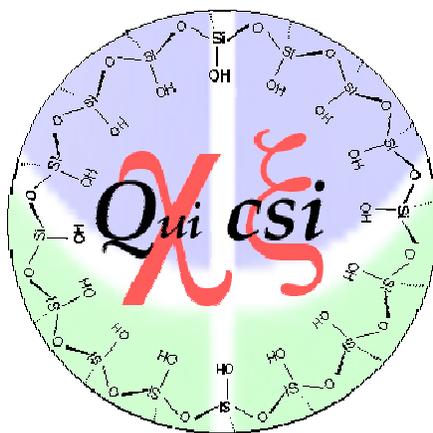


UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Pós-graduação em Química

*Nb₂O₅ como Fotocatalisador para a
Degradação de Índigo de Carmina*



Lucas Bomfim Bolzon

Dissertação apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília-DF
2007

*“Este é o dia que o Senhor fez:
Seja para nós dia de alegria e de felicidade”*
Salmos 117, 24-25

*“O Eterno criou tudo sem exceção,
só o Senhor será considerado justo.
Ele é o rei invencível que permanece para sempre.
Quem será capaz de relatar as suas obras?
Quem poderá compreender suas maravilhas?
Quem poderá descrever todo o poder de sua grandeza?
Quem empreenderá a explicação de sua misericórdia?
Nada a subtrair, nada a acrescentar às maravilhas de Deus;
elas são incompreensíveis.
Quando o homem tiver acabado, então estará no começo;
e quando cessar a pesquisa, ficará perplexo.”*
Eclesiástico 18, 1-6

Ofereço este trabalho a Deus e à minha família.

*“Se meus joelhos não doessem mais
Diante de um bom motivo
Que me traga fé
Se por algum segundo eu observar
E só observar
A isca e o anzol
Ainda assim estarei pronto pra comemorar
Se eu me tornar menos faminto
Que curioso
O mar escuro
Trará o medo
Lado a lado
Com os corais
Mais coloridos*

*Valeu a pena
Sou pescador de ilusões*

*Se eu ousar catar
Na superfície de qualquer manhã
As palavras de um livro sem final...”*

Pescador de Ilusões – O Rappa

Agradecimentos

A Deus, por estar sempre presente, por me guiar e me ajudar a concluir mais uma importante etapa da minha vida.

Ao Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado pela orientação, por ser uma pessoa que se alegra com o seu e com o crescimento dos seus alunos, por contribuir para a minha formação acadêmica com seu notável conhecimento e antes de tudo, ser um grande amigo.

Aos meus pais, Lucio e Floriza, minhas irmãs, Graziela e Gisela e meu cunhado, Sandro, meus avós, tios e primos, pelo amor, por me apoiarem sempre em todas as minhas decisões, serem exemplos de simplicidade, unidade e me ensinarem a traduzir o significado do que é ser família.

À minha namorada Joicy, pelo carinho e dedicação, pelo companheirismo, pelos conselhos, por compartilhar conhecimentos e por me ajudar em momentos alegres e difíceis, tanto profissional, quanto pessoal.

A todos os amigos do grupo QuiCSI: Jocilene, Aline, Jonas, Elaine, Tuiuiu, Lucão, Paolla, Sheila, Priscila, Leonardo, Jéssica, Valéria, Augusto, Honorato, Rômulo, Samira, Willian, Wanderson e Núbia, pelos grandes momentos de descontração e pelo trabalho em equipe e à Carol, pela força ao me ajudar nas pesquisas, colaborando com uma grande parte na conclusão deste trabalho.

Ao pessoal do “Green Mille”: Prof. Dr. Peter Bakuzis por me auxiliar em diversos momentos do meu trabalho, ao Carlos Cezar, Afrânio, Adolfo e Erinaldo, por muitas quartas-sem-lei realizadas no laboratório, pela convivência, pelos conselhos e sobretudo pela amizade.

A todos os funcionários do Instituto de Química, em especial: Júnior, Inocência, dona Chiquinha, Teles, João Sales, Edson, Clea, pela ajuda incondicional prestada por cada um e pelo afeto.

Aos colegas de graduação: Paulo (Baiano) e Helena, Joãozinho, Alex, Ana Meire, Aline (Lola), Nilson, Elizangela, Iglos, Janaina, Gilberto (in memorian), dentre tantos outros que não foram citados, mas não me esqueci, um forte abraço!!!

Aos colegas de pós-graduação: Andreia, Júlio, Ivoneide, Valdeilson, Claudinei, Fillipe, Junia, Melqui, Mirian, Ingrid, Leila, Myller, Chico, Valério, Paulo (Rodolfo), Elton, Larissa, Waléria, Maísa, Mariane, Vagner, Dinho, Tarcísio, Eduardo, Sandra, Jonatas, Lígia, Wender, Rafael, Ricardinho, Joice e Dênio, sucessos para todos!!!

Ao pessoal do CABus, do CIL e do COOPLEM, (não esqueci também de vocês!!!) valeu!!!

Ao Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza pelo apoio dado a minha pesquisa.

À Flávia pelas análises de Raman e IR.

À Betânia pela análise de BET.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Serra da USP – Ribeirão Preto pelo MEV.

À Candy pelo fornecimento do material sobre poluição das águas.

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique (Fralda) pelas muitas discussões válidas de Densidade de Carga Superficial.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo suporte financeiro e pela bolsa concedida.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM pela amostra de pentóxido de nióbio.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília por todo apoio concedido para a realização deste trabalho.

*A todos, **UM MUITO OBRIGADO!!!!***

RESUMO

O Nb_2O_5 foi caracterizado por MEV, área superficial, FTIRaman e FTIR. O Estudo de densidade de carga superficial juntamente com o estudo calorimétrico foram necessários para compreender a protonação e a desprotonação da superfície do catalisador em função da variação do pH do meio. O catalisador foi aplicado na fotodegradação do corante índigo de carmina, comparado com TiO_2 e ZnO , na qual foi observado que apesar do mesmo apresentar uma cinética de degradação menor, o nióbio pode ser facilmente recuperado e reciclado. No estudo da força iônica, a atividade de fotodegradação do Nb_2O_5 aumentou até a concentração de 0,05 mol/L e acima deste valor começou a diminuir. O Nb_2O_5 teve alta atividade fotocatalítica em meio ácido ($\text{pH} < 4,94$) devido a protonação da sua superfície que deve interagir melhor com o índigo de carmina. No estudo da reciclagem, o semicondutor manteve a atividade de 80% durante 10 ciclos catalíticos.

Palavras chave: índigo de carmina, fotodegradação, Nb_2O_5 .

ABSTRACT

Nb_2O_5 has been characterized by SEM, surface area, FTIR and FTIR. Protonation and deprotonation of catalyst surface caused by changes in pH values were followed by surface charge density and calorimetric studies of this catalyst. The Nb_2O_5 was applied in the photodegradation of indigo carmine dye, its ability was compared with catalysts TiO_2 and ZnO . Nb_2O_5 presented a degradation lower than other oxides, however, it can be easily recovered and recycled. The activity of Nb_2O_5 increased with ionic strength up to 0.05 mol/L salt concentration and above this value, photocatalytic activity started to decrease. Nb_2O_5 showed high activity in acid medium (pH < 4.94), due to this protonated region favors dye interaction. The catalyst was recycled and reused more 9 times and maintained its photocatalytic activity showing 80% of indigo carmine degradation.

Keywords: indigo carmine, heterogeneous photocatalysis, Nb_2O_5 .

Índice

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Abreviaturas	xvii
1. Introdução	1
1.1 O impacto ambiental causado pela poluição das águas	3
1.1.1 A poluição causada pelos corantes	6
1.1.2 Índigo de Carmina	9
1.2 Processos Oxidativos Avançados	11
1.2.1 Fotocatálise Heterogênea	12
1.3 Nióbio – Histórico, produção e aplicações	17
1.3.1 Nb ₂ O ₅	19
1.3.1.1 Principais propriedades	19
2. Objetivos	21

3. Procedimento Experimental	22
3.1 Reagentes	22
3.2 Caracterização da superfície	22
3.2.1 Análise por difração de raio-X (DRX)	22
3.2.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
3.2.3 Área superficial (BET)	23
3.3 Caracterização estrutural	23
3.3.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho	23
3.3.2 Espectroscopia vibracional no Raman	23
3.4 Densidade de carga superficial	23
3.5 Entalpia de protonação e desprotonação da superfície	24
3.6 Estudos fotocatalíticos	24
3.6.1 Desenvolvimento do Foto-reator	24
3.6.2 Teste do Foto-reator	25
3.6.3 Cinética de degradação comparativa com TiO ₂ e ZnO	26

3.6.4 Atividade catalítica em função da concentração de Nb ₂ O ₅	26
3.6.5 Estudo da força iônica	26
3.6.6 Estudo do pH	27
3.6.7 Reciclagem	27
4. Resultados e Discussão	28
4.1 Caracterização da superfície	28
4.1.1 Análise por difração de raio-X (DRX)	28
4.1.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.1.3 Área superficial (BET)	29
4.2 Caracterização estrutural	32
4.2.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho	32
4.2.2 Espectroscopia vibracional no Raman	33
4.3 Densidade de carga superficial	34
4.4 Entalpia de protonação e desprotonação da superfície	38
4.5 Estudos fotocatalíticos	39

4.5.1 Teste do Foto-reator	39
4.5.2 Cinética de degradação comparativa com TiO ₂ e ZnO	41
4.5.3 Estudo da força iônica	45
4.5.4 Estudo do pH	46
4.5.5 Atividade catalítica em função da concentração de Nb ₂ O ₅	47
4.5.6 Reciclagem	48
5. Conclusões	50
6. Referências Bibliográficas	52

Lista de Figuras

Figura 1. Distribuição da água no planeta Terra.	1
Figura 2. Distribuição da água doce superficial no mundo.	2
Figura 3. Distribuição da água doce superficial no continente americano.	3
Figura 4: Estrutura molecular do Índigo de Carmina.	10
Figura 5. Modelo energético de Orbital Molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas, e o correspondente espaçamento dos níveis de energia.	14
Figura 6. Esquema do mecanismo geral da foto-catálise na superfície da partícula de um semicondutor.	16
Figura 7. Posições das bandas de condução e banda de valência e os valores das “band gap” de alguns semicondutores.	17
Figura 8. Imagem do minério Columbíta-Tantalita.	18
Figura. 9. Localização do nióbio na tabela periódica. (Os valores sem e com parênteses denotam eletronegatividade e raio iônico respectivamente)	20
Figura 10. Representação esquemática do foto-reator.	25
Figura 11. Difratoograma de raio-X do semicondutor Nb ₂ O ₅	28
Figura 12. Imagem de MEV do catalisador Nb ₂ O ₅ .	29
Figura 13. Modelo representativo de camadas superficiais, onde: S ₁ é a monocamada; S ₂ dupla camada e S ₃ a tripla camada.	30
Figura 14. Isoterma de adsorção de N ₂ para Nb ₂ O ₅ .	31

Figura 15. Espectro vibracional no infravermelho do catalisador Nb_2O_5 .	32
Figura 16. Espectro vibracional no Raman do catalisador Nb_2O_5 .	34
Figura 17. Titulações potenciométrica e condutimétrica do Nb_2O_5 .	36
Figura 18. Variação da densidade de carga superficial em função do pH para Nb_2O_5 .	37
Figura 19. Entalpia de protonação e desprotonação do Nb_2O_5 em função de valores de pH.	39
Figura 20. Variação da temperatura das lâmpadas de vapor de mercúrio de potência de 80 W (A), 125 W (B) e 250 W (C) em função do tempo.	40
Figura 21. Variação da temperatura da solução dentro do fotoreator gerada pelo aquecimento das lâmpadas de vapor de mercúrio em função do tempo Potência da lâmpada (A) 80 W, (B) 125 W e (C) 250 W.	41
Figura 22. Esquemas de fotocatalise do corante, onde: (a) degradação na superfície do composto, (b) ciclo reacional.	42
Figura 23. Cinética de degradação fotocatalítica do índigo de carmina $1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, usando $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de ZnO (\square), TiO_2 (\bullet) e Nb_2O_5 (\blacktriangle).	44
Figura 24. Fotodegradação do índigo de carmina com Nb_2O_5 , em função da variação da concentração de NaCl em solução.	45
Figura 25. Modelo esquemático da interação do corante índigo de carmina pelo Nb_2O_5 , onde: (a) sítios ácidos, (b) sítios anfóteros e (c) sítios básicos.	46
Figura 26. Fotodegradação do Índigo de carmina com Nb_2O_5 a	47

diferentes valores médios de pH: 1,5; 2,31; 3,0; 4,2; 5,3; 6,29; 7,15.

Figura 27. Atividade fotocatalítica percentual do Nb₂O₅ em função da sua concentração. **48**

Figura 28. Rendimento catalítico do Nb₂O₅ em função da sua reutilização. **49**

Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Situação da reserva de água doce por pessoa no mundo. **4**
- Tabela 2.** Relação entre as estruturas dos óxidos de nióbio e as **33** frequências de Raman.

Lista de Abreviaturas

BC – Banda de Condução

BET – Equação formulada por S. Brunauer, P. Emmet e E. Teller para cálculo da área superficial de um sólido.

BV – Banda de Valência

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DL₅₀ – (Dose Letal) Concentração de uma substância química capaz de matar 50% da população de animais testados, em um intervalo de 14 dias.

DRX – Difração de Raio-X

ETAD – Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Institute

EUA – Estados Unidos da América

FMI – Fundo Monetário Internacional

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

FT-Raman – Espalhamento Raman com Transformada de Fourier

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OMS – Organização Mundial da Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

POA – Processos Oxidativos Avançados

PCZ – Ponto de carga zero

UV – Ultra-violeta

1. Introdução

“Assim é o universo mítico. Ao lado da visão mítica, todavia, existe uma visão científica do Universo. Será que o Universo científico, tal qual o mítico, está fadado a ter um fim? Se assim for, como, por que e quando?”

Isaac Asimov

O Planeta Terra é o único de nosso sistema solar que apresenta a molécula de água na forma líquida na maior parte de sua superfície. Embora o seu volume seja grande (1,41 bilhões de km³), 97,5% da água encontra-se como salgada nos oceanos e mares e 2,5% como água doce (Figura 1). Destes 2,5%, 68,9% se encontram na forma de geleiras e neves perenes, o restante divide-se em 29,9% que corresponde às águas subterrâneas, 0,9% refere-se à fração de água misturada com solo, pântanos e nas geadas e por último, 0,3% corresponde apenas à porção renovável, ou seja, é a parte que se encontra nos rios e lagos que é conseqüentemente a de mais fácil obtenção.^{1,2}

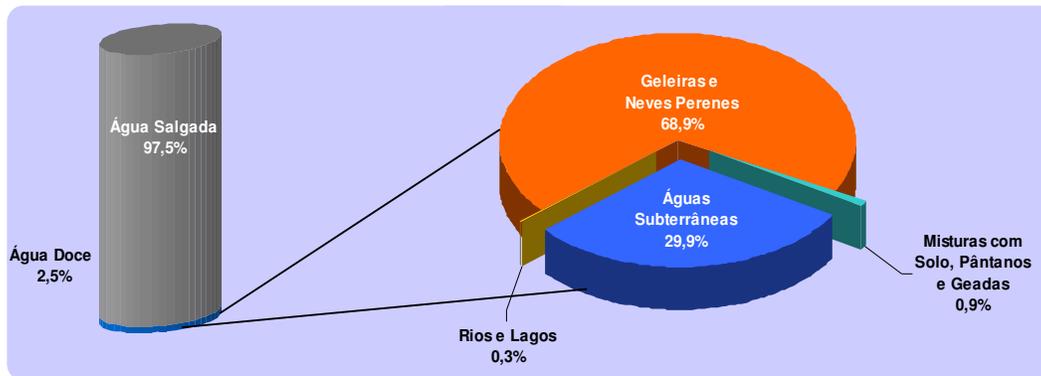


Figura 1. Distribuição da água no planeta Terra.¹

O Brasil é, reconhecidamente, donatário de um dos patrimônios hídricos mais importantes do planeta. A vazão média anual dos rios em seu território é de cerca de 180 mil m³s⁻¹. Este valor corresponde a aproximadamente 12% da disponibilidade mundial de recursos hídricos (Figura 2), que é de 1,5 milhões de m³s⁻¹. Se forem levadas em conta as vazões oriundas em território

estrangeiro e que ingressam no país (Amazônica – 86,321 mil m^3s^{-1} ; Uruguai – 878 m^3s^{-1} e Paraguai 595 m^3s^{-1}), a vazão média total atinge valores da ordem de 267 mil m^3s^{-1} (18% da disponibilidade mundial).³

