

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE Nb₂O₅ PARA DEGRADAÇÃO DE
PESTICIDA”**

Luiz Ferreira Neves Junior*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientadora: Dra. Elaine Cristina Paris

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

N515aa Neves Junior, Luiz Ferreira.
Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb_2O_5 para degradação de pesticida / Luiz Ferreira Neves Junior. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
86 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Fotocatálise. 2. Pentóxido de nióbio. 3. Nanopartículas.
4. Pesticidas. 5. Processos oxidativos avançados. I. Título.

CDD: 541.395 (20ª)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luiz Ferreira Neves Junior, realizada em 10/12/2014:

Profa. Dr. Elaine Cristina Paris
Embrapa

Prof. Dr. Waldir Avanci Junior
UFSCar

Profa. Dr. Sonia Maria Zanetti
UNESP

Dedicatória

Dedico este trabalho:
Aos meus pais Sueli e Luiz,
a minha namorada Camila
e aos meus amigos.

“Os obstáculos são aquelas coisas terríveis
que você vê quando desvia os olhos dos seus
objetivos”

Henry Ford

Agradecimentos

A Dra. Elaine Cristina Paris, pela orientação, ensinamentos, confiança, paciência, amizade e todo incentivo dado desde 2011.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide, pelo conhecimento, pelas filosofias de vida, pela racionalidade, pela humanidade, pela atenção e por ser um grande educador.

Ao Prof. Dr. Caio Márcio Paranhos da Silva e ao Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem pelas maravilhosas sugestões, pelas críticas construtivas e pelos elogios.

À Embrapa Instrumentação por toda estrutura fornecida para a realização deste trabalho, e ao Corpo de Suporte à Pesquisa, em especial Adriana Thomazi e Viviane Farias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), pela oportunidade de cursar o mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC).

A todos os componentes do grupo de pesquisa: Camila Sciena, Érico dos Reis, Henrique Musetti, Lilian Cruz, Rafaela Silveira pelas ajudas durante todo o período de mestrado.

A Dra. Luiza Mercante pela disposição em ajudar, pelos ensinamentos e pela colaboração com o trabalho.

Aos meus pais Luiz e Sueli por todo amor, apoio e confiança.

A minha “Flor” por toda força, amor, companheirismo, carinho e apoio.

A minha grande amiga e “irmãzinha” Renata Sala por toda ajuda, apoio, carinho, pela atenção e disponibilidade em me ajudar.

Ao amigo “Grissa” pelas ajudas durante a pesquisa, pelas cervejas e churrascos.

Aos companheiros das Repúblicas Filhos da Maria e Tomorrowland pelo conhecimento, pelas risadas, pelos churrascos e pelos momentos de descontração.

Aos companheiros de graduação que se tornaram amigos nos anos de mestrado: Ivo Pinatti e Lucas Mendonça.

A Vanessa Priscila por me introduzir no meio acadêmico e na Embrapa, e por ser uma boa amiga.

Lista de Abreviaturas

AC	Ácido Cítrico
ATZ	Atrazina
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CEE	Comunidade Econômica Europeia
DEA	Desetilatrazina
DEDIA	Desetildesisopropilatrazina
DEHA	Desetilhidroxiatrazina
DIA	Desisopropilatrazina
DIHA	Desisopropilhidroxiatrazina
DRS	Espectroscopia Reflectância Difusa na Região do UV-Vís
DRX	Difração de Raios X
EA	Energia necessária para a remoção de elétrons da BV
ED	Energia necessária para a transição eletrônica para BC
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
E_g	Energia de <i>Band Gap</i>
EG	Etilenoglicol
EU	União Europeia
FEG	<i>Field Emission Gun</i> – Fonte de Emissão de Campo
FTIR	Espectroscopia na região Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximun</i> - Largura à Meia Altura
HA	Hidroxiatrazina
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	<i>Joint Committee of Power Diffraction Standards</i>
MD	Método de Decomposição
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MH	Método Hidrotérmico
MPP	Método dos Precursores Poliméricos
NP	Nanopartícula
OAN	Complexo Oxalato Amoniacal de Nióbio

POA	Processo Oxidativo Avançado
ppb	Parte por Bilhão
Reutil.	Reutilizado
T_c	Temperatura de cristalização
UV	Ultravioleta
V_{miner}	Volume do Mineralizador

