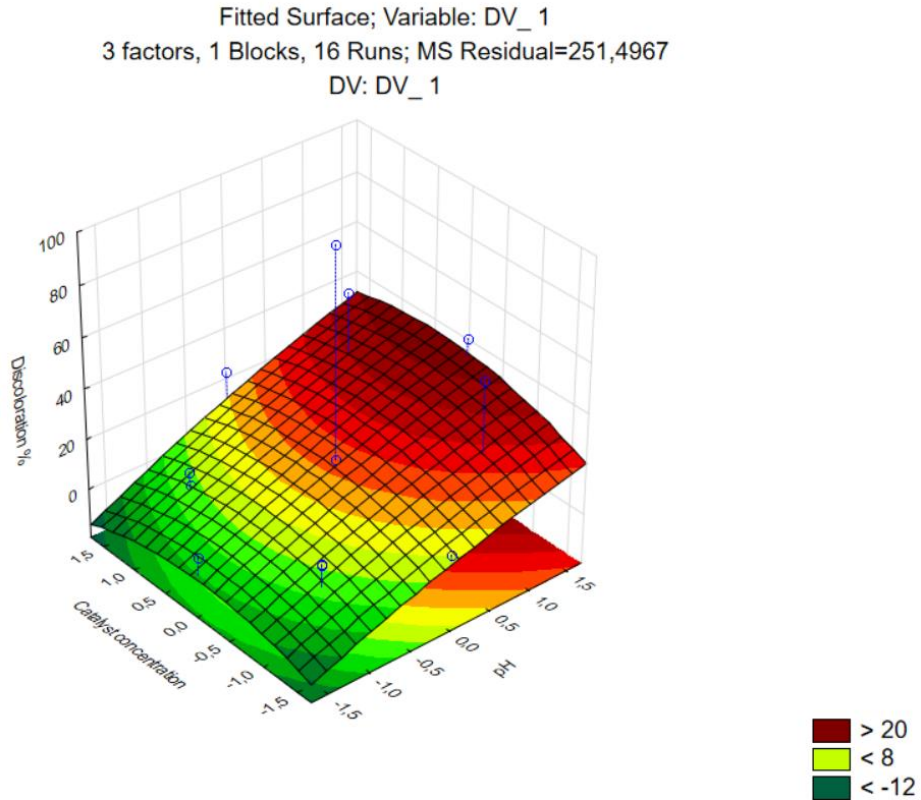
APÊNDICE A – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA

Figura 22 - Superfícies de resposta para os fatores pH e temperatura de calcinação



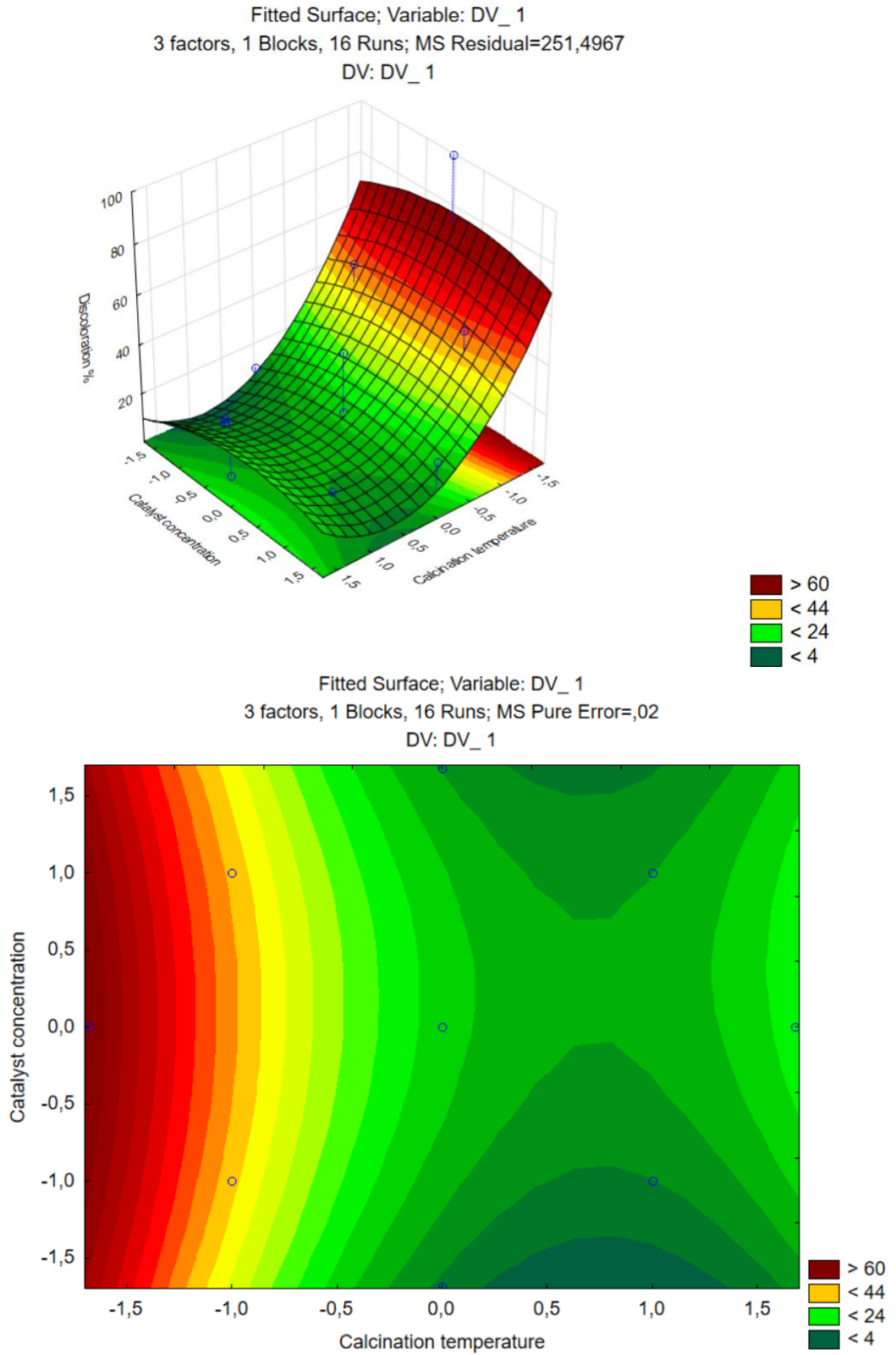
Fonte: autoria própria

Figura 23 - Superfícies de resposta para os fatores pH e concentração de catalisador



Fonte: autoria própria

Figura 24 - Superfícies de resposta para os fatores temperatura de calcinação e concentração de catalisador



Fonte: autoria própria