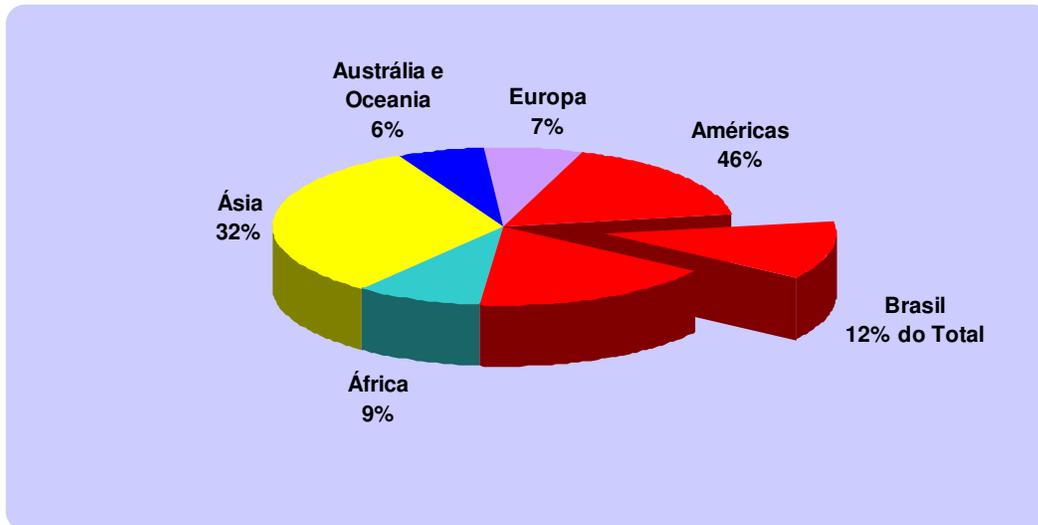


Figura 2. Distribuição da água doce superficial no mundo.³

É também importante ressaltar que o Brasil detém 28% da água doce disponível no continente americano (Figura 3). Esse dado e os outros apresentados anteriormente fornecem a medida da responsabilidade de todas as áreas de conhecimento, inclusive a Química, e dos brasileiros quanto a sua conservação e uso sustentável, uma vez que de um lado este recurso é escasso e por outro se tem o aumento na demanda, pelo crescimento populacional e pela busca por água de alta qualidade. Assim esta preocupação diz respeito ao nosso próprio benefício, ao equilíbrio ecológico planetário e à sobrevivência da humanidade.³

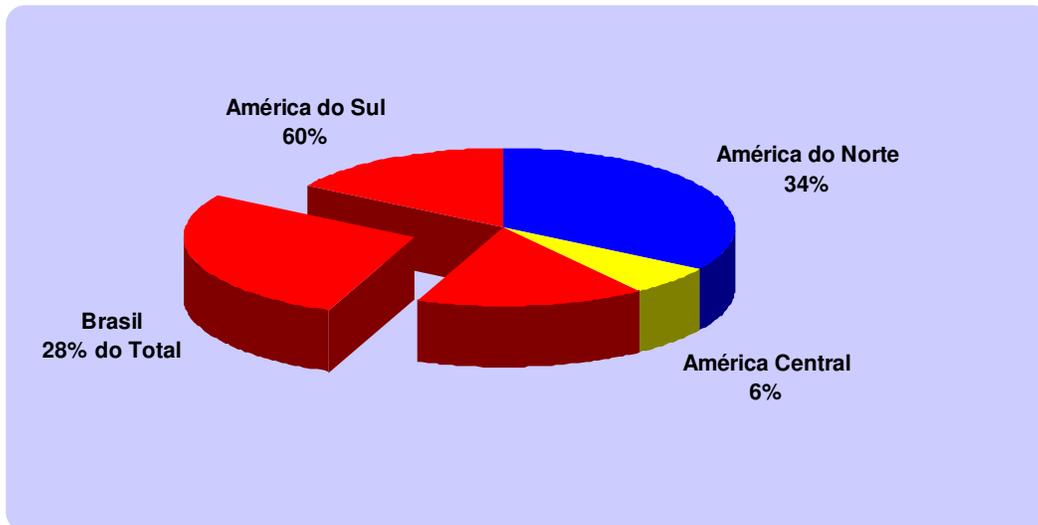


Figura 3. Distribuição da água doce superficial no continente americano.³

1.1 O impacto ambiental causado pela poluição das águas

Em 1968 o então Conselho da Europa preocupado com os problemas de deterioração da qualidade da água, proclamou a Carta da Água, cujos princípios básicos podem ser resumidos.⁴

- (i) Os recursos hídricos não são inesgotáveis, sendo necessário preservá-los, controlá-los e, se possível, aumentá-los.
- (ii) A água é um patrimônio comum, cujo valor deve ser reconhecido por todos.
- (iii) Cada um tem o dever de economizar e de utilizá-la com cuidado.
- (iv) Deteriorar a qualidade da água é prejudicar a vida do homem e dos outros seres vivos que dela dependem.

A quantidade mínima de água necessária para a vida de um ser humano varia, por dia, conforme o seu padrão de vida e os seus hábitos tradicionais. Fatores como: aumento da população mundial, a poluição, o consumo excessivo e o alto grau de desperdício contribuem para reduzir ainda mais a disponibilidade de água para uso humano. A população aumentou 3 vezes durante o século XX; no mesmo período, o volume de água utilizado aumentou

aproximadamente 9 vezes. Tendo noção desta problemática, a Organização Mundial de Saúde (OMS) realizou uma avaliação em 2003 e considerou que são necessários 50 litros de água para um indivíduo suprir suas necessidades básicas diárias: 5 litros para ingestão direta, 20 para higiene e saneamento, 15 para banho e 10 para preparação de alimentos.^{1,4}

Vastas regiões do globo são bastante conhecidas pela escassez de água (Oriente Médio, a África Setentrional, parte da Ásia, o Nordeste Brasileiro, entre outras). A situação de escassez dessas e de outras regiões da Terra tende a se agravar nas próximas décadas. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), nos próximos 25 anos, 2,7 bilhões de pessoas poderão viver em regiões de seca crônica. Em 2025, um terço dos países poderá ter seu desenvolvimento freado pela falta de água.¹

Tabela 1. Situação da reserva de água doce por pessoa no mundo.¹

ANO	QUANTIDADE
1950	16,8 mil m ³
1998	7,3 mil m ³
2018 (projeção)	4,8 mil m ³

Em todo o mundo, aproximadamente 1 bilhão de pessoas não possuem acesso à água potável; cerca de 2,4 bilhões convivem com estruturas de saneamento inadequadas. Como resultado dessas condições precárias de saneamento e acesso a água de qualidade, mais de 3 milhões de pessoas a cada ano, a maioria crianças, morrem de doenças de veiculação hídrica, ou seja, aquelas que tem têm sua transmissão relacionada com a água. Uma das metas da OMS é, até 2015, diminuir estes números à metade. Quanto aos investimentos no setor, segundo o FMI estima-se que é necessário, pelo menos, duplicar o gasto anual em infra-estrutura com insumo nos próximos 20 anos. Atualmente gastam-se cerca de US\$ 80 bilhões por ano em saneamento

domiciliar, tratamento de efluentes domésticos, lixo industrial, dentre outras atividades.^{1,4}

No que se refere à captação de água e lançamento de esgotos, dados da ONU indicam que, para cada 1000 litros de água utilizados pelos seres humanos, resultam 10000 litros de água poluída. No Brasil, a principal contaminação dos recursos hídricos continentais e costeiros é decorrente por esgoto doméstico, embora seja difundida a crença de que os efluentes industriais são os grandes responsáveis por tal poluição. Os números do nosso país revelam que mais de 90% dos esgotos domésticos e cerca de 70% dos efluentes industriais são lançados diretamente nos corpos d'água, sem qualquer tipo de tratamento.^{1,4}

Tais estatísticas refletem os imensos obstáculos de origem educacional, cultural, política, financeira, dentre outras, que o Brasil enfrenta sobre o saneamento básico. Um exemplo disto é o fato de que a abundância relativa de água tem levado a uma “cultura do desperdício”. A população brasileira incorporou em sua prática cotidiana, rotinas extremamente esbanjadoras no que se refere ao consumo de água. Além disso, ocorre também o descaso por parte das autoridades, que deveriam cuidar dos problemas ligados à saúde pública, e a falta de informação de grande parte da população quanto aos princípios básicos de higiene. Como consequência, os sistemas de coleta, tratamento e distribuição de água do País, parte importante deles antigos e com sérios problemas de manutenção, acumulam perdas que variam entre 40 a 60% do total de água tratada e os corpos d'água das regiões mais densamente povoadas encontram-se praticamente “mortos”, sem capacidade de depurarem efluentes.^{1,4}

O desenvolvimento econômico e a melhoria nos padrões de vida da sociedade levam ao aumento na utilização de novos materiais. Assim, produtos químicos desempenham importante função em setores como os de agricultura, indústria, doméstico, têxteis, de transporte e saúde. Eles têm contribuído significativamente para a melhora do padrão de vida em todo o mundo. Entretanto, sua utilização está associada à contínua liberação de substâncias de ocorrência natural e manufaturada. Estima-se que cerca de 90 mil a 100 mil

compostos químicos estejam em uso diariamente. A produção, distribuição, utilização e disposição desses compostos levam inevitavelmente à presença deles no ambiente, de maneira localizada ou difundida.⁴

Parte dos compostos orgânicos é biodegradável, ou seja, após a mineralização eles se tornam inorgânicos. Entretanto, há várias exceções quando se trata de compostos sintetizados industrialmente, os quais não são biodegradáveis.² Tais compostos são biologicamente resistentes e não podem servir de alimento aos seres vivos, nem mesmo às bactérias. Se por um lado os compostos sintéticos facilitam a vida e o trabalho de milhões de pessoas, por outro, sua resistência à deterioração pode interferir no equilíbrio ecológico levando a mortandade de insetos e organismos aquáticos. Além disso, a contaminação destes produtos não é exclusiva para pessoas envolvidas em atividades industriais e agrícolas, mas também para todas aquelas envolvidas com trabalho de laboratório, onde geralmente são produzidas e acumuladas soluções contaminadas.^{2,4}

Diante deste cenário, tem crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais, que sejam mais inovativas, menos onerosas e que priorizam a componente ambiental. Uma questão tão importante quanto tratar o que já está poluído é desenvolver processos "limpos", com a mínima geração de resíduo, evitando assim a produção de mais efluente a ser tratado. Neste sentido são necessárias mudanças de tecnologia, de qualidade da matéria-prima e até mesmo comportamentais. Assim, de acordo com a OMS, para cada US\$ 1 investido em saneamento básico são economizados cerca de US\$ 4 em tratamentos de saúde. Neste sentido, preservar a qualidade de água é promover a saúde dos seres humanos.^{1,2,4}

1.1.1 A poluição causada pelos corantes

A cor residual nos corpos d'água é a consequência do acúmulo de ambos os processos: da indústria que fabrica e da que consome corante. Dois por cento dos corantes que são produzidos são descarregados diretamente nos

efluentes aquosos e por volta de 10 – 15% são subsequentemente perdidos durante o processo de tingimento. Existem atualmente, mais de 100000 corantes comercialmente avaliáveis com mais de 7×10^5 toneladas métricas de matéria colorida produzidas anualmente. No Brasil, a indústria de corantes é responsável por pelo menos 5000 empregos e alto rendimento financeiro.⁵ Por apresentar uma exaustão incompleta na fibra, um valor tão grande quanto 50% de um único corante é perdido na água de esgoto. Esses baixos níveis de fixação corante-fibra são devido ao fato de que alguns corantes sofrem lixiviação durante o banho de tingimento.⁵⁻¹⁰

A legislação está se tornando cada vez mais severa em países desenvolvidos no que diz respeito à remoção de corantes de efluentes industriais, que é conseqüentemente devido ao crescimento de problemas causados pelas indústrias têxteis. As agências de proteção ambiental na Europa estão realizando a transferência de problemas de poluição de uma fase para outra. Isto significa para a maioria das indústrias têxteis que o desenvolvimento de técnicas *in-situ* ou *in-plant* facilita o tratamento de seus efluentes antes deles serem descarregados. Através da criação em 1974 da Associação Ecológica e Toxicológica da Indústria de Fabricação de Matéria Colorida (ETAD), algumas medidas foram estabelecidas para minimizar os danos no meio ambiente, proteger fabricantes e consumidores e promover a cooperação entre governo e público que vão além dos impactos toxicológicos de seus produtos. Mais de 90% dos 4000 corantes testados pela inspeção da ETAD possuíam valores DL_{50} maiores que 2×10^3 mg/kg. Tal toxicidade chega a ser maior que a do metanol que possui valor de 5628 mg/kg e do benzeno que é de 5700 mg/kg.^{5,7,11}

A cor é o primeiro contaminante reconhecido em um efluente e deve ser removida antes de ser descarregada em corpos d'água. A presença de pequenas quantidades de corantes em água (menos que 1 ppm para alguns) é notável e afeta a estética, a transparência e a solubilidade de gases nas águas de lagos, rios e outros corpos d'água. A remoção de corantes de águas residuais é de longe a mais importante das remoções de substâncias orgânicas coloridas, que comumente contribuem para a maior parte da demanda

bioquímica de oxigênio (DBO). Os métodos de remoção da DBO de muitos efluentes são razoavelmente bem estabelecidos; os corantes, entretanto, são mais difíceis de tratar por causa de sua origem sintética e, sobretudo por possuírem estruturas aromáticas complexas. As estruturas são freqüentemente moldadas para resistir ao desbotamento na exposição de suor, sabão, água, luz ou agentes oxidantes, fatores que refletem em uma maior estabilidade e pouca sensibilidade à biodegradação.^{5,7}

Os corantes possuem origem sintética e estruturas aromáticas que possivelmente são oriundas de hidrocarbonetos tais como benzeno, naftaleno, antraceno, tolueno e xileno. Eles podem ser classificados em três categorias: aniônicos: que reagem diretamente com ácidos; catiônicos: interagem em meio básico e os neutros: que são corantes dispersivos. A única característica em comum dos corantes é a sua capacidade de absorver a luz na região do visível. Da classe dos aniônicos, os corantes que possuem ligações azo e diazo, que são usados para tingir fibras de celulose, possuem alto brilho, são solúveis em água, apresentam altas taxas de toxicidade e estão particularmente associados à cor residual das águas de esgoto, uma vez que eles passam pelos sistemas convencionais de tratamento de água sem serem afetados. Os sistemas municipais de tratamento aeróbico, dependentes da atividade biológica, são ineficientes na remoção desses corantes. Esses corantes representam aproximadamente 30% do total produzido no mercado.^{6,7,11,12}

Os corantes azo foram inicialmente fabricados pela indústria nos anos 1930. Esses corantes são inseridos em uma ampla faixa de tons e brilhos, possuem uma vasta aplicabilidade e não se desbotam com facilidade. A maioria dos corantes são conhecidos por não serem decompostos quimicamente ou biologicamente perante os processos de tratamentos de esgoto convencionais. Essa não-biodegradabilidade pode repercutir em efeitos crônicos quando exposta ao organismo devido a sua toxicidade, uma coloração anormal das águas e na redução da fotossíntese das plantas e outros seres fitológicos por causa da diminuição da absorção da luz que entra na água.^{5,6,13,14}

Como o efeito combinado de tratamento, a diluição e a transferência de fase não são suficientes para remover o resíduo de corante da água de esgoto, é necessário que seja desenvolvido um sistema alternativo de descoloração em escala industrial para alcançar os limites de cor permitidos. Muitas indústrias têxteis estão localizadas em zonas rurais e municipais e dessa forma possuem um custo elevado para o tratamento de resíduos. Além disso, as cores criadas e usadas pelas indústrias compelem ao desenvolvimento de novos tratamentos e tecnologias mais direcionadas para a descoloração e a completa degradação de efluentes.^{5-8,11,12,14,15}

1.1.2 Índigo de Carmina

O índigo de carmina (nome de acordo com a IUPAC: 3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolideno-5,5'-dissulfonato de disódio) é comercialmente conhecido como sal de Indigotina 5,5 dissulfonato de disódio, FD & C Azul 2 ou Ácido Azul W (Figura 4). Ele não é somente um dos corantes mais antigos conhecidos como também ainda é um dos mais importantes: ele representa 3% da produção total de corantes. Por possuir uma ótima tonalidade, ele tem um grande interesse tecnológico. É naturalmente derivado de uma variedade de espécies de plantas. Sua principal aplicação industrial é no tingimento de roupas (blue jeans) e outros produtos derivados do denim. Possui outras aplicações como: indicador redox em química analítica, como marcador microbiológico na biologia, aditivo em cápsulas e drágeas farmacêuticas, alguns itens de confeitaria possuem ele na sua composição e é também usado em diagnósticos médicos. Seu alto ponto de fusão incomum (390-392 °C) e sua baixa solubilidade em solventes orgânicos podem ser explicados pela existência de fortes ligações de hidrogênio intermolecular. No estado sólido, o índigo forma um composto supramolecular em que cada molécula é ligada por quatro moléculas vizinhas. Em solventes apolares, o índigo está presente na maioria como um monômero, enquanto que em solventes polares, ocorre uma associação intermolecular e as soluções são azuis. A estrutura que caracteriza a cor é um sistema conjugado denominado de H-cromóforo, constituído de uma

ligação dupla C=C ligada a dois grupos doadores π NH e dois grupos receptores π CO.^{10,16-18}

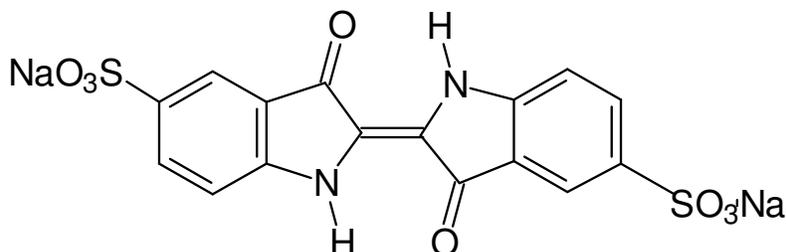


Figura 4: Estrutura molecular do Índigo de Carmina.