Lista de Tabelas

TABELA 4.1 - Valores calculados do tamanho de cristalito para amostras sintetizadas pelo MPP.....	34
TABELA 4.2 - Valores calculados do tamanho de cristalito para amostras sintetizadas pelo MD.	34
TABELA 4.3 - Resumo das principais frequências de absorção na região do infravermelho dos grupos identificados no material. ^{60,69-75}	40
TABELA 4.4 – Valores de <i>Band Gaps</i> medidos nas FIGURAS 4.19 a 4.24.....	50
TABELA 4.5 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando OAN como precursor de Nb e temperatura de cristalização igual a 700°C, variando a proporção molar de AC:Nb.	52
TABELA 4.6 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando OAN como precursor de Nb, proporção molar de 3AC:Nb e variando a temperatura de cristalização.	53
TABELA 4.7 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando NbCl ₅ como precursor de Nb, proporção molar de 3AC:Nb, temperatura de cristalização 700°C e variando o solvente.	54
TABELA 4.8 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MD, utilizando OAN como precursor de Nb, variando a temperatura de cristalização.	57
TABELA 4.9 - Valores de Potencial Zeta obtidos para amostras obtidas pelo MPP.	62
TABELA 4.10 - Valores de Potencial Zeta obtidos para amostras obtidas pelo MD.	62
TABELA 4.11 - Valores de Potencial Zeta obtidos para amostras obtidas pelo MH.	62
TABELA 4.12 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando Nb ₂ O ₅ sintetizado pelo MPP.....	67
TABELA 4.13 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando Nb ₂ O ₅ sintetizado pelo MD.	68
TABELA 4.14 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando espécies contendo Nióbio sintetizadas pelo MH.	68
TABELA 4.15 - Tabela de potencial zeta das amostras de Nb ₂ O ₅ contendo partículas magnéticas.....	76
TABELA 4.16 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando Nb ₂ O ₅ contendo partículas magnéticas.	77

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Molécula de Atrazina.	3
FIGURA 1.2 - Possíveis rotas de degradação da atrazina. Fonte: PEREIRA et al. ⁷ ..	4
FIGURA 1.3 - Mecanismo fotocatalítico para um semiconductor. (1) Formação das cargas, elétron (e^-) e buraco (h^+) pela absorção de um fóton $h\nu$; (2) Recombinação das cargas; (3) Processo de redução através da transferência dos elétrons da BC para os aceptores de elétrons adsorvidos à superfície do semiconductor (geralmente O_2); (4) Formação dos radicais hidroxila ($\bullet OH$) através da transferência de elétrons advindos de grupos hidroxilas adsorvidos para buracos na BV; (5) Ataques dos radicais hidroxilas às moléculas orgânicas. Fonte: MOURÃO, 2009 citado por MENDONÇA et al. ¹²	5
FIGURA 1.4 - Esquema estrutural do pentóxido de nióbio (a) TT (b) T (c) H. Nb (azul) e O (vermelho). Fonte ZHAO <i>ibid.</i> ¹⁷	9
FIGURA 1.5 - Temperaturas de transições de fases para as fases cristalinas mais importantes do Nb_2O_5 . Fonte: AEGERTER <i>ibid.</i> ¹⁶	9
FIGURA 1.6 - Estrutura espinélio para $CoFe_2O_4$. Fonte: LEONEL <i>ibid.</i> ³⁵	11
FIGURA 3.1 - Esquema das reações do Método dos Precursores Poliméricos. Fonte: LISBOA-FILHO et al. ⁵²	14
FIGURA 3.2 - Fluxograma do MPP utilizando OAN como precursor de Nb. Variando a proporção de AC:Nb ou a temperatura de cristalização.	15
FIGURA 3.3 - Fluxograma da síntese utilizando MPP e $NbCl_5$ como precursor.	16
FIGURA 3.4 - Esquema (esquerda) e foto (direita) do reator utilizado nas reações hidrotérmicas. Fonte: MOURÃO <i>ibid.</i> ⁴⁹	17
FIGURA 3.5 - Fluxograma dos processos sintéticos realizados pelo MH.	17
FIGURA 3.6 - Fluxograma descritivo do Método de Decomposição.	18
FIGURA 3.7 - Fluxograma da síntese de $CoFe_2O_4$	19
FIGURA 3.8 - Fluxograma da síntese de $MgFe_2O_4$	19
FIGURA 3.9 - Fluxograma da síntese do Nb_2O_5 para a impregnação das NPs magnéticas.	20
FIGURA 3.10 - Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh. ⁵⁹	22
FIGURA 3.11 – Fotografias do fotorreator aberto (esquerda) e fechado (direita).	26

FIGURA 4.1 - Difractogramas das amostras sintetizadas utilizando o MPP, cristalizadas a 700°C/3 horas, e variando a proporção molar de AC:Nb, entre 6:1, 3:1 e 1,5:1.	28
FIGURA 4.2 - Difractogramas das amostras sintetizadas utilizando o MPP e variando a temperatura de cristalização	29
FIGURA 4.3 - Difractogramas das amostras sintetizadas utilizando o MPP, empregando NbCl ₅ como precursor de Nb ⁵⁺ , em diferentes e solventes.....	30
FIGURA 4.4 - Difractograma das amostras sintetizadas pelo método de decomposição, do precursor o Complexo OAN e do produto do tratamento térmico.	31
FIGURA 4.5 - Difractogramas das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico a 200°C por 12 h variando o volume de NH ₄ OH.	32
FIGURA 4.6 - Difractogramas das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico a 200°C utilizando 10 mL de NH ₄ OH variando o tempo de reação.	33
FIGURA 4.7 - Espectros Raman das amostras sintetizadas utilizando o MPP e variando a proporção molar entre AC:Nb.....	35
FIGURA 4.8 - Espectros Raman das amostras sintetizadas utilizando o MPP e variando a temperatura de cristalização.....	36
FIGURA 4.9 - Espectros Raman de amostras sintetizadas pelo MPP NbCl ₅ variando o solvente.....	36
FIGURA 4.10 - Espectro Raman das amostras obtidas por MD a diferentes temperaturas de cristalização no principal (a). Espectro Raman do OAN no <i>inset</i> (b).	38
FIGURA 4.11 - Espectro Raman das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico por 12 horas, variando o volume do mineralizador.	39
FIGURA 4.12 - Espectro Raman das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico utilizando 10 mL de NH ₄ OH em diferentes tempos de reação.	39
FIGURA 4.13 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MPP, cristalizadas a 700°C por 3 horas e variando a proporção molar de AC:Nb.	41
FIGURA 4.14 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MPP, na proporção molar de 3 mols de AC para 1 mol de Nb, variando a temperatura de cristalização.	42
FIGURA 4.15 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MPP a partir do NbCl ₅ , utilizando a proporção molar 3:1 (AC:Nb), cristalizadas a 700°C por 3 horas variando o solvente.	43

FIGURA 4.16 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MD variando a temperatura de cristalização.	44
FIGURA 4.17 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MH variando o volume de mineralizador.	45
FIGURA 4.18 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MH variando o tempo de reação.	45
FIGURA 4.19 - Obtenção do valor do <i>band gap</i> por intermédio do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ empregando-se $h\nu$ (T_{auc}) de DRS, das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando OAN como precursor, T_c igual a 700°C e variando a proporção de AC:Nb.....	46
FIGURA 4.20 - Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (T_{auc}) de DRS para amostras sintetizadas pelo MPP e OAN, utilizando a proporção de 3 mols de AC:Nb e variando a T_c	47
FIGURA 4.21 - Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (T_{auc}) de DRS para amostras sintetizadas pelo MPP e NbCl_5 , utilizando 3 mols de AC:Nb, T_c igual a 700°C e variando o solvente.	47
FIGURA 4.22 Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (T_{auc}) de DRS para amostras sintetizadas pelo MD e OAN, variando a temperatura de cristalização.	48
FIGURA 4.23 - Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (T_{auc}) de DRS para amostras sintetizadas pelo MH e OAN, variando o volume de mineralizador.	49
Figura 4.24: Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (T_{auc}) de DRS para amostras sintetizadas pelo MH e OAN, variando o tempo de reação e valores dos respectivos Band Gaps.	49
FIGURA 4.25 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando diferentes proporções de AC:Nb em mol, OAN como precursor de Nb e cristalizadas a 700°C por 3 horas.	51
FIGURA 4.26 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando 3 mols de AC e 1 mol de Nb, OAN como precursor de Nb e cristalizadas a diferentes temperaturas por 3 horas.....	53
FIGURA 4.27 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando 3 mols de AC e 1 mol de Nb, NbCl_5 como precursor de Nb e cristalizadas a 700°C por 3 horas, variando o solvente.....	54
FIGURA 4.28 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MD a diferentes tratamentos térmicos.....	56
FIGURA 4.29 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MH por 12 horas, utilizando diferentes volumes do mineralizador NH_4OH	58