Embora o índigo de carmina seja utilizado na alimentação, alguns estudos o consideram um corante altamente tóxico. Seus testes de toxicidade revelaram danos em longo prazo em ratos e em curto prazo em porcos.¹⁷ Em seres humanos, o contato com a pele e com os olhos podem causar irritações. Ele também pode causar lesões permanentes na córnea e na região conjuntiva do olho. A ingestão de corante pode também ser fatal, assim como ele é carcinogênico, pode conduzir a toxicidades agudas que afetam o sistema reprodutivo, neurológico e no crescimento do indivíduo.^{17,19} Foi comprovado também que o corante conduz a formação de tumores no local em que foi aplicado. Quando administrado intravenosamente em pacientes para determinar a potência do sistema excretor urinário, foi também observado que o mesmo é a causa de leves a severos problemas cardiovascular, respiratório e de hipertensão.¹⁷ Ele também pode causar irritação gastrointestinal com náusea, vômito e diarreia.^{17,19}

Dessa maneira, tendo em alerta acerca da toxicidade deste corante, é importante o desenvolvimento de técnicas que promovam a sua completa remoção de águas e esgoto. Um trabalho recente na literatura mostra a técnica de remoção por adsorção do índigo de carmina por quitina e quitosana.^{17,19,20}

As metodologias convencionais empregadas pelas estações de tratamento de esgoto como a incineração, o tratamento biológico e a adsorção por matriz sólida, por exemplo, já não são eficazes para o tratamento de

corantes, visto que o processo pode acarretar na geração de subprodutos tóxicos pela combustão incompleta do poluente durante a incineração, a degradação microbiológica é dificultada devido a muitos corantes não serem biodegradáveis e os processos adsortivos apenas transferem de fase os contaminantes, que não os destrói e conseqüentemente mais resíduos são gerados.²⁰⁻²² Assim, os processos oxidativos avançados (POA) surgem como tecnologia alternativa para a despoluição ambiental.^{2,20-25}

1.2 Processos Oxidativos Avançados

As tecnologias de tratamento de água e efluentes disponíveis no mercado, em frente a corantes altamente tóxicos e não biodegradáveis, são ineficientes para degradar e depurar estes tipos de poluentes. Porém nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma nova alternativa que vem se difundindo e crescendo. Devido a sua alta capacidade de degradação de substratos que são altamente refratários em relação aos métodos de tratamento convencionais, os POA têm sido investigados no tratamento de muitos poluentes orgânicos. Eles são caracterizados como processos limpos de oxidação na fase aquosa que são baseados primeiramente na formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Esse radical ataca agressivamente na forma de reações rápidas e indiscriminadas e promove a mineralização de um grande número de compostos xenobióticos e micropoluentes, tais como: corantes, pesticidas e organo-persistentes, independentemente da presença de outros tanto em fase aquosa, com em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.^{2,20-27}

Assim dessa forma, os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:²

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;

- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

As técnicas dos POA abrangem a combinação de oxidantes fortes, como ozônio (O_3) com luz UV e/ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), processos Fenton e foto-Fenton (homogêneo) e fotocatalise heterogênea mediada com semicondutores como: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 e entre outros^{20,23}. Cada uma destas técnicas possui vantagens e desvantagens específicas. Cada geração de ozônio ou a produção de $OH\cdot$ artificialmente via luz UV como no caso de H_2O_2/UV e nos processos foto-Fenton requer uma energia e produtos químicos significantes.^{28,29,30} A alta demanda de energia elétrica e o grande consumo de reagentes químicos fazem com que as técnicas de POA necessitem de ser cuidadosamente otimizadas e aplicadas somente no pré-tratamento de poluentes tóxicos. Apesar destas desvantagens, os Processos Oxidativos Avançados continuam sendo técnicas promissoras no tratamento de efluentes.^{2,27}

1.2.1 Fotocatálise Heterogênea

A necessidade de novos métodos alternativos altamente eficientes para o tratamento de compostos tóxicos e não biodegradáveis em águas tem promovido um grande interesse nas últimas duas décadas por técnicas de fotodegradação mediadas por semicondutores. Em 2006 a taxa de publicação referente a tal assunto alcançou o número de 600 artigos por ano, com base nos últimos 20 anos anteriores³¹. O termo fotodegradação é comumente usado para se referir à completa mineralização; ou seja, a conversão de compostos orgânicos em CO_2 , H_2O , NO_3^- , ou outros óxidos, íons haletos, fosfatos, etc.^{20,23,32,33}. Ao utilizar radiação UV, tal processo promove um aumento da eficiência da despoluição quando comparado com o processo que utiliza

somente UV devido a dois mecanismos sinérgicos: pelo efeito da radiação UV e pelos sítios altamente oxidantes formados na superfície do catalisador. Muitas degradações se iniciam com oxidação parcial, e muitos estudos mecanísticos relevantes a fotodegradação freqüentemente focam nos primeiros estágios que envolvem foto-oxigenação, clivagens oxidativas, outras conversões oxidativas (ou transformações) tais como inter-conversões através de grupos funcionais.^{32,33,34}

Os semicondutores usados em fotocatalise podem ser mais interessantes que os demais métodos de oxidação química porque eles são baratos, atóxicos, e podem ser usados extensivamente sem ter a perda substancial da atividade fotocatalítica.³² De acordo com a teoria do orbital molecular (Figura 5), orbitais atômicos se combinam em uma molécula formando orbitais moleculares. A diferença energética entre os orbitais diminui com o aumento do número de átomos. No caso específico dos semicondutores, a diferença entre a banda de valência e a banda de condução é pequena (de 10^2 - 10^9 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, enquanto que os metais apresentam o valor de 10^6 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$).^{20,23,32,33,34} Assim, estes compostos conduzem eletricidade com o aumento de temperatura ou por irradiação de luz. Esta grande diferença de condutividade entre metais e semicondutores reflete predominantemente na concentração dos transportadores de cargas livres. Além disso, as partículas de semicondutor mantém o máximo da atividade depois de repetidos ciclos catalíticos, quando recuperadas por filtração ou centrifugação, ou outros métodos de reciclagem. Os óxidos e sulfetos de metais de transição geralmente são os utilizados em fotocatalise heterogênea, tais como, TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS e Nb_2O_5 que podem agir como sensibilizadores de processos redox foto-induzidos devido a sua estrutura eletrônica que é caracterizada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia.³²⁻³⁷

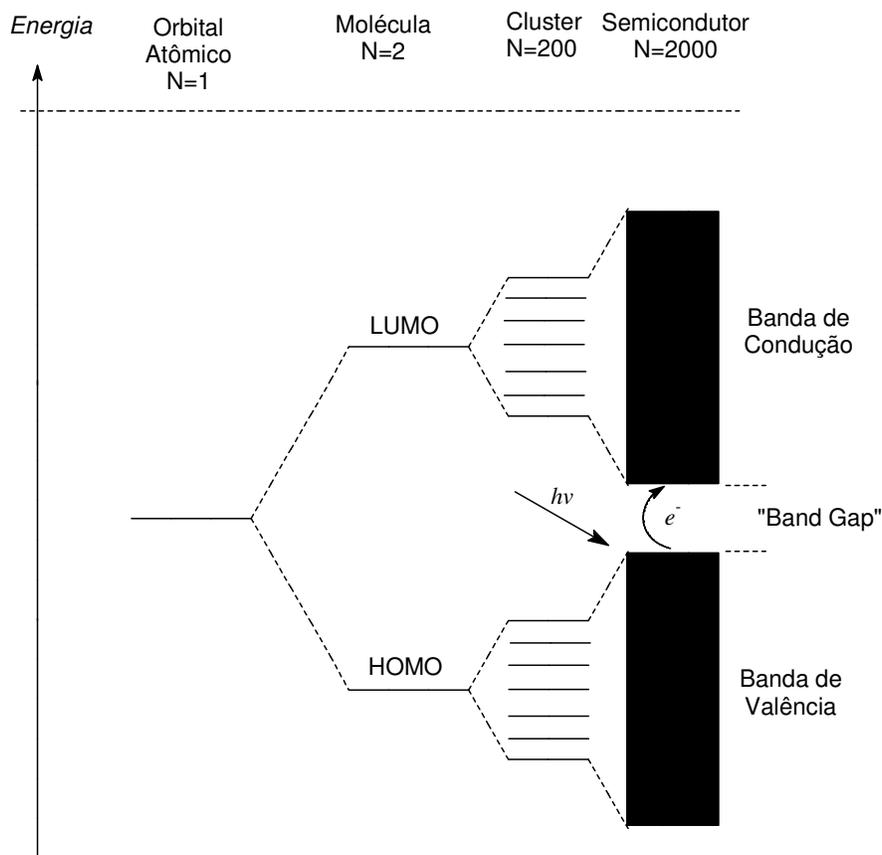


Figura 5. Modelo energético de Orbital Molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas, e o correspondente espaçamento dos níveis de energia.²³

Nos semicondutores, o processo de condução é dependente da sua estrutura eletrônica. Dessa maneira, os elétrons são transportadores móveis para a banda de condução e consecutivamente geram lacunas na banda de valência. Normalmente os semicondutores possuem uma baixa concentração de transportadores quando comparado com os metais. A banda de valência é o resultado do recobrimento entre os orbitais de valência dos átomos individuais, enquanto que a banda de condução é o resultado do recobrimento entre os orbitais de maior energia parcialmente preenchidos ou vazios. Nestes materiais o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de buracos na banda de valência. O processo de movimentação de cargas é causado pela absorção de um fóton de energia $h\nu$, uma vez que esta transição eletrônica é

maior ou igual a energia da band-gap E_g (banda que separa a banda de condução da banda de valência) e acarreta na formação de um par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.^{20,23,32-37} Os elétrons da banda de condução e as lacunas da banda de valência possuem um valor de energia particular com respeito a um eletrólito. A reatividade delas para com um eletrólito pode desta maneira ser descrita energeticamente por um tipo de potencial redox. Os potenciais redox são uma medida de afinidade eletrônica de um sistema redox. Desta maneira, as lacunas da banda de valência são fortes agentes oxidantes (+1,0 a +3,5 vs. NHE dependendo do semicondutor e pH), possuindo desta forma, a maior da afinidade para aprisionar elétrons, enquanto que os elétrons da banda de condução são bons agentes redutores (+0,5 a -1,5 vs NHE) que por outro lado possuem a maior tendência de liberar elétrons^{35,36,37}

Assim, a fotocatalise heterogênea é pertencente à classe dos POA que se baseia na geração do radical hidroxila (OH^\bullet) altamente reativo. De acordo com a Figura 6, neste processo ocorre a sobreposição das bandas de energia de um semicondutor genérico (banda de valência BV, banda de condução BC) com a geometria suposta de uma partícula esférica. A lacuna formada na BV pode oxidar com espécies doadoras de elétrons como água e as OH^- adsorvidos na superfície do catalisador formando radicais hidroxila, enquanto que o elétron na BC reage com espécies receptoras de elétrons como O_2 , formando espécies de oxigênio reativas como peróxido e ânions superóxidos, posteriormente formando o mesmo radical hidroxila. A formação do par elétron/lacuna promove subseqüentemente a recombinação eletrônica para a banda de valência e a dissipação de energia na forma de calor.^{34,35}

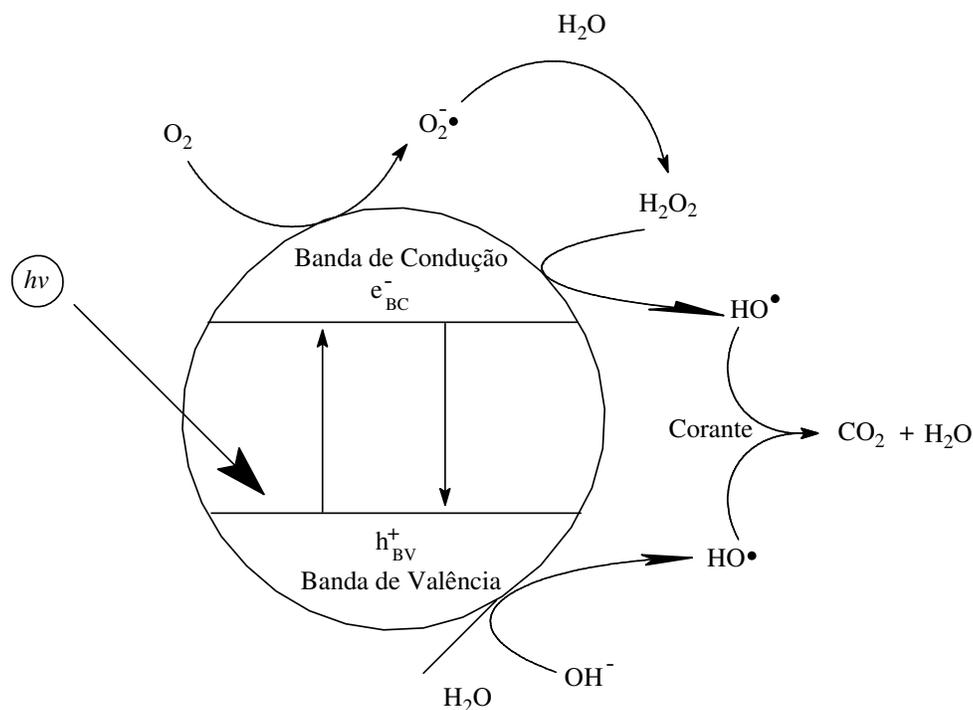


Figura 6. Esquema do mecanismo geral da foto-catálise na superfície da partícula de um semicondutor.^{23,35}

Os catalisadores mais usados para fotodegradação são o TiO_2 na estrutura anatase e o ZnO ^{32-35,37,38}. Estes dois óxidos são eficientes devido ao fato deles formarem um hidrocólóide estável em meio aquoso, permitindo uma melhor interação com o corante. Porém, a recuperação e a reutilização destes semicondutores são difíceis devido à alta estabilidade destes hidrocólóides, que dificulta conseqüentemente a precipitação dos mesmos. Nesta direção, a utilização de outros semicondutores poderia ser interessante no sentido de recuperação do catalisador indo de encontro com o sétimo princípio da Química Verde. Observando os valores de “band gap” (Figura 7), o TiO_2 na sua forma anatase e o ZnO apresentam 3,2 eV e verifica-se que o Nb_2O_5 possui um valor próximo (3,4 eV) a estes semicondutores usados em fotodegradação, que o possibilita a sua utilização nestas reações.^{32,33} Mais ainda, o Nb_2O_5 não forma um hidrocólóide estável, o que deve resultar em efeito catalítico menor que o TiO_2 e o ZnO . Porém, ele pode ser facilmente recuperado e reciclado

sem perder significativamente sua atividade catalítica, mais ainda o Brasil é o maior produtor de Nióbio do mundo, desta forma o desenvolvimento de tecnologia utilizando o Colúmbio é estratégico para nossa nação. Além disso, o ZnO apresenta uma relativa instabilidade durante a irradiação fazendo com que a degradação do poluente durante a fotocatalise compita com a fotocorrosão do foto-catalisador.^{20,32,33,35}

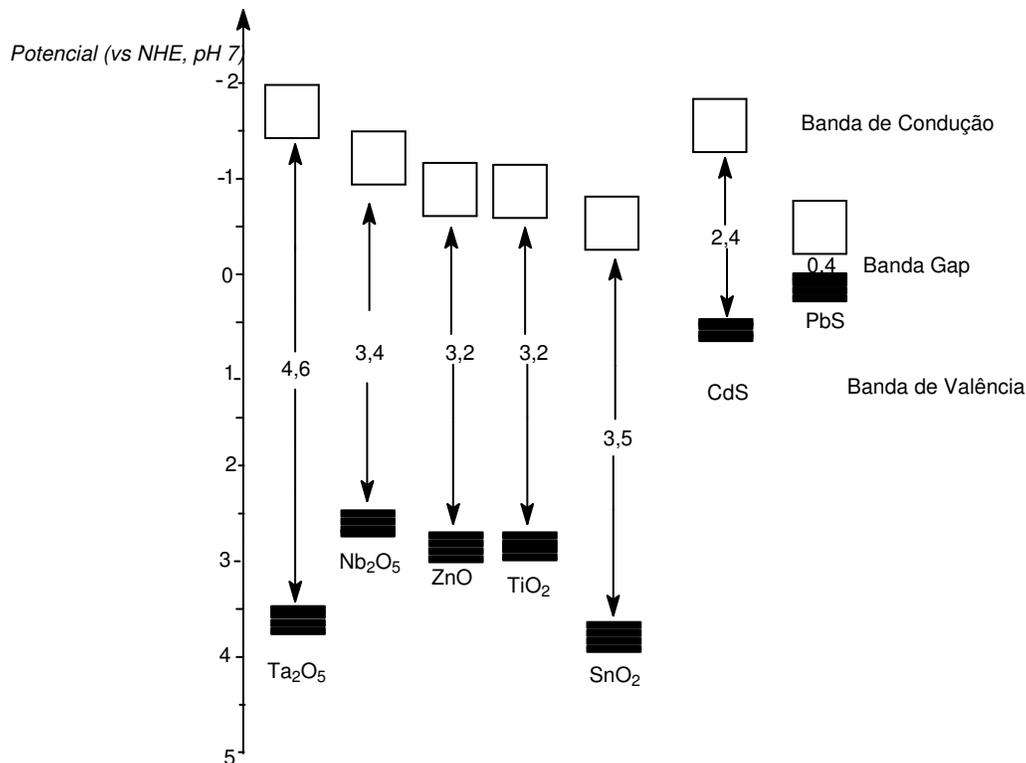


Figura 7. Posições das bandas de condução e banda de valência e os valores das “band gap” de alguns semicondutores.^{23,38}