FIGURA 4.30 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MH utilizando 10 mL de mineralizador, e diferentes tempos reacionais.	58
FIGURA 4.31 - Imagens de MET da amostra sintetizada pelo MD e cristalizada a 400°C obtidas por: Campo claro(a); Difração de elétrons (b).....	59
FIGURA 4.32 - Imagens de MET da amostra sintetizada pelo MD e cristalizada a 500°C obtidas por: Campo claro(a); Difração de elétrons (b).....	60
FIGURA 4.33 - Imagens obtidas por MET para a amostra sintetizada pelo MH, por 12 horas utilizando: 20 mL (a), e 10 mL (b) de NH ₄ OH. Imagem de padrão de difração de elétrons para amostra de 10 mL (c).	61
FIGURA 4.34 - Espectro UV-vísivel da fotodegradação de atrazina utilizando Nb ₂ O ₅	64
FIGURA 4.35 - Curva da degradação fotocatalítica de Atrazina, concentração do agrotóxico em função do tempo de exposição sob radiação UV, utilizando catalisadores sintetizados pelo MPP. a) OAN como precursor nos superiores e T _c =700°C, variando a proporção molar entre AC:Nb; b) NbCl ₅ , T _c =700°C, proporção molar de 3AC:1Nb, e variando o solvente.	65
FIGURA 4.36 - Curva da degradação fotocatalítica de Atrazina utilizando catalisadores sintetizados pelo MD, variando a temperatura de cristalização. Concentração do agrotóxico em função do tempo de exposição sob radiação UV...	66
FIGURA 4.37 - Curva da degradação fotocatalítica de Atrazina utilizando catalisadores sintetizados pelo MH por 12 h a 200°C, variando o volume do mineralizador NH ₄ OH. Concentração do agrotóxico em função do tempo de exposição sob radiação UV.....	66
FIGURA 4.38 - Difratoograma de raios X da ferrita de cobalto e do Nb ₂ O ₅ isolados e após o processo de impregnação.	69
FIGURA 4.39 - Difratoogramas de raios X da ferrita de magnésio e do Nb ₂ O ₅ isolados e após o processo de impregnação.	70
FIGURA 4.40 - Imagem de MEV da amostra contendo CoFe ₂ O ₄ e Nb ₂ O ₅ obtida na microanálise de EDS.....	70
FIGURA 4.41 - Distribuição átomos de nióbio (a), ferro (b), cobalto (c) e oxigênio (d) na microanálise de EDS.....	71
FIGURA 4.42 - Microanálise de EDS da CoFe ₂ O ₄	72
FIGURA 4.43 - Imagem de MEV da amostra contendo MgFe ₂ O ₄ e Nb ₂ O ₅ obtida na microanálise de EDS. \z	72

FIGURA 4.44 - Distribuição dos átomos de nióbio (a), ferro (b), magnésio (c) e oxigênio (d) na microanálise de EDS.	73
FIGURA 4.45 - Microanálise de EDS da amostra contendo $MgFe_2O_4$ e Nb_2O_5	74
FIGURA 4.46 - Amostras de Nb_2O_5 contendo NPs magnéticas, como $CoFe_2O_4$ (esquerda) e $MgFe_2O_4$ (direita).	75
FIGURA 4.47 – Fotografia apresentando a propriedade magnética da amostra de Nb_2O_5 impregnada com $CoFe_2O_4$	75
FIGURA 4.48 - Teste de fotodegradação da Atrazina utilizando amostras contendo Ferritas Magnéticas e Nb_2O_5 , e este isolado.	76
FIGURA 4.49 - Teste de fotodegradação da Atrazina reutilizando amostras contendo Ferritas Magnéticas e Nb_2O_5	77

Resumo

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE Nb_2O_5 PARA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDA. Desde 2010 o Brasil ocupa o posto de maior consumidor de agrotóxicos do mundo, sendo que 99% ou mais dos pesticidas pulverizados podem se espalhar pelo meio ambiente, fazendo com que grande parte atinja o solo e, conseqüentemente, a água. Uma medida para tentar remediar esta contaminação é o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos consistem na formação de espécies altamente oxidantes que buscam mineralizar as moléculas orgânicas. Essas espécies podem ser geradas a partir de reações de fotoativação de um semicondutor usando radiação ultravioleta UV. Um semicondutor candidato a essa aplicação, e pouco explorado na área de fotocatalise, é o Nb_2O_5 , que além de apresentar propriedades químicas e físicas notáveis, o precursor nióbio é altamente disponível no Brasil e apresenta baixo custo. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar uma possibilidade de empregar e agregar valor a um material abundante no Brasil, o nióbio, buscando contribuir com a resolução de um problema ambiental e de saúde coletiva, a contaminação da água por agrotóxicos. Desta maneira, procurou-se traçar paralelos entre as características estruturais, morfológicas, superficiais do Nb_2O_5 sintetizado e a sua atividade fotocatalítica frente a agrotóxicos. O Nb_2O_5 foi sintetizado por três métodos distintos, dos Precursores Poliméricos, Decomposição e Hidrotérmico. Em cada um deles, buscou-se a otimização do processo variando-se diversos parâmetros na metodologia empregada. Para a caracterização dos materiais sintetizados foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG); espectroscopias Raman, Infravermelho e Reflectância Difusa; e Potencial Zeta. O processo de fotodegradação sob radiação UVC (254 nm) foi monitorado utilizando-se espectroscopia na região UV- visível e sua eficiência foi avaliada realizando seu estudo cinético. Verificou-se que, em geral, o método que produziu os fotocatalisadores mais eficientes foi o dos Precursores Poliméricos. Deste modo, este método foi empregado para a impregnação do Nb_2O_5 sobre nanopartículas magnéticas de ferritas de magnésio e cobalto, previamente sintetizadas, a fim de realizar a remoção do fotocatalisador do meio e possibilitar a reutilização do material. Nos resultados obtidos observou-se que as nanopartículas magnéticas não influenciaram na resposta fotocatalítica e que podem proporcionar a remoção e reutilização do fotocatalisador do meio de análise.

Abstract

EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Nb_2O_5 NANOPARTICLES FOR PESTICIDE DEGRADATION. From 2010, Brazil ranks as the largest consumer of pesticides in the world, being 99% or more of sprayed pesticides can disseminate to the environment, and consequently reaching the ground and water. A possibility attempt to remedy this contamination is the use of Advanced Oxidation Processes (AOP). These processes consist in formation of highly oxidizing species in a way to mineralize organic molecules. The species can be generated from photoactivation reactions using a semiconductor under ultraviolet-visible radiation. A promising and underexplored semiconductor in catalysis is Nb_2O_5 which presents notable chemical and physical properties also, niobium is highly available in Brazil and present low cost. This work aimed to evaluate the use of an abundant material in Brazil, niobium, in order to contribute to the resolution of an environmental problem and public health, the water contamination by pesticides. In this way, it tried to draw parallels between the structural, morphological and surface characteristics of the synthesized Nb_2O_5 , and its photocatalytic activity against pesticides. Nb_2O_5 was synthesized by three different methods, Polymeric Precursors, Hydrothermic and Decomposition. The process was optimized for each method varying different parameters in the employed methodology. The techniques X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun (SEM-FEG), Zeta Potential, Infrared, Diffuse Reflectance and Raman spectroscopies; were used to characterize the synthesized materials. The photodegradation process under UVC radiation (254 nm) was monitored using UV-spectroscopy in the UV-visible region and its efficiency was evaluated by means of kinetic study. In general, it was found that the polymeric precursors method produces the most efficient Nb_2O_5 photocatalyst. Thus, this method was used for impregnating the previously synthesized magnetic nanoparticles (magnesium and cobalt ferrites) with Nb_2O_5 , in order to remove the photocatalyst from water and enable to reuse this material. From the obtained results it was observed that the magnetic nanoparticles do not influence the photocatalytic response and may provide the removal and reuse of the photocatalyst.