1.3 Nióbio – Histórico, produção e aplicações

Nióbio, o elemento 41, foi descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett, que o denominou Colúmbio por ter sido encontrado no mineral columbita (proveniente dos EUA). Mais tarde, o alemão Heinrich Rose, acreditando ter descoberto um novo elemento junto ao mineral tantalita denominou-o nióbio, em homenagem à Niobe, filha do deus Tântalo, da

mitologia nórdica. A abundância terrestre deste elemento é de cerca de 20 ppm, sendo principalmente encontrado no mineral $(\text{Fe},\text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (Figura 8). Os principais países produtores são: Brasil, Canadá Nigéria e Zaire. O Brasil é o maior produtor mundial deste metal, e produz cerca de 210 toneladas por ano de nióbio metálico, cerca de 60% da produção mundial (2003).^{40,41}



Figura 8. Imagem do minério Columbita-Tantalita.⁴²

O conhecimento científico deste metal se revelou essencial para as inúmeras aplicações na confecção de materiais de engenharia, como a produção de ferramentas de aço, seu baixo custo e alta disponibilidade fazem dele ser atrativo na prevenção de corrosão inter-granular em aços inoxidáveis, como por exemplo, em forros de fábricas químicas. As ligas metálicas de Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr, dentre outras, são usadas em indústrias espaciais, nucleares, automotivas e estruturais. Além disso, algumas dessas ligas exibem

supercondutividade. A liga Nb-Ti, por exemplo, é um forte magneto e na área de saúde é usada em aparelhos como tomógrafos de ressonância magnética para diagnóstico por imagem.^{40,41,43,44}

O nióbio é também largamente usado pelas indústrias de equipamentos eletrônicos na fabricação de capacitores, filamento ou suporte de filamento. Em sistemas termoacoplados, ele também é componente de alguns vidros ópticos para aumentar a estabilidade destes quando mantidos em temperaturas elevadas.⁴³ Alguns metaniobatos foram usados em cerâmicas piezoelétricas e dielétricas. Sua inércia em fluidos corporais faz dele um componente ideal de implantes ósseos.⁴³ Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em materiais intermetálicos, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores.^{40,41,43}

1.3.1 Nb₂O₅

1.3.1.1 Principais propriedades

O óxido de nióbio (V) é um sólido branco, estável e insolúvel em água. Ele é muito mais estável e difícil de reduzir que o óxido de vanádio (V). O Nb₂O₅ pode ser descrito como anfotérico, mas ele é comumente inerte, sendo somente atacado por HF concentrado e dissolvendo em bases fundidas. Seus materiais são de grande interesse em catálise heterogênea, nos quais são usados puros, como promotores e suportes. Os comportamentos catalíticos dos compostos de nióbio são bem diferentes daqueles dos seus vizinhos (V, Mo e Zr), apesar de ocorrer pequenas diferenças de raio iônico e eletronegatividades entre eles (Figura 9). A pesquisa e o desenvolvimento da aplicação dos compostos de nióbio foram muito ativas durante os últimos 20 anos.^{40,45,46} Devido a sua acidez,⁴⁷ este óxido é muito usado em diversas reações catalíticas, tais como: desidratação,⁴⁸ hidratação,⁴⁹ esterificação,⁵⁰ hidrólise,⁵¹ condensação,^{52,53} alquilação,⁵⁴ desidrogenação,⁵⁵ e principalmente em reações de oxidação.⁵⁶ No entanto, a atividade fotocatalítica do Nb₂O₅ ainda é pouco explorada.^{20,57-59}

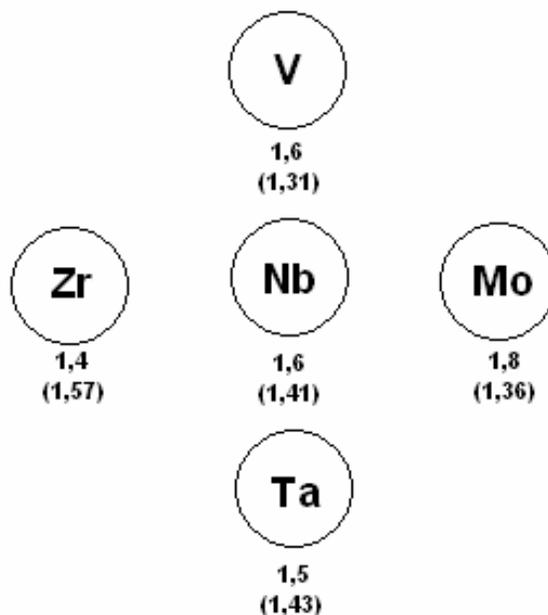


Figura. 9. Localização do nióbio na tabela periódica.⁴⁶
(Os valores sem e com parênteses denotam eletronegatividade e raio iônico respectivamente)

Os óxidos de nióbio extraordinariamente aumentam a atividade catalítica e prolonga a vida do catalisador quando pequenas quantidades são adicionadas a catalisadores conhecidos.^{40,46} Além disso, os óxidos de nióbio exibem um notável efeito como suporte de catalisadores metálicos e óxidos de metais.^{40,46} É evidenciado que o Nb_2O_5 apresenta alta atividade, seletividade e estabilidade para reações de catálise ácidas nas quais há participação de moléculas de água. Sua introdução a óxidos mistos pode resultar em um aumento da atividade e seletividade, visto que o seu potencial redox prolonga as propriedades redox de algumas espécies metálicas (V, Cr, Mo, etc).^{40,45,46}

2. Objetivos

Esta dissertação possui como objetivo principal a aplicação do Nb_2O_5 na fotodegradação do corante índigo de carmina, como uma proposta alternativa de fotocatalisador na degradação de contaminantes orgânicos.

O presente trabalho possui como meta os seguintes objetivos específicos:

1. Desenvolver um foto-reator de baixo custo de acordo com as realidades financeiras do nosso grupo de pesquisa;
2. Caracterizar superficialmente e estruturalmente o fotocatalisador Nb_2O_5 ;
3. Realizar estudos comparativos entre a atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 com os catalisadores mais usados na literatura (TiO_2 e ZnO);
4. Estudar o efeito do pH e força iônica na atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 ;
5. Fazer o estudo de reciclagem e reaplicação do Nb_2O_5 na fotodegradação do índigo de carmina.

3. Procedimento Experimental

*“...com a barriga vazia não consigo dormir
E com o bucho mais cheio, comecei a pensar
Que eu me organizando posso desorganizar
Que eu desorganizando posso me organizar”
Chico Science & Nação Zumbi*

3.1 Reagentes

Os reagentes: índigo de carmina P.A. (Vetec), $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (conhecido como ácido nióbico, com 20% de água na sua composição) da CBMM, TiO_2 (Acros), ZnO (Merck), o NaCl P.A. (Vetec), o NaOH P.A. (Vetec), o HNO_3 (Vetec) foram utilizados sem prévia purificação.

3.2 Caracterização da superfície

3.2.1 Análise por difração de raio-X (DRX)

A DRX permite verificar se a estrutura possui plano de cristalinidade característico, ou diferenciar se a amostra apresenta uma espécie de polimorfismo que a classifica em algum grupo cristalino. A amostra foi analisada em um difratômetro Rigaku D/ Max-2^a/C, onde foi usada a radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, com o ângulo de difração 2θ no intervalo de 2 a 50° e com velocidade angular de $2^\circ/\text{min}$.

3.2.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV permite observar a morfologia e o tamanho das partículas do óxido. A amostra de Nb_2O_5 foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50. A amostra foi fixada com fita adesiva dupla face em suporte próprio para o MEV e submetida à metalização em ouro em um metalizador Baltec SCD 050. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 keV.

3.2.3 Área superficial (BET)

A área superficial do pentóxido de nióbio foi calculada através da isoterma de adsorção de nitrogênio usando a equação de BET em um analisador Quantachrome Nova 2200.

3.3 Caracterização estrutural

3.3.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho

O estudo estrutural do Nb₂O₅ foi feito através da análise espectroscópica no infravermelho, utilizando um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.2 Espectroscopia vibracional no Raman

O espectro vibracional no Raman do Nb₂O₅ foi obtido no espectrofotômetro Bruker Equinox 55 com 640 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ no comprimento de onda (Nd-YAG) de 1064 nm e potência de laser de 30 mW.

3.4 Densidade de carga superficial

A densidade de carga superficial em função do pH foi calculada a partir dos dados de titulações condutimétricas e potenciométricas simultâneas, as quais foram realizadas utilizando 50,0 mL de uma suspensão aquosa de Nb₂O₅ 40,0 g/L. O pentóxido de nióbio foi totalmente desprotonado pela adição de 0,4 mL de NaOH 1,0 mol/L. O mesmo foi titulado com uma solução aquosa de HNO₃ 0,1 mol/L. A densidade superficial do Nb₂O₅ foi determinada através da equação:⁶⁰

$$\rho_0 = \frac{F}{A} \left(\frac{10^{-2\text{pH}} - K_1 K_2}{10^{-2\text{pH}} + K_1 \cdot 10^{-\text{pH}} + K_1 K_2} \right) N_T \quad (3.1)$$

onde ρ_0 é a densidade superficial de carga, F a constante de Faraday, A área superficial, N_T é o número total de sítios superficiais e K_1 e K_2 são respectivamente a primeira e a segunda constantes de dissociação, as quais foram obtidas a partir das simultâneas titulações potenciométricas e condutimétricas.

As medidas potenciométricas foram obtidas em um pHmetro PHTEK PHS-3B, enquanto as condutimétricas foram obtidas num condutivímetro da Cole Parmer.

3.5 Entalpia de protonação e desprotonação da superfície

Os estudos termodinâmicos foram acompanhados usando 50 mL de solução aquosa de Nb_2O_5 40 g/L com o pH ajustado no valor de pH_{PCZ} . A suspensão foi titulada com 0,5 mol/L de HNO_3 ou $NaOH$ para os estudos de protonação e desprotonação, respectivamente, em um calorímetro isoperibólico CSC ISC-4300. O calor correspondente a diferença entre as entalpias de desprotonação e protonação ($\Delta_{dp}H$) foi obtido da subtração do calor obtido pela adição de base pelo calor obtido da adição de ácido.⁶⁰

3.6 Estudos fotocatalíticos

3.6.1 Desenvolvimento do Foto-reator

O foto-reator foi construído a partir de um recipiente cilíndrico em aço inoxidável de 36 cm de altura e 19 cm de diâmetro (Figura 10). Na tampa do recipiente, foi fixado um soquete para lâmpadas de 27 mm, onde foi colocada uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo de proteção. Na mesma tampa, foram feitos dois orifícios para a passagem dos cabos elétricos. Esta tampa permite a utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio de 80 e de 125 W. Em outra tampa, foi colocado um soquete de 40 mm para utilização de uma lâmpada de 250 W de potência.²³

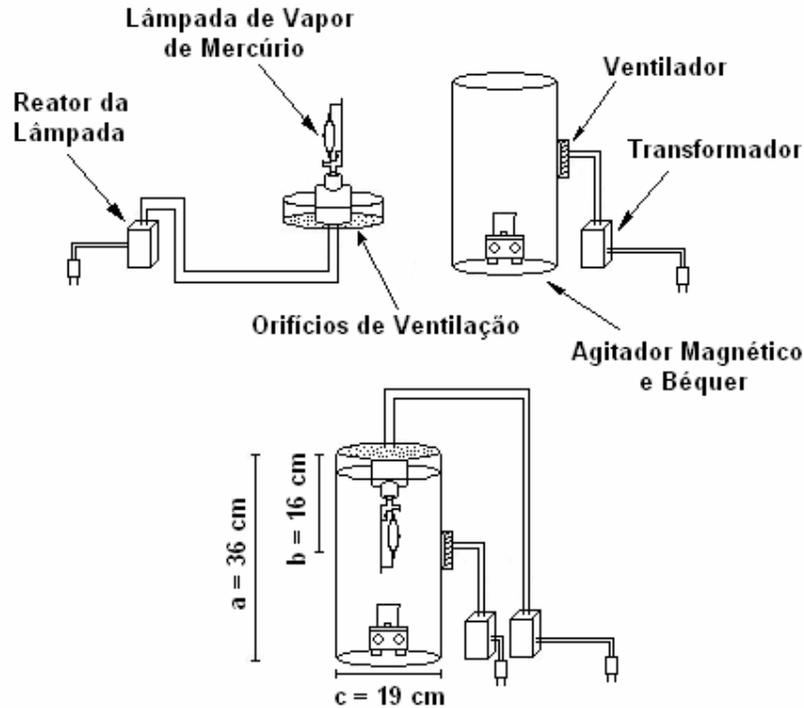


Figura 10. Representação esquemática do foto-reator.²³

As lâmpadas de vapor de mercúrio chegam a temperaturas de aproximadamente 300 °C. Para a diminuição da temperatura do reator foi colocado um ventilador de resfriamento de microcomputador de 12 V e 2 A na lateral do cilindro na altura da lâmpada (16 cm da tampa), e foram confeccionados diversos orifícios na tampa do sistema para a refrigeração do reator. Na base do recipiente cilíndrico foi colocado um pequeno agitador magnético para homogeneizar a solução de estudo.²³

3.6.2 Teste do Foto-reator

Um termômetro foi colocado junto a lâmpada e outro, em um béquer contendo 100 mL de água. A temperatura foi monitorada durante 24 h para o funcionamento de um reator com as lâmpadas de 80, 125 e 250 W.²³ Para evitar a propagação da radiação UV no laboratório, o foto-reator foi ligado em

uma capela revestida com papel-pardo e os equipamentos de segurança utilizados foram óculos de proteção UV e luvas de borracha.

3.6.3 Cinética de degradação comparativa entre o Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO

Para efeito de comparação com os semicondutores mais utilizados, foi feita a cinética de degradação do corante usando Nb_2O_5 , TiO_2 ou ZnO . As cinéticas de fotodegradação de 100 mL corante índigo de carmina $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L foram realizadas usando 1,0 g/L dos catalisadores Nb_2O_5 , TiO_2 ou ZnO no foto-reator com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W.²³ As alíquotas foram coletadas diversos intervalos de tempo durante 3 h. Para se observar a cinética de degradação do índigo, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Beckman DU. O oxigênio imerso na solução, quando exposto à radiação UV, transforma-se em ozônio, que conseqüentemente degrada o corante. Assim, para remover o O_2 , antes de cada experimento fotoquímico foi borbulhado N_2 gasoso na solução de estudo durante 30 min.

3.6.4 Atividade catalítica em função da concentração de Nb_2O_5

100 mL de soluções aquosas contendo $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L do corante, com diferentes concentrações de Nb_2O_5 de 0,0 a 4,0 g/L foram irradiadas no foto-reator durante 60 min e a quantidade degradada foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis Beckman DU. Antes de cada experimento fotoquímico, foi borbulhado N_2 gasoso na solução de estudo durante 30 min.

3.6.5 Estudo da força iônica

O Nb_2O_5 0,1 g/L foi usado na degradação de 100 mL de índigo de carmina $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L em diversos valores de força iônica. A força iônica foi ajustada pela adição de NaCl. As soluções ficaram sob irradiação UV durante

30 min e a quantidade degradada foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis Beckman DU. Antes de cada experimento fotoquímico, foi borbulhado N₂ gasoso na solução de estudo durante 30 min.

3.6.6 Estudo do pH

O estudo do efeito do pH foi realizado nas mesmas condições do estudo da força iônica. Os valores de pH das soluções foram ajustados através da adição de HCl ou NaOH, monitorada pelo pHmetro PHTEK. A atividade fotocatalítica foi acompanhada durante 60 min de reação. Antes de cada experimento fotoquímico, foi borbulhado N₂ gasoso na solução de estudo durante 30 min.

3.6.7 Reciclagem

Para esta etapa, foi utilizada uma solução de 100 mL contendo 1,0 g/L de Nb₂O₅ e 1x10⁻⁵ mol/L de corante durante 60 min. O catalisador foi separado por filtração e foi lavado com água e por fim, o catalisador foi reutilizado para degradar o índigo nas mesmas condições reacionais. Este procedimento foi acompanhado em dez ciclos reacionais. Antes de cada experimento fotoquímico, foi borbulhado N₂ gasoso na solução de estudo durante 30 min

4. Resultados e Discussão

“Um cientista deve, acima de tudo, ser como uma criança. Se ele vê algo, deve dizer o que está vendo, independentemente daquilo ser o que ele imaginava ver ou não. Ver primeiro, testar depois. Mas sempre ver primeiro. Senão, você só vai ver o que espera ver.”

Douglas Adams

4.1 Caracterização da superfície

4.1.1 Análise por difração de raio-X (DRX)

De acordo com o difratograma de raio-X (Figura 11) observa-se que não há presença de picos ou planos cristalinos que assemelha esta amostra às suas respectivas fases como TT, T e H. Dessa forma, pode-se afirmar que o catalisador analisado é amorfo.