Sumário

1 -	Introdução	1
1.1 -	Atrazina.....	2
1.2 -	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	4
1.3 -	Nióbio.....	6
1.4 -	Pentóxido de Nióbio - Nb ₂ O ₅	7
1.5 -	Nanopartículas magnéticas.....	10
2 -	Objetivos	12
2.1 -	Objetivo Geral	12
2.2 -	Objetivos Específicos.....	12
3 -	Materiais e métodos	13
3.1 -	Síntese de nanopartículas de Nb ₂ O ₅	13
3.1.1 -	Método dos Precursores Poliméricos – MPP	13
3.1.2 -	Método Hidrotérmico	16
3.1.3 -	Método de Decomposição	17
3.2 -	Síntese de Nanopartículas Magnéticas	18
3.2.1 -	Síntese de Ferrita de Cobalto (CoFe ₂ O ₄)	18
3.2.2 -	Síntese de Ferrita de Magnésio (MgFe ₂ O ₄).....	19
3.3 -	Impregnação das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ sobre as nanopartículas magnéticas.....	20
3.4 -	Métodos de Caracterização	20
3.4.1 -	Difração de Raios X (DRX).....	21
3.4.2 -	Espectroscopia Raman.....	22
3.4.3 -	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	23
3.4.4 -	Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta (DRS).....	23
3.4.5 -	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	24

3.4.6 - Potencial Zeta.....	24
3.5 - Ensaio Fotocatalítico	25
4 - Resultados e Discussões	27
4.1 - Caracterizações: Composição de fases e morfologia	27
4.2 - Ensaio fotocatalítico	62
4.3 - Caracterização, impregnação, utilização e reutilização do fotocatalisador empregando NPs magnéticas.....	69
5 - Conclusões.....	79
6 - Sugestões para Futuros Trabalhos	81
7 - Referências Bibliográficas	82

1 - Introdução

A partir da década de 50, iniciou-se a chamada Revolução Verde, que consiste na drástica evolução do processo tradicional de cultivo agrícola, com a inserção de novas tecnologias, e visando a ampliação da produção extensiva agrícola, mais especificamente as *commodities*. As tecnologias empregadas nesse processo envolvem na maioria dos casos, o uso de agrotóxicos, com a finalidade de controlar doenças e aumentar a produtividade.

Em 1962, Rachel Carson publicou seu livro, *Primavera Silenciosa*, um alerta agudo e profundo mostrando a complexidade e a delicadeza das interrelações ecológicas feridas pelos agrotóxicos, levantando fortes indagações sobre os impactos da acelerada expansão dos sistemas ¹, tornando explícito o problema da contaminação ambiental por essas substâncias.²

De acordo com LAGALY et al.³, pesticidas e fertilizantes químicos são considerados uma das maiores fontes de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento. Isto ocorre devido à aplicação de doses elevadas, e/ou desnecessárias, além do cultivo em locais próximos a mananciais ou em áreas de recarga de lençóis freáticos. De acordo com COSTA, citado por BETIOLO et al.⁴, quando esses agentes químicos estão presentes na água, podem contaminar as comunidades que dela se beneficiam através da pesca, na lavagem de utensílios domésticos e até mesmo na utilização para o cozimento de alimentos.

De acordo com CARNEIRO *ibid.* ²:

Observa-se que os impactos de maior relevância, relacionados à saúde e ao ambiente, vão além das poluições e das intoxicações agudas e crônicas. Ao analisar-se a cadeia produtiva do agronegócio toda a insustentabilidade ambiental cria uma série de novas situações de vulnerabilidades ocupacionais, sanitárias ambientais e sociais que induzem eventos nocivos que se externalizam em trabalho degradante, acidentes de trabalho, cânceres, malformações, mutilados, sequelados e ainda, contaminação com agrotóxicos e fertilizantes químicos das águas, ar, chuva e solo em todos os espaços ou setores da cadeia produtiva do agronegócio.

No Brasil o termo agrotóxico é utilizado no lugar do defensivo agrícola. Isto é considerado mais do que uma mudança terminológica, evidenciando a toxicidade dessa classe de substâncias.⁵ Estas estão classificadas e rotuladas de

toxicidade de I a IV (extremamente tóxico, altamente tóxico, medianamente tóxico e pouco tóxico) para o ser humano e ambiente.