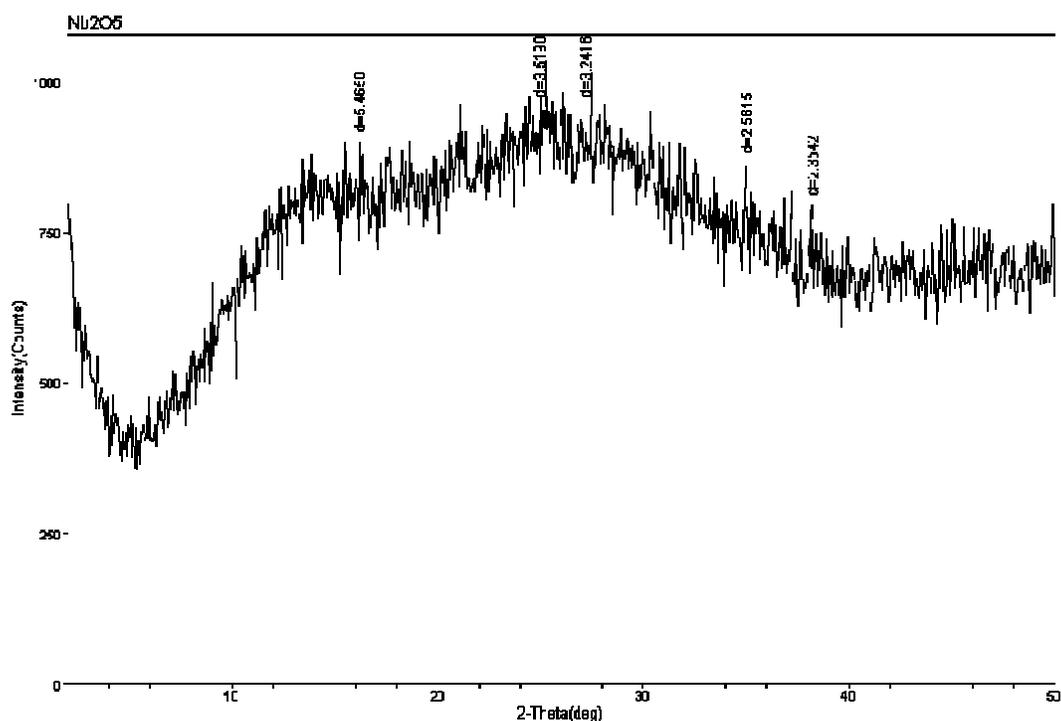


Figura 11. Difratograma de raio-X do semicondutor Nb₂O₅

4.1.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem (Figura 12) mostra claramente que o Nb_2O_5 não se dispõe de maneira uniforme e suas partículas não apresentam um tamanho único, como se verifica que há a ocorrência de agregados polidispersos de tamanhos irregulares desde menores a maiores que $20\ \mu\text{m}$.

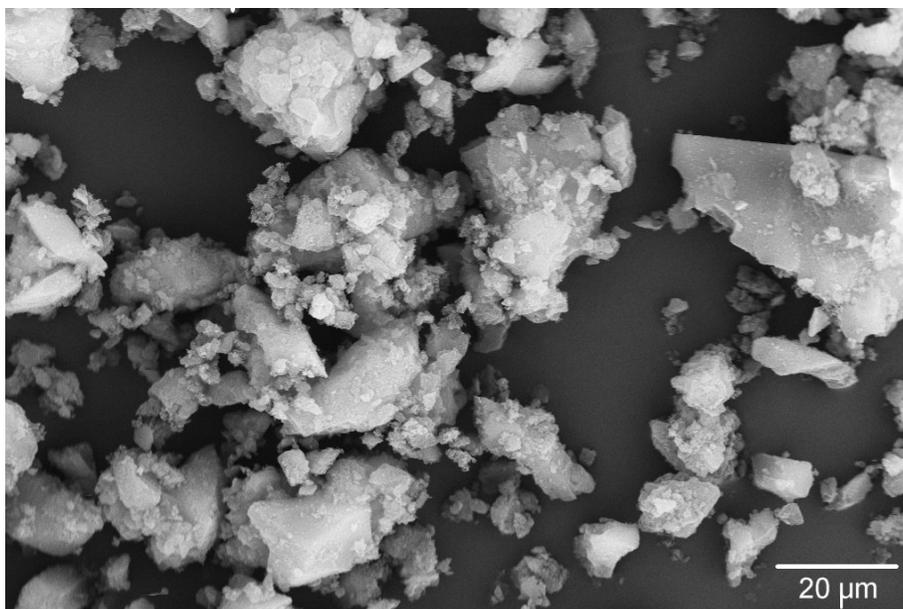


Figura 12. Imagem de MEV do catalisador Nb_2O_5 .

4.1.3 Área superficial (BET)

Na década de 1930, Brunauer, Emmett e Teller^{62,63} derivaram uma equação baseada em um modelo simplificado de fisiosorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação de um certo gás (no caso do N_2 a 77 K) são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas.^{64,65}

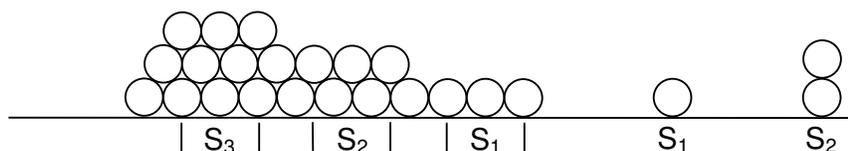


Figura 13. Modelo representativo de camadas superficiais, onde: S₁ é a monocamada; S₂ dupla camada e S₃ a tripla camada.⁶⁶

Assim como na teoria de Langmuir, a superfície adsorvente é representada como uma faixa de sítios equivalentes nos quais as moléculas estão adsorvidas de forma aleatória. Assume-se que a probabilidade de ocupação de um sítio pelas moléculas adsorvidas é independente da interação lateral deste e com os seus sítios vizinhos (assumindo este como uma monocamada ideal). De acordo com a Figura 13, as moléculas da camada mais externa formam sítios para as moléculas da segunda camada e estas consecutivamente para as da terceira e dessa maneira sucessivamente para as camadas mais profundas. Embora as interações laterais não sejam permitidas, assume-se que todas as camadas posteriores da primeira possuam propriedades líquidas.⁶⁴⁻⁶⁷

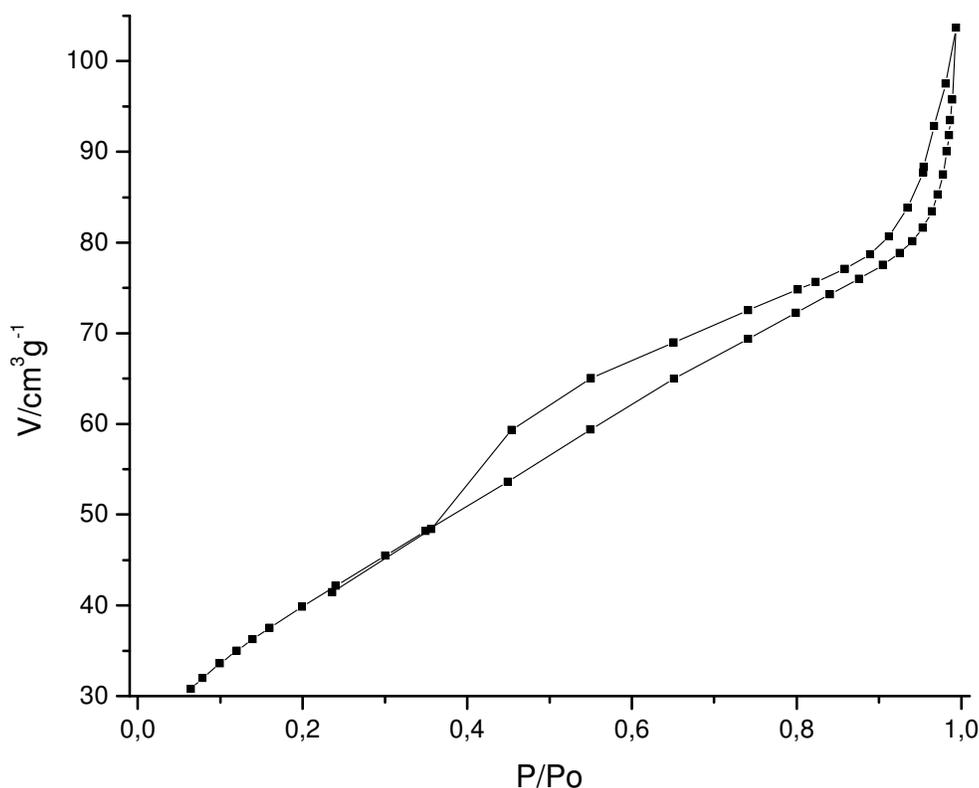


Figura 14. Isoterma de adsorção de N₂ (■) para Nb₂O₅.

Assim, a área superficial e a distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro de um determinado material pode ser calculada a partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação do gás N₂. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado.⁶⁵

A isoterma (Figura 14) evidencia um gráfico de adsorção/dessorção sobrepostos até uma pressão relativa de 0,35, acima deste valor de pressão pode ser observada uma histerese até a pressão relativa de 1,0 sem apresentar um aumento brusco de volume adsorvido acima de 0,4. Estes fatos evidenciam que ocorre uma condensação resultante da adsorção em mesoporos, mas também não apresenta um aumento drástico de volume de N₂ adsorvido em pressões mais altas, o que sugere a presença de microporos. Assim, a Figura 14 sugere que o Nb₂O₅ apresenta um grande dispersão de

poros, os quais devem ir do micro ao mesoporoso. A partir da equação de BET, foi determinada a área superficial do Nb₂O₅, a qual foi de 145 m²/g.^{64,65,67,68}

4.2 Caracterização estrutural

4.2.1 Espectroscopia vibracional no Infravermelho

De acordo com o espectro vibracional no infravermelho (Figura 15) pode-se claramente verificar que há uma larga banda entre 3600-3200 cm⁻¹ correspondente ao estiramento dos grupos –OH, mostrando a presença de água adsorvida no material, e dentro desta faixa destaca-se um pico em 3539 cm⁻¹ que se refere ao estiramento Nb-OH. Pode-se observar também que a região entre 1700-1530 cm⁻¹ é representada pelas vibrações da deformação angular da ligação Nb-OH. O pico em 1384 cm⁻¹ possivelmente pode estar relacionado à impureza presente na amostra, possivelmente o gás CO₂, na faixa entre 950-840 cm⁻¹ correspondendo ao estiramento da ligação Nb=O e a região 700-600 cm⁻¹ é referente à vibração da deformação angular da ligação Nb-O-Nb.^{69,70}

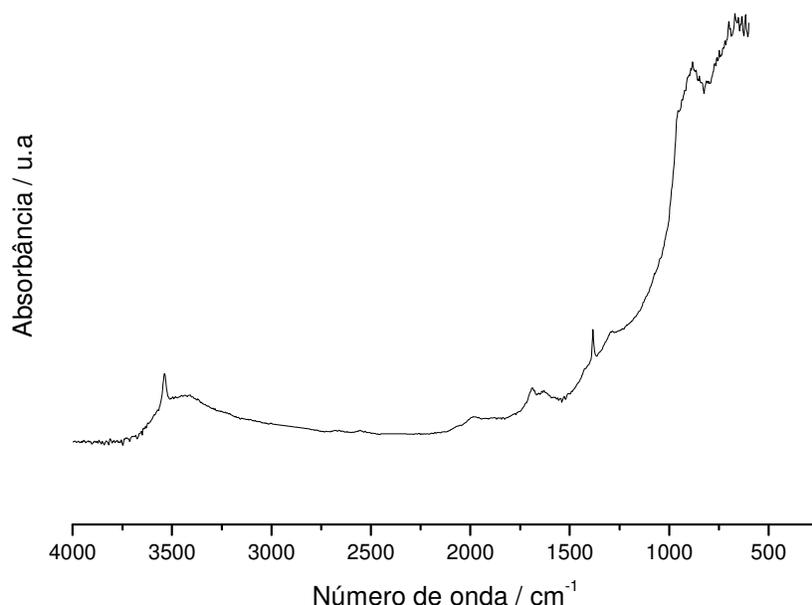
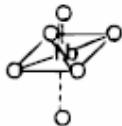


Figura 15. Espectro vibracional no Infravermelho do catalisador Nb₂O₅.

4.2.2 Espectroscopia vibracional no Raman

Os óxidos de nióbio geralmente possuem uma estrutura octaédrica de coordenação NbO_6 que é distorcida em diferentes extensões dependendo se o seu poliedro possui a deformação no vértice, ou na aresta. A estrutura NbO_4 é bastante rara. Ocasionalmente, as estruturas NbO_7 e NbO_8 podem também ser encontradas nas fases dos óxidos (Tabela 2). Para o pentóxido de nióbio amorfo, as unidades estruturais distorcidas encontradas são o octaedro NbO_6 , o pentaedro NbO_7 e o hexaedro NbO_5 .^{40,71}

Tabela 2. Relação entre as estruturas dos óxidos de nióbio e as frequências de Raman.^{40,71}

simetria	tipo	bandas no Raman	compostos
	NbO_4	790 – 830 cm^{-1}	YNbO_4
	NbO_7 e NbO_8	500 -700 cm^{-1}	Nb_2O_5 (amorfo; TT, T e H)* LiNbO_3 NaNbO_3
	NbO_6	850 – 1000 cm^{-1}	Nb_2O_5 (H)* AlNbO_4 $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$

*respectivos polimorfos para o Nb_2O_5 .

O espectro de Raman do Nb_2O_5 (Figura 16) apresentou um pico intenso em 994 cm^{-1} e outros dois fracos em 901 e 846 cm^{-1} que estão relacionados aos diferentes graus de distorção dos octaedros presentes na estrutura polimérica do Nb_2O_5 . A região entre a faixa de 800-440 cm^{-1} é respectiva ao estiramento simétrico do poliedro de Nb_2O_5 e outra entre 360-200 cm^{-1} , que é característica dos modos de deformação angular das ligações Nb-O-Nb.^{69,71}

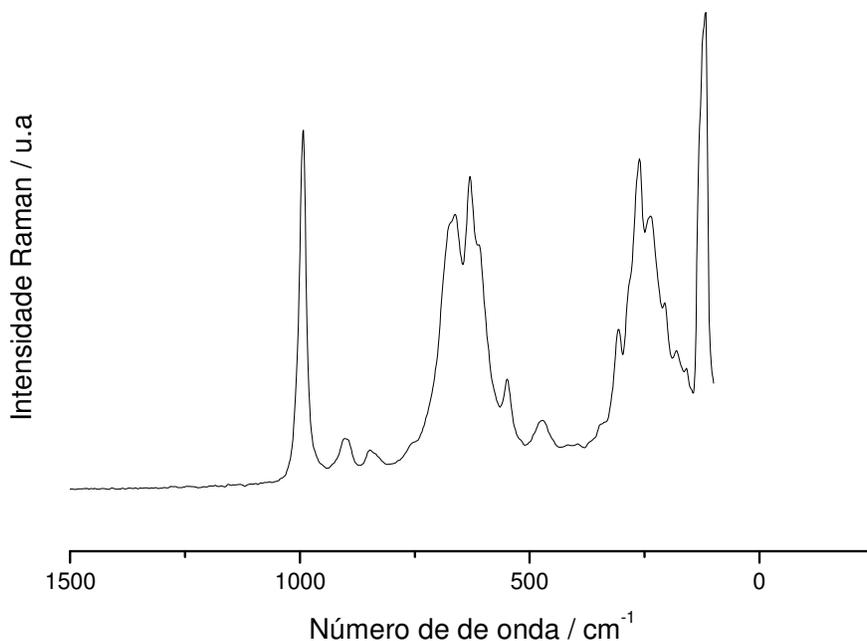


Figura 16. Espectro vibracional no Raman do catalisador Nb₂O₅.

4.3 Densidade de carga superficial

A adsorção das moléculas na interface sólido-líquido e seus efeitos ocasionados são diretamente controlados por numerosas propriedades da superfície de um sólido e seu adsorbato. Tais propriedades são de extrema importância de serem compreendidas, uma vez que os colóides apresentam um papel crucial no ambiente aquático para o controle aniônico, o transporte e a estabilização de partículas. A mobilidade dos ânions no ambiente aquático é controlada pela adsorção na interface sólido-líquido e pela competição entre as várias espécies ligadas nos sítios superficiais. A adsorção nas interfaces sólido-líquido é importante em processos tecnológicos e produtos tais como catálise, ultracapacitores nanoparticulados, peneiras moleculares e na fabricação de semicondutores.^{73,76}

Nos casos dos colóides de óxidos inorgânicos, muitos processos, tais como a sorção iônica, interações entre partícula-partícula e a dissolução mineral são resultantes da distribuição e da heterogeneidade dos sítios superficiais protonados e desprotonados. A carga eletrostática formada na interface aquosa dos óxidos metálicos é gerada pelas interações dos sítios superficiais com o potencial dos íons determinantes e é parcialmente compensada pelo efeito de contra-íon. Cada reação na superfície é acompanhada por trocas de calor, que são informações valiosas para a caracterização da interface dos processos físico-químicos. De acordo com o modelo de complexação da superfície, o mecanismo do carregamento da superfície será interpretado pelo modelo de 2-pk no qual o metal imerso em água é representado como uma série de sítios anfotéricos que são tratados como ácidos dipróticos. De acordo com as seguintes reações, pode-se considerar^{61,72-75}



onde M é o metal na superfície sólida, K a constante de equilíbrio de cada reação, ΔH representa a entalpia para cada reação, e $\Delta \xi$ a extensão de cada reação.⁶¹

As constantes de equilíbrios obtidas através das titulações simultâneas utilizando a equação de Henderson-Hasselbach forneceram valores de K_1 e K_2 de $3,24 \times 10^{-3}$ e $4,17 \times 10^{-8}$, respectivamente. De acordo com a Figura 17, percebe-se claramente que no início da titulação, a condutividade decresce fortemente até o primeiro ponto de equivalência (3,64 mL aproximadamente), sendo esta parte caracterizada como região de base forte, na qual os íons hidroxilas OH^- estão sendo neutralizados pelo ácido nítrico. Neste ponto, ocorre a diminuição dos íons Na^+ e o aumento significativo dos íons NO_3^- na solução. Após o primeiro ponto de equivalência começa a região dos sítios anfóteros do

pentóxido de nióbio, ocorrendo a neutralização pela protonação dos seus sítios, que termina no segundo ponto de equivalência (que corresponde a 70,35 mL). Após o segundo ponto de equivalência ocorre a predominância da região de ácido forte que confirma a protonação total dos sítios superficiais do material e o excesso do íon H_3O^+ em solução, justificado pelo aumento da condutividade.⁷⁷

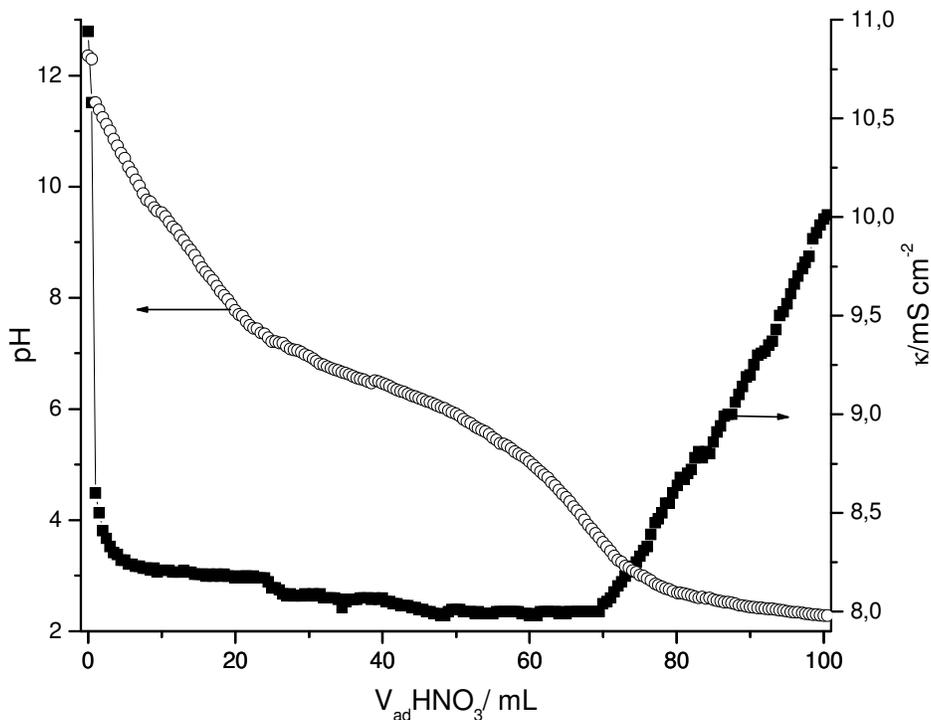


Figura 17. Titulações potenciométrica (○) e condutimétrica (■) do Nb_2O_5 .

De acordo com o gráfico da densidade de carga superficial (Figura 18), as regiões delimitadas são referentes aos três sítios superficiais do catalisador: a região 1 é referente ao sítio ácido MOH_2^+ (bulk solution) onde a densidade de carga decresce drasticamente até $\text{pH} = 4$. A partir deste valor, a densidade decresce suavemente até $\text{pH} = 6$, correspondente aos sítios anfotéros MOH , onde a densidade mantém um valor de $\rho_0 \approx 0$ (região 2). Por fim, a densidade de carga acima do $\text{pH} = 6$ decresce drasticamente, tendo por completa a desprotonação dos seus sítios ativos acima dos $\text{pH} = 8$, sendo esta a região 3,

que caracteriza os sítios básicos MO^- . O ponto de carga zero determinado para o material, foi de $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,94$.

Assim, uma vez sendo entendida a densidade de carga superficial do Nb_2O_5 , melhor é a compreensão da sua capacidade de adsorção na fotocatalise, visto que as regiões de alta densidade de carga (ácida e básica) contribuem para uma interação mais efetiva com o poluente que se quer degradar. Considerando a estrutura do índigo de carmina contendo grupos SO_3^- , provavelmente a melhor interação corante/catalisador deve ocorrer quando a superfície do pentóxido de nióbio estiver protonada, isto é em soluções com valores de pH inferiores a 4,94.

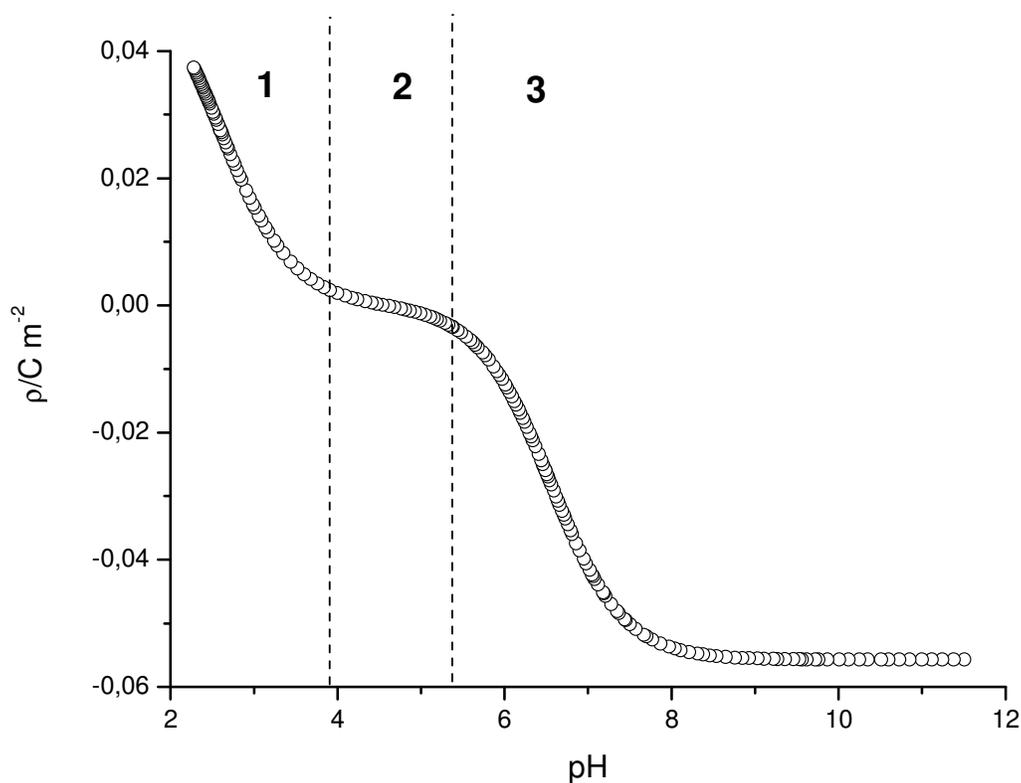


Figura 18. Variação da densidade de carga superficial (\circ) em função do pH para Nb_2O_5 .

4.4 Entalpia de protonação e desprotonação da superfície

A entalpia de uma equação química pode ser obtida diretamente pela medida do calor transferido de um sistema reacional para suas vizinhanças a temperatura e pressão constantes. A entalpia da reação pode também ser obtida pela dependência de temperatura de uma constante de equilíbrio de uma dada reação. A medida da dependência de temperatura do ponto de carga zero proporciona a formação da entalpia e entropia de reação padrão, cujos valores são influenciados pela forma da qual a reação estequiométrica é expressada. Além disso, os dados calorimétricos para as reações de superfície associados com o carregamento da interface são interpretados através da consideração de muitas reações que ocorrem simultaneamente em função dos potenciais eletrostáticos.^{61,78}

O calor medido em um calorímetro corresponde a soma das entalpias da reação de protonação ΔH_p e desprotonação ΔH_d da superfície:^{60,77}

$$Q_s = Q_m - Q_n = \Delta_p H \Delta \xi_p + \Delta_d H \Delta \xi_d \quad (4.4)$$

onde Q_p e Q_d são os valores de calor medidos experimentalmente, e Q_s é calor de neutralização associado com as reações superficiais. Por redução, a Equação 4.4 se transforma:^{61,78}

$$Q_s = (\Delta_d H^0 - \Delta_p H^0) \Delta \xi_d = \Delta_{dp} H^0 \Delta \xi_n \quad (4.5)$$

A comparação do efeito eletrostático será mais precisa se os valores de pH inicial e final forem relacionados com o pH_{pcz} . De acordo com a Equação 4.5, a diferença entre as entalpias de reação padrão podem ser calculada da seguinte forma:^{61,78}

$$\Delta_{dp} H^0 = \frac{Q_s - \Delta_n H \Delta \xi_n}{\Delta \xi_n} \quad (4.6)$$

A Figura 19 mostra claramente que enquanto o pH aumenta até o valor aproximado de pH_{pcz} , a reação é caracterizada por um processo exotérmico, garantindo a total desprotonação dos sítios ativos do Nb_2O_5 . Após este valor, a curva decresce abruptamente, mostrando um processo endotérmico referente

ao excesso de base em solução. A diferença entre as energias de Gibbs da desprotonação e protonação foram determinadas pelo uso da equação $\Delta_{dp}G = RT \ln(K_p/K_d)$ e a entropia correspondente foi obtida pelo uso da equação $\Delta_{dp}S = (\Delta_{dp}H - \Delta_{dp}G)/T$.^{61,78} Assim, os valores termodinâmicos da desprotonação e protonação do Nb₂O₅ foram $\Delta_{dp}G = -37,60$ kJ/mol, $\Delta_{dp}H = -23,72$ kJ/mol e $\Delta_{dp}S = 47$ J/(mol K).

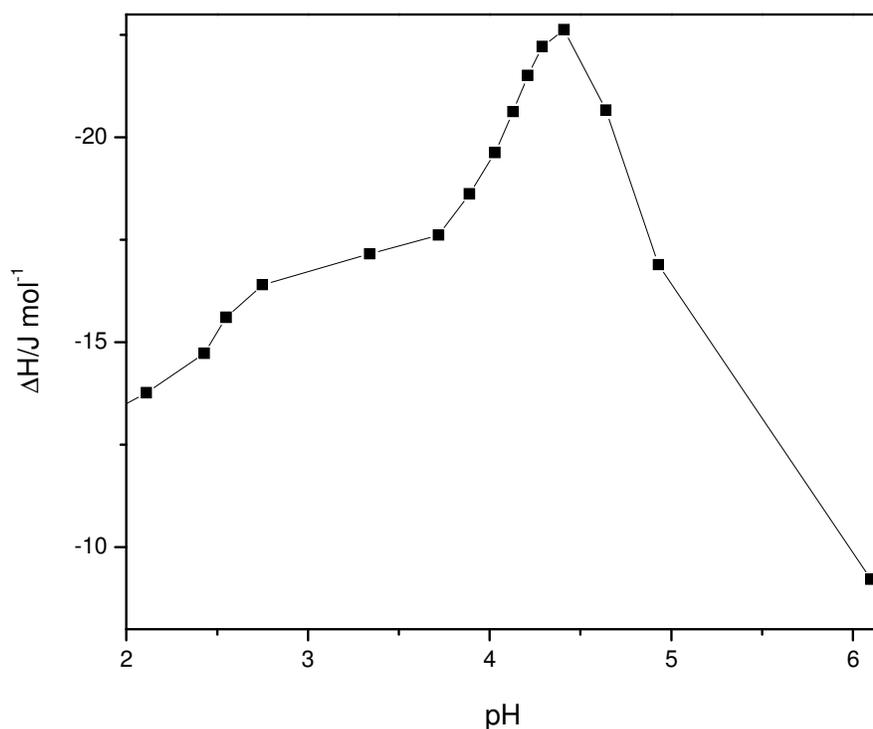


Figura 19. Entalpia de protonação e desprotonação do Nb₂O₅ (■) em função de valores de pH.

4.5 Estudos fotocatalíticos

4.5.1 Teste do Foto-reator

As lâmpadas de vapor de mercúrio são muito interessantes para a foto-sensibilização de semicondutores, visto que possuem uma grande faixa de emissão na região do ultravioleta, além de apresentarem um custo baixo.

Porém, possuem como inconveniente a geração de temperaturas elevadas quando em funcionamento, chegando a valores superiores a 300 °C que pode provocar a evaporação do solvente, alterar totalmente o comportamento do processo em estudo ou até mesmo colocar em risco a reação em si. Por este motivo que foi adaptado um ventilador no foto-reator. As evoluções das temperaturas da lâmpada e da solução durante o funcionamento do foto-reator são mostradas nas Figuras 20 e 21.

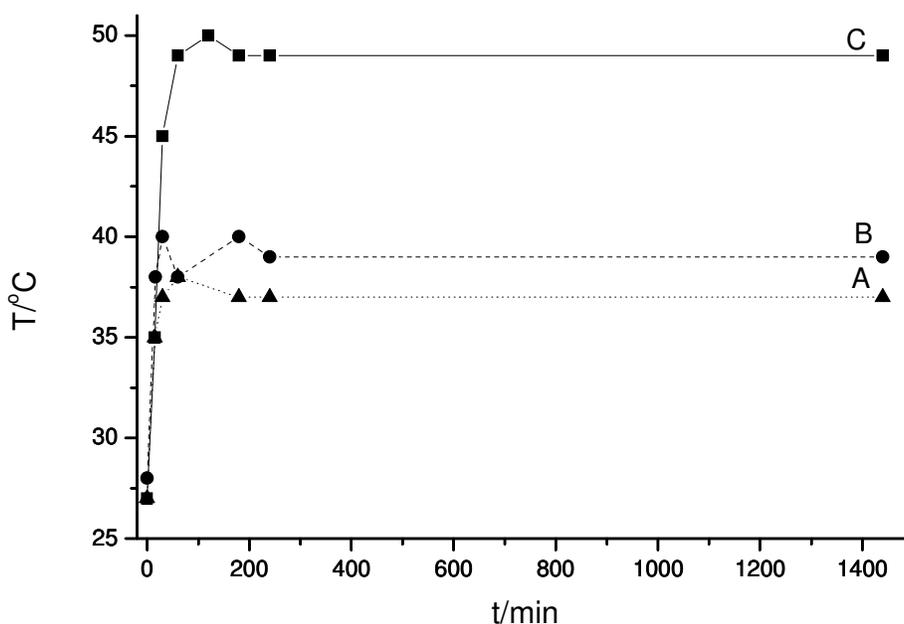


Figura 20. Variação da temperatura das lâmpadas de vapor de mercúrio de potência de 80 W (A), 125 W (B) e 250 W (C) em função do tempo.

Os resultados obtidos para o sistema mostraram que utilizando a lâmpada de 80 W, a temperatura da lâmpada alcançou 38 °C, ficando constante por um longo período de tempo. Com relação à solução, a sua temperatura praticamente se manteve na temperatura ambiente. Já os sistemas com as lâmpadas de 125 e 250 W tiveram um aumento na temperatura da lâmpada chegando ao máximo de 40 e 50 °C e ficando constante em 39 e 49 °C, respectivamente. Já a temperatura da solução, houve um pequeno acréscimo, alcançando 29 °C para a lâmpada de 125 W e 34 °C a lâmpada de 250 W. A

pequena variação da temperatura mostra a estabilidade do sistema para processos reacionais e que o reator desenvolvido pode ser aplicado normalmente em pesquisas científicas

Assim, o sistema previamente testado foi usado para realizar os experimentos posteriores de fotodegradação, porém usando a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, uma vez que considerando que nos testes catalíticos do Nb_2O_5 a temperatura da solução no período de 30 – 60 minutos, conforme pela Figura 21, se manteve na temperatura de 28 °C e tal valor não afeta o curso das reações de estudo.

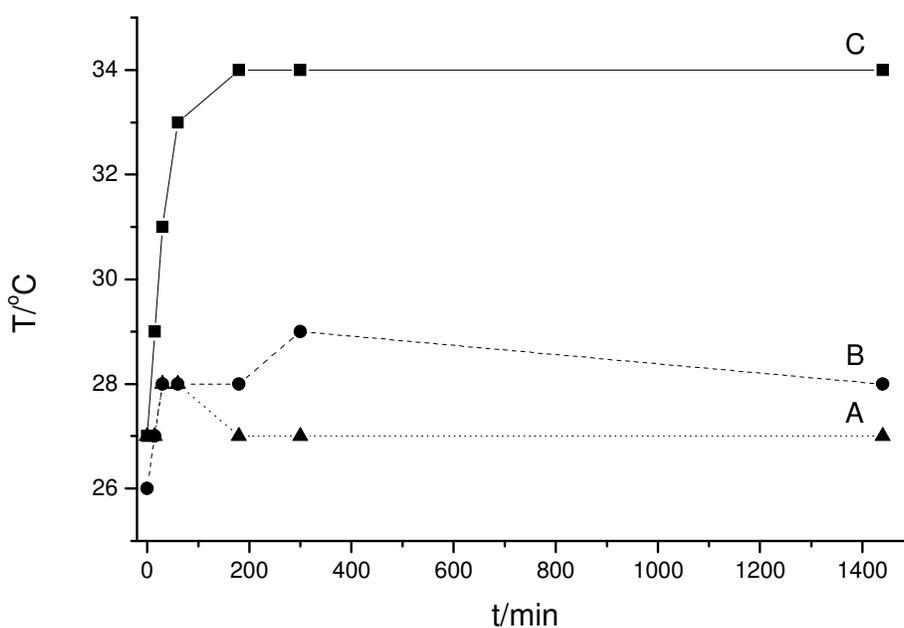


Figura 21. Variação da temperatura da solução dentro do foto-reator gerada pelo aquecimento das lâmpadas de vapor de mercúrio em função do tempo Potência da lâmpada (A) 80 W, (B) 125 W e (C) 250 W.

4.5.2 Cinética de degradação comparativa com TiO_2 e ZnO

O mecanismo do processo de fotodegradação é caracterizado primeiramente pela adsorção do corante pelo óxido, seguido da reação do substrato com os radicais livres na superfície do material (Figura 22a) e a reação de fotodegradação segue um esquema contínuo e dinâmico de

sucessivas adsorções e reações na superfície do semicondutor (Figura 22b).^{23,33}

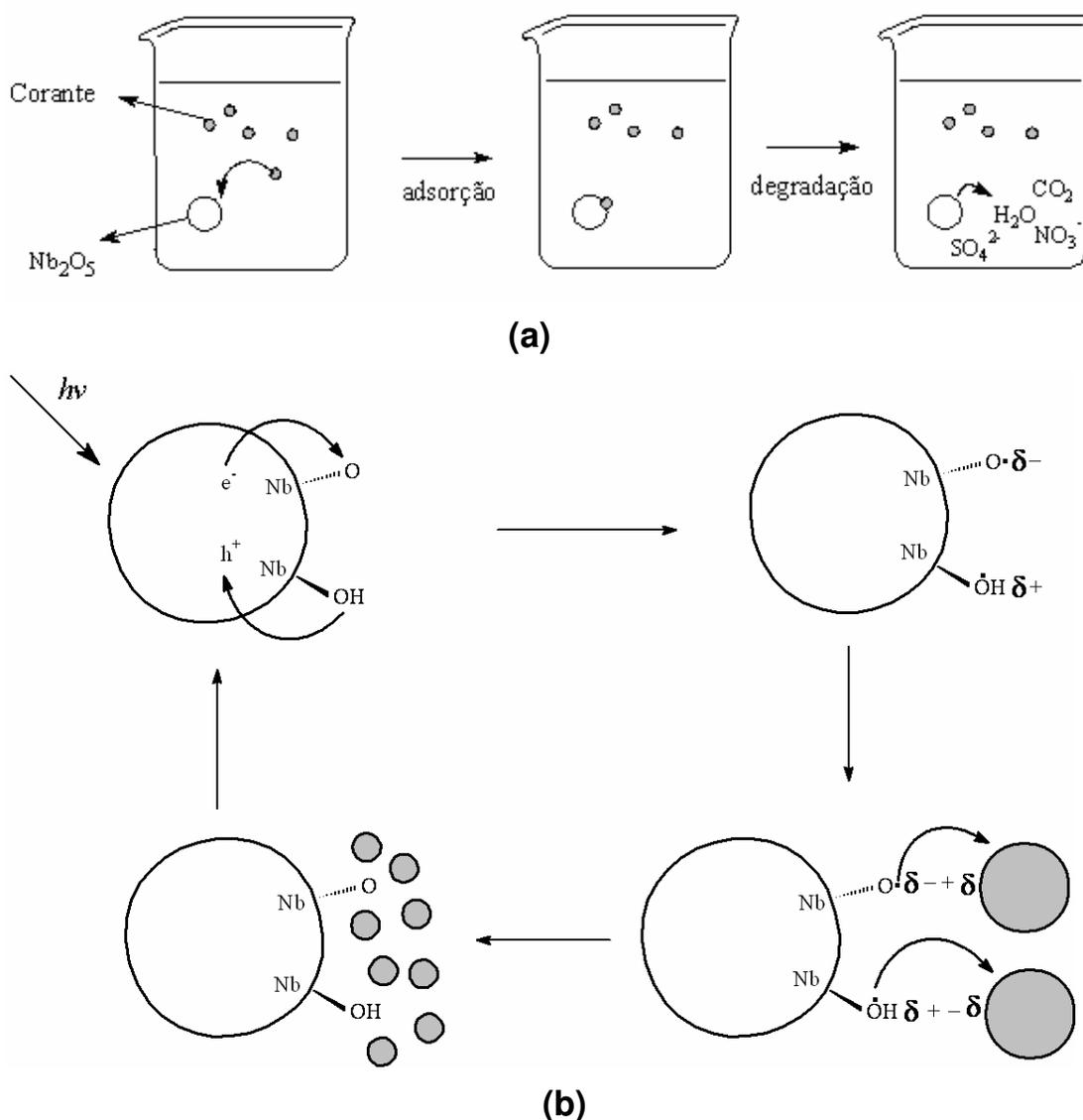
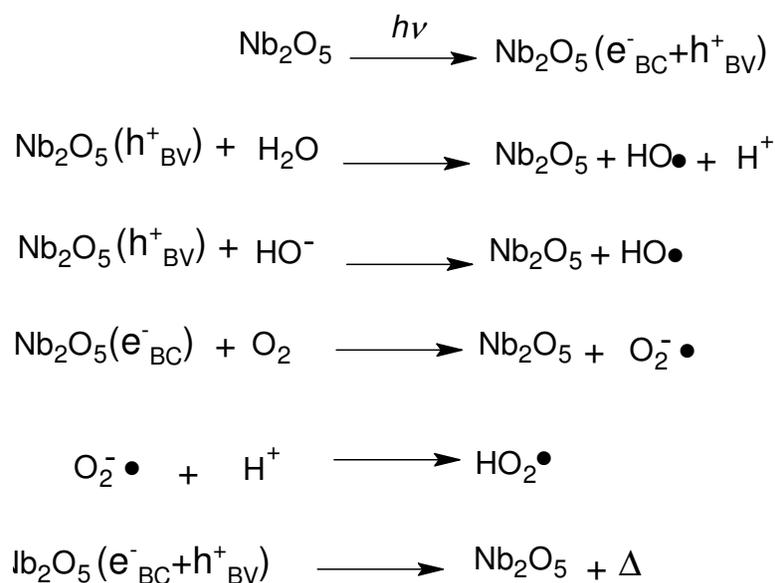


Figura 22. Esquemas de fotocatalise do corante, onde: (a) degradação na superfície do composto, (b) ciclo reacional.²³

Segundo a teoria da foto-catálise em sistema aquoso, a formação dos radicais livres ocorreu através da excitação de elétrons, os quais foram promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) através da irradiação ultravioleta, formando sítios oxidantes e redutores. A promoção

do elétron (e^-) para a BC resulta na formação de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas apresentam potenciais bastante positivos capazes de gerar radicais $HO\bullet$ a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Os elétrons foto-gerados na banda de condução também são capazes de formar radicais livres derivados do oxigênio, tais como: $O_2^{\bullet-}$ e $HO_2\bullet$ conforme apresentado no esquema reacional.⁷⁹



Assim, a fotocatalise ocorreu através do processo de competição entre doação eletrônica retirada da superfície do óxido e a recombinação do par elétron/lacuna.⁷⁹ Estes radicais formados são extremamente reativos, resultando na degradação do corante índigo de carmina.

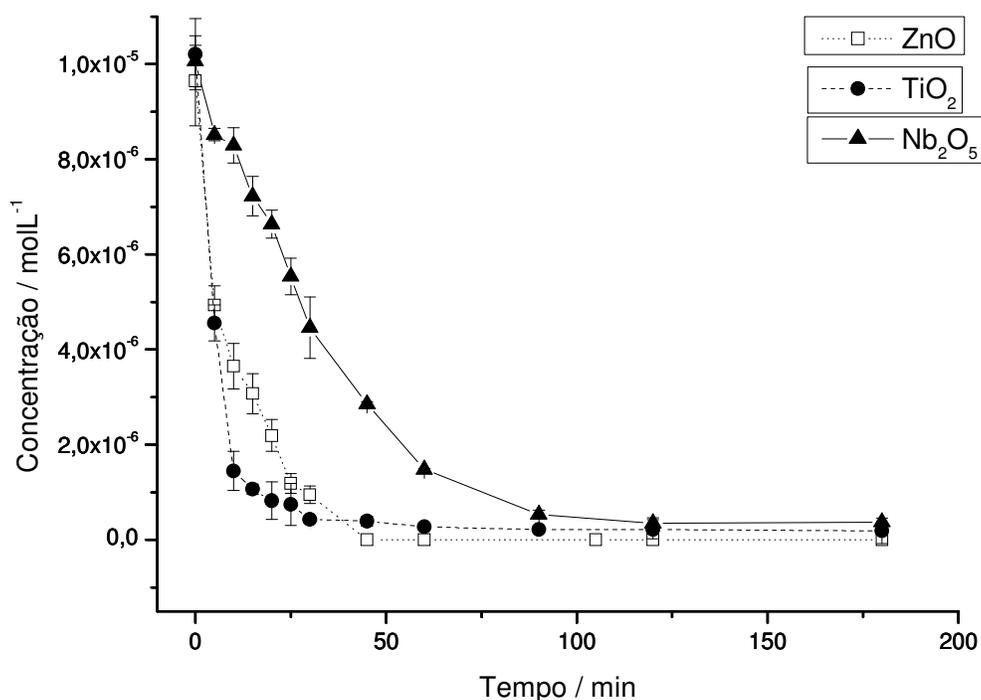


Figura 23. Cinética de degradação fotocatalítica do índigo de carmina $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, usando $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO (\square), TiO₂ (\bullet) e Nb₂O₅ (\blacktriangle).

A Figura 23 mostra que a velocidade de degradação do índigo depende do catalisador utilizado, neste caso a atividade catalítica seguiu a seqüência: TiO₂>ZnO>Nb₂O₅. Os dados mostraram que a degradação do corante em 90 min é similar usando qualquer um dos óxidos na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

Estudos com ZnO e TiO₂ são vastos na literatura, por outro lado, a utilização do Nb₂O₅ praticamente não é descrita na literatura como fotocatalisador. Este óxido apresenta uma vantagem perante aos outros dois: ele pode ser recuperado do sistema aquoso muito mais facilmente que o ZnO e o TiO₂, visto que ambos apresentam suspensões muito estáveis em água, o que dificulta as suas separações do meio reacional via centrifugação e/ou filtração.

4.5.3 Estudo da força iônica

O efeito da força iônica foi acompanhado para se obter mais dados sobre a habilidade fotocatalítica do Nb_2O_5 . A Figura 24 mostra que em um primeiro estágio, a adição de sal até 0,05 mol/L de NaCl resultou em um aumento da atividade fotocatalítica, causada pela distribuição de íons próximos à superfície do Nb_2O_5 causando uma diferença no potencial elétrico na interface sólido/líquido.⁸⁰ Até esta diferença de potencial, ocorreu uma estabilização coloidal das partículas de Nb_2O_5 , o que reflete diretamente na atividade fotocatalítica, como pode ser vista na Figura 24, visto que uma maior quantidade de Nb_2O_5 deve estar suspensa em água. Porém, acima desta quantidade de sal, deve ocorrer uma diminuição do tamanho da dupla camada elétrica, podendo causar o seu colapso,⁸¹ conseqüentemente depositando o Nb_2O_5 e resultando na diminuição da sua atividade fotocatalítica.

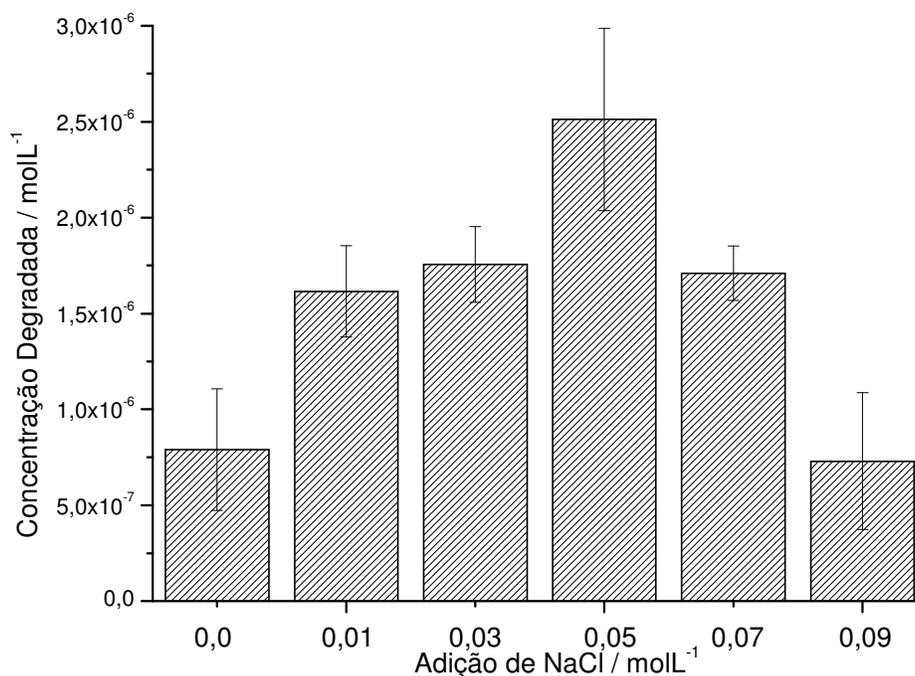


Figura 24. Fotodegradação do índigo de carmina com Nb_2O_5 , em função da variação da concentração de NaCl em solução.

4.5.4 Estudo do pH

De acordo com a densidade de carga superficial, o excesso de carga positiva decorrente da protonação da superfície de Nb_2O_5 (Figura 25a) promove uma interação mais forte com os grupos SO_3^- do corante índigo de carmina. Já na região dos sítios anfóteros (Figura 25b.), a interação é do tipo ligação de hidrogênio, sendo conseqüentemente mais fraca. Por último, o excesso de carga negativa causada pela desprotonação do semiconductor (Figura 25c.) promove a repulsão do corante pela superfície do pentóxido de nióbio, diminuindo a sua atividade catalítica.

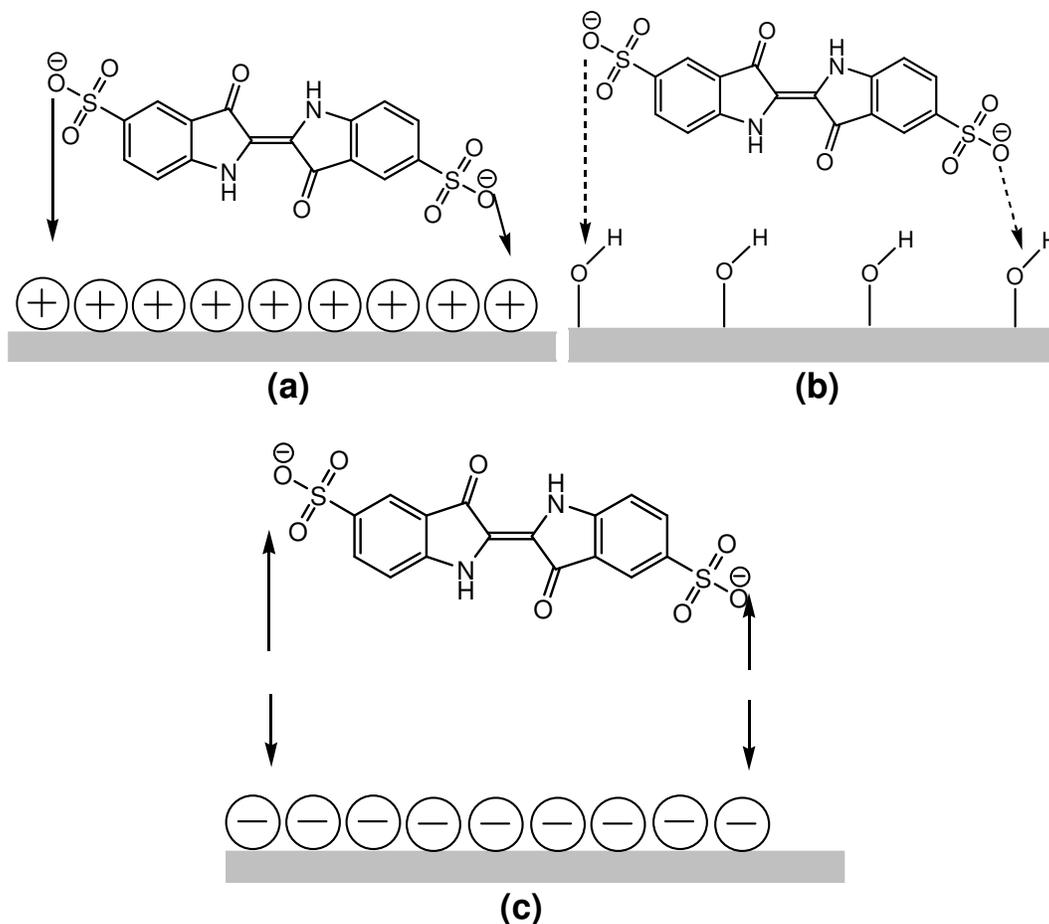


Figura 25. Modelo esquemático da interação do corante índigo de carmina pelo Nb_2O_5 , onde: (a) sítios ácidos, (b) sítios anfóteros e (c) sítios básicos.

Assim, o efeito do pH na fotodegradação do índigo de carmina (Figura 26) mostrou que o catalisador apresenta maior atividade catalítica em meio ácido (pH < 4). Decrescendo levemente na faixa entre pH 4 – 6 e apresentando os piores resultados entre os valores de pH superiores a 6.

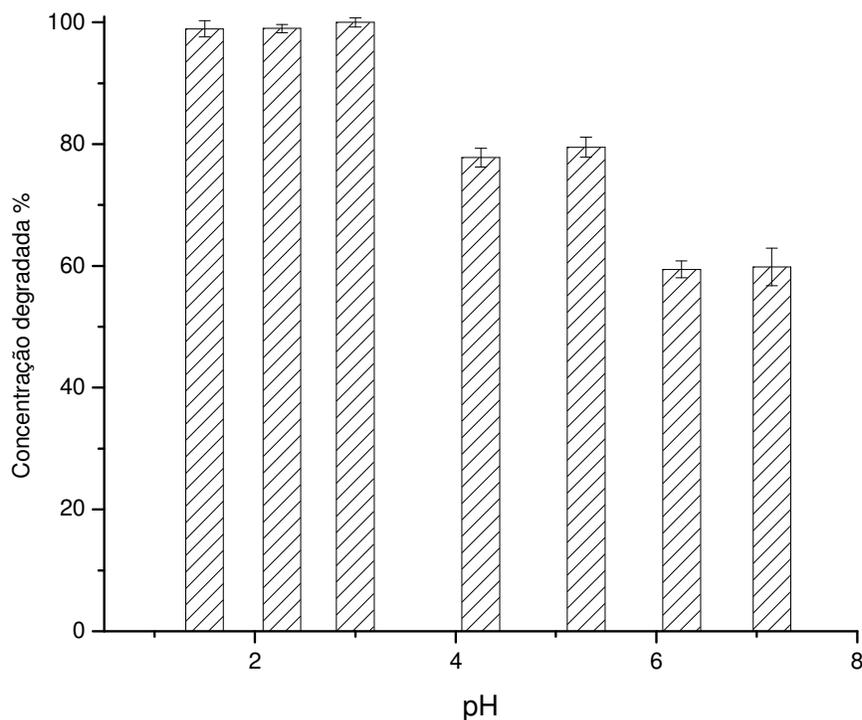


Figura 26. Fotodegradação do Índigo de carmina com Nb_2O_5 a diferentes valores médios de pH: 1,5; 2,3; 3,0; 4,2; 5,3; 6,3; 7,2.

4.5.5 Atividade catalítica em função da concentração de Nb_2O_5

De acordo com a Figura 27, assim como foi observado por Valtier e colaboradores que fizeram a fotodegradação do corante índigo de carmina com o semicondutor TiO_2 ,¹⁰ observa-se que também sem Nb_2O_5 não ocorre uma fotodegradação significativa de corante.¹⁰ Na medida em que se aumenta a concentração de semicondutor na solução, ocorre um aumento na atividade fotocatalítica, tendendo a uma estabilização na concentração 1,0 g/L. Tal fato pode ser explicado, pois uma maior quantidade de Nb_2O_5 favorece uma melhor

interação/adsorção com o corante que conseqüentemente permite uma melhor degradação. Porém, acima desta concentração, por excesso de óxido em solução, ocorre a precipitação do semicondutor.

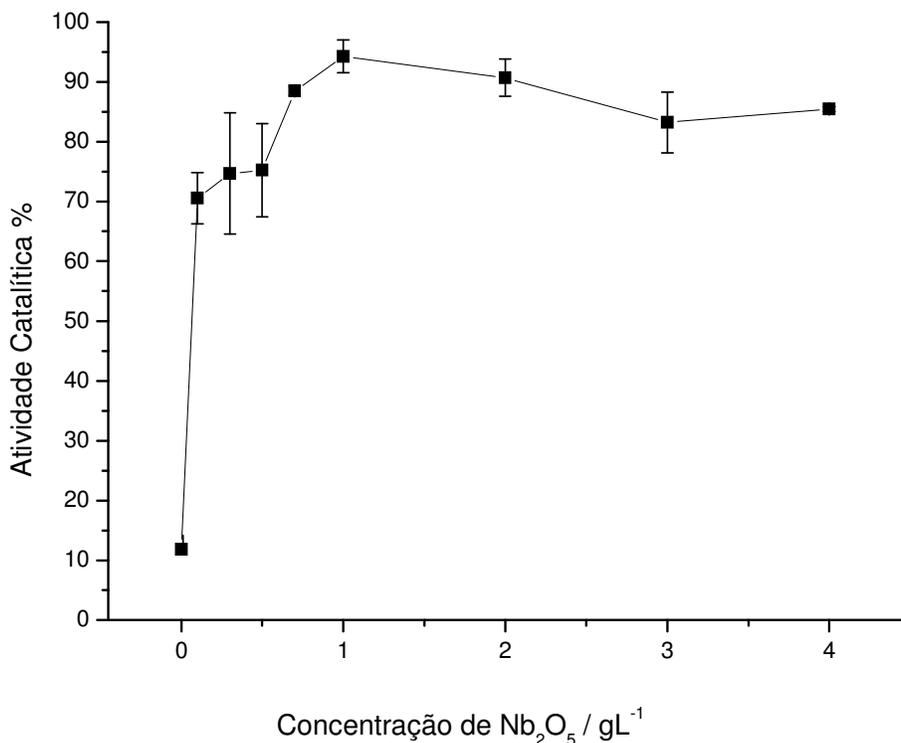


Figura 27. Atividade fotocatalítica percentual do Nb₂O₅ (■) em função da sua concentração.

4.5.6 Reciclagem

Aproveitando a facilidade de deposição do Nb₂O₅, foram realizados experimentos de reciclagem deste semicondutor. De acordo com a Figura 28 pode-se verificar que mesmo após os dez ciclos reacionais o catalisador manteve uma atividade fotocatalítica de 80% da atividade inicial, mostrando a sua eficiência para uma possível aplicação em processos de larga escala. Tal característica concorda com o sétimo princípio da Química Verde.

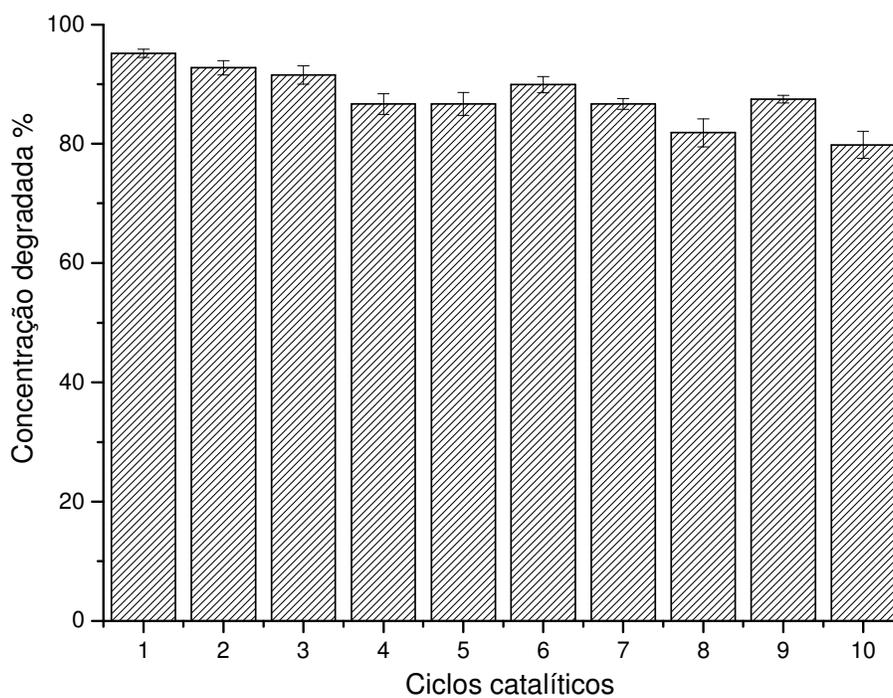


Figura 28. Rendimento catalítico do Nb_2O_5 em função da sua reutilização.

5. Conclusões

“As invenções são, sobretudo, o resultado de um trabalho teimoso, em que não deve haver lugar para o esmorecimento”

Alberto Santos Dumont

Todas as etapas referentes a caracterização e a aplicação do pentóxido de nióbio foram realizadas com sucesso.

A caracterização do catalisador por DRX, espectroscopia vibracional no FT-Raman e FTIR, MEV e área superficial comprovaram a amorficidade da estrutura, os tipos de ligações e as prováveis interações que o material apresenta, contribuindo assim para a melhor compreensão da sua reatividade.

O foto-reator desenvolvido no laboratório mostrou-se eficaz para estudos de fotodegradação de contaminantes.

Para a o processo de fotocatalise, o semiconductor mais eficiente é o TiO_2 , visto que em menor tempo, é capaz de gerar radicais $\bullet\text{OH}$ e degradar o corante, seguido pelo ZnO e Nb_2O_5 . Porém, este último, por possuir um menor raio hidrodinâmico, deposita com maior facilidade, possibilitando sua reutilização em diversos ciclos catalíticos, que neste trabalho, mesmo após 9 reutilizações, o semiconductor manteve a atividade de 80%, concordando com o sétimo princípio da Química Verde.

A atividade de fotodegradação do Nb_2O_5 monitorada pela força iônica aumentou até a concentração de 0,05 mol/L e acima deste valor começou a diminuir, devido ao efeito da concentração de sal na estabilidade coloidal do Nb_2O_5 .

O Nb_2O_5 apresentou maior atividade fotocatalítica quando estava na forma protonada, fato que pode ser facilmente explicado, uma vez que o corante índigo de carmina possui sítios básicos SO_3^- , que favorece uma maior interação entre o mesmo e a carga positiva da superfície do semiconductor.

No estudo referente à atividade catalítica em relação a sua concentração, foi observado que quando se aumenta a concentração de Nb_2O_5 na solução, ocorre um aumento na atividade fotocatalítica, até a concentração de 1 g/L que

favorece uma maior interação/adsorção com o corante e conseqüentemente permite uma maior degradação. Porém acima deste valor, por efeito do equilíbrio de solubilidade, ocorre precipitação do catalisador.

6. Referências Bibliográficas

1. Ministério do Meio Ambiente; *Plano Nacional de Recursos Hídricos – Documento de Introdução*; Centro de Informação, Documentação Ambiental e Editoração; Brasil, 2003
2. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>, acessada em junho de 2007.
3. Agência Nacional de Águas; *GEO Brasil – Recursos Hídricos*; Centro de Informação, Documentação Ambiental e Editoração; Brasil, 2007.
4. Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A.; *Introdução à Química Ambiental*; Bookman, Porto Alegre, 2004.
5. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V.; *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 71.
6. Pearce, C. I.; Lloyd, J. R.; Guthrie, J. T.; *Dyes and Pigments*, **2003**, *58*, 179.
7. Banat, I. M.; Nigam, P.; Singh, D.; Marchant, R.; *Biores. Technol.* **1996**, *58*, 217.
8. Thangamani, K. S.; Sathishkumar, M.; Sameena, Y.; Vennilamani, N.; Kadirvelu, K.; Pattabhi, S.; Yun, S. E.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 1265.
9. Gemeay, A. H.; Mansour, I. A.; El-Sharkawy, R. G.; Zaki, A. B.; *J. Mol. Catal. A.* **2003**, *193*, 109.
10. Vautier, M.; Guillard, C.; Herrmann, JM.; *J. Catal.* **2001**, *201*, 46.
11. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P.; *Biores. Technol.* **2001**, *77*, 247.
12. Gong, R.; Zhang, X.; Liu, H.; Sun, Y.; Liu, B.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 1319.
13. Daneshvar, N.; Ayazloo, M.; Khataee, A. R.; Pourhassan, M.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 1176.
14. Kumari, K.; Abraham, T. E.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 1704.
15. Khan, A. A.; Husain, Q.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 1012.
16. Gandra, N.; Frank, A. T.; Le Gendre, O.; Sawwan, N.; Aebisher, D.; Liebman, J. F.; Houk, K. N.; Greerb, A.; Gaoa, R.; *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10771.
17. Mittal, A.; Mittal, J.; Kurup, L.; *J. Hazard. Mater. B.* **2006**, *137*, 591.
18. Othman, I.; Mohamed, R. M.; Ibrahim, I.A.; Mohamed, M. M.; *Appl. Catal. A.* **2006**, *299*, 95.
19. Othman, I.; Mohamed, R. M.; Ibrahim F. M.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2007**, *189*, 80.

20. Prado, A. G. S.; Torres, J. D. T.; Faria, E. A.; Dias, S. C. L.; *J. Colloid. Interface Sci.* **2004**, *277*, 43.
21. Chou, K. S.; Tsai, J. C.; Lo, C. T.; *Biores. Technol.* **2001**, *78*, 217.
22. Prado, A. G. S.; Miranda, B. S.; Jacintho, G. V. M.; *Surf. Sci.* **2003**, *542*, 276.
23. Bolzon, L. B.; SouzaDe, J. R.; Prado, A. G. S.; *Rev. Bras. Ens. Quim.* **2006**, *1*, 25.
24. Lee, C.; Yoon, J.; Gunten, U. V.; *Wat. Res.* **2007**, *41*, 581.
25. Tiburtius E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A.; *J. Hazard. Mater. B.* **2005**, *126*, 86.
26. Carr, S. A.; Baird, R. B.; *Wat. Res.* **2000**, *34*, 4036.
27. Arslan-Alaton, I.; Dogruel, S.; *J. Hazard. Mater. B.* **2004**, *112*, 105.
28. Dutta K.; Mukhopadhyay, S.; Bhattacharjee, S.; Chaudhuri, B.; *J. Hazard. Mater. B.* **2004**, *84*, 57.
29. Fukushima, M; Tatsumi, K.; Nagao, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3683.
30. Torrades, F.; García-Montaña, J.; García-Hortal, J. A.; Xavier Domenech, X.; Peral, J.; *Solar Energy* **2004**, *77*, 573.
31. <http://portal.isiknowledge.com>, acessada em julho de 2007
32. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
33. Fox, M. A. F.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *83*, 341.
34. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno4.pdf>, acessada em junho de 2007.
35. Bahnemann, D.; *Solar Energy*, **2004**, *77*, 445.
36. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno5.pdf>, acessada em junho de 2007.
37. Kung, H. H.; Jarrett, H. S.; Sleight, A. W.; Ferretti, A.; *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 2463.
38. Pelizzetti, E.; Minero, C. *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 47.
39. Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3183.
40. Nowak, I.; Ziolek, M.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
41. <http://www.cbmm.com.br>, acessada em junho de 2007.
42. <http://www.uned.es>, acessada em junho de 2007.
43. http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_5/images/pdfs/057.pdf, acessada em junho de 2007.
44. Bayot, D.; Devillers, M.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2610.
45. Tanabe, K.; Okasaki, S.; *Appl. Catal.* **1995**, *133*, 191.
46. Tanabe, K.; *Catal. Today.* **2003**, *78*, 65.
47. Faria, E. A.; Prado, A. G. S.; *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 655.

48. Carniti, P; Gervasini, A; Biella, S; Auroux, A; *Catal. Today* **2006**, 118, 373.
49. Li, Y.; Yan S.; Qian, L.; Yang, W.; Xie, Z.; Chen Q.; Yue, B.; He, H.; *J. Catal.* **2006**, 241, 173.
50. Peters, T. A.; Benes, N. E.; Holmen, A.; Keurentjes, J. T. F.; *Appl. Catal. A.* **2006**, 297, 182.
51. Okuhara, T.; Kimura, M.; Kawai, T.; Xu, Z.; Nakato, T.; *Catal. Today.* **1998**, 45, 73.
52. Higashio, Y.; Nakayama, T.; *Catal. Today.* **1996**, 28, 127.
53. Paulis, M.; Martín, M.; Soria, D. B.; Díaz, A.; Odriozola, J. A.; Montes, M.; *Appl. Catal.* **1999**.
54. Yamashita, K.; Hirano, M.; Okumura, K.; Niwa, M.; *Catal. Today*, **2006**, 118, 385.
55. de Paiva, J. B.; Monteiro, W. R.; Zacharias, M. A.; Rodrigues, J. A. J.; Cortez, G. G.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2006**, 23, 517
56. Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Catal* **2007**, 247, 68.
57. Noronha, F. B; Aranda, D. A. G.; Ordine, A. P.; Schmal, M.; *Catal. Today* **2000**, 57, 275.
58. Kominami, H.; Oki, K.; Kohno, M.; Onoue, S.; Kera, Y.; Ohtani, B.; *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 604.
59. Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; SouzaDe, J. R.; Torres, J. D.; *J. Mol. Catal. A.* **2005**, 237, 115.
60. Campos, A.F.C.; Tourinho, F.A.; Silva, G.J.; Lara, M.C.F.L.; Depeyrot, J. *Eur. Phys. J. E.* **2001**, 6, 29.
61. Kallay, N.; Madic, T.; Kucej, K.; Preocanin, T. *Colloids Surf. A.* **2003**, 230, 3.
62. Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller; E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
63. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.S.; Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.
64. Sing, K.; *Colloid. Surf. A.* **2001**, 187–188, 3.
65. Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 808.
66. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, 1990.
67. Morrison, S. R.; *The Chemical Physics of Surfaces*, 2nd ed., Plenum Press: New York, 1990.
68. Figueiredo, J. L.; Ribeiro F. R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbekian: Lisboa, 1988.
69. Burcham, L. J.; Datka, J.; Wachs, I. E.; *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 6015.
70. Ristic, M.; Popovic, S.; Music, S.; *Mater. Letters* **2004**, 58, 2658.
71. Jehng, J.M.; Wachs, I.E.; *Chem. Mater.* **1991**, 3, 100.
72. Rudzinski, W.; Charnas, R.; Piasecki, W. *Langmuir* **1999**, 15, 8553.
73. Kosmulski, M. *Colloids Surf. A* **1995**, 95, 81.

74. Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 9.
75. Rudzinski, W.; Piasecki, W.; Panas, G.; Charmas, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 226, 353.
76. Kasprzyk-Hordern, B.; *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2004**, 110, 19.
77. Denaro, A. R.; *Fundamentos de Eletroquímica*, Edusp: São Paulo, 1974.
78. Kallay, N.; Preocanin, T.; Zalac, S.; Lewandowski, H.; Narres, H. D.; *J. Colloid Inter. Sci.* **1999**, 211, 401.
79. Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2004**, 162, 317.
80. Albertsson, P.-A. *Partition of cell particles and macromolecules*. 3rd ed. John Wiley & Sons: New York, 1985
81. Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic Chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*; John Wiley & Sons; The United States of America, 1981.