O modelo brasileiro do agronegócio alia o abuso de agrotóxicos a deficientes comunicações sociais (rótulos, orientações e receituários) com as dificuldades de percepção de perigo por trabalhadores e população.² Isto mostra a necessidade de conscientizar, treinar e especializar quem utiliza essa classe de produtos químicos.

O consumo de agrotóxicos no Brasil em 1964 foi de 16 mil toneladas enquanto que em 1998 foi de 128 mil toneladas, já a área ocupada com lavouras no Brasil foi de 28 milhões de hectares em 1960 e de aproximadamente 50 milhões de hectares em 1998. Portanto, a área com culturas agrícolas aumentou 78%, enquanto o aumento no consumo de pesticidas foi de 700% nesse período, de acordo com SPADOTTO (2004), citado por PEREIRA *ibid.*⁵.

Em 2010, o Brasil tornou-se o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, com uma fatia de 19% do mercado mundial.² Essa quantidade exagerada de agrotóxicos pode ser explicada pela forma de aplicação do produto no campo. Como as “pragas” se reproduzem junto às lavouras, tornando impossível separá-las ou individualizá-las, aplica-se o biocida em todo o conjunto lavoura-praga. Nesse processo efetuam-se várias pulverizações de agrotóxicos, sendo que algumas névoas atingem o objeto, outras as plantas e o solo e várias evaporam ou são levadas pelo vento ou chuva, para outros locais. Apenas 1% de todo material aplicado atinge o alvo, o que significa que 99% da aplicação tem potencial de atingir o solo e as águas.

Os herbicidas são uma classe de agrotóxicos que necessita de atenção especial, já que a maioria apresenta baixa adsorção em solos e altos potenciais de lixiviação, podendo ser potenciais contaminantes de águas.

1.1 - Atrazina

A Atrazina (2-Cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triaziana) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, por poder ser utilizado como pré e pós-emergente de algumas ervas daninhas que atacam principalmente cana-de-açúcar e milho. A molécula de atrazina é mostrada na FIGURA 1.1, apresenta massa molecular de 215,68 g mol⁻¹. É um herbicida pertencente à família das s-triazinas, um anel aromático hexagonal constituído por três átomos de carbono e três de nitrogênio em posições alternadas. A atrazina é classificada mais especificamente

como uma clorotriazina, na qual o substituinte da posição 2 do anel é um cloro. A atrazina atua inibindo a substância responsável pelo processo de transferência de elétrons na fotossíntese II, fazendo com que tais plantas sofram clorose. Além de atacar as plantas sensíveis, é um desregulador hormonal e um agente carcinogênico.

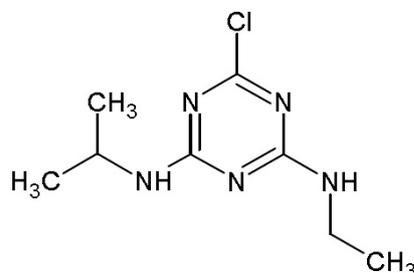


FIGURA 1.1 - Molécula de Atrazina.

Como característico de herbicidas, a atrazina apresenta alto potencial de lixiviação e moderada solubilidade, cerca de 30 mg L^{-1} . Segundo LUDOVICE et al.⁶, ela foi detectada em altas concentrações tanto em águas superficiais quanto subterrâneas. A Comunidade Econômica Europeia (CEE), atual União Europeia (EU), emitiu uma recomendação aos seus estados membros sobre os parâmetros referentes à qualidade da água para o consumo humano, fixando a concentração máxima permitida para herbicidas s-triazinas em 0,1 ppb. Contaminações de águas subterrâneas excedendo estes valores foram reportadas recentemente em alguns países da UE e nos EUA.

Em relação à atrazina, atual legislação brasileira de potabilidade de água, Portaria MS nº 518 de 2004 e Resolução nº 357 de 2005, considera a água potável quando apresentar uma concentração inferior a $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ desse herbicida.

A atrazina, além de apresentar alta toxicidade aos seres vivos, é uma substância de difícil biodegradação e sofre apenas uma lenta reação de hidrólise. Soma-se a isto, o fato de alguns subprodutos de sua degradação serem tão tóxicos quanto a molécula inicial. A FIGURA 1.2 mostra possíveis rotas de degradação da atrazina, passando por alguns subprodutos. Dessa maneira, verifica-se uma necessidade urgente da descontaminação das águas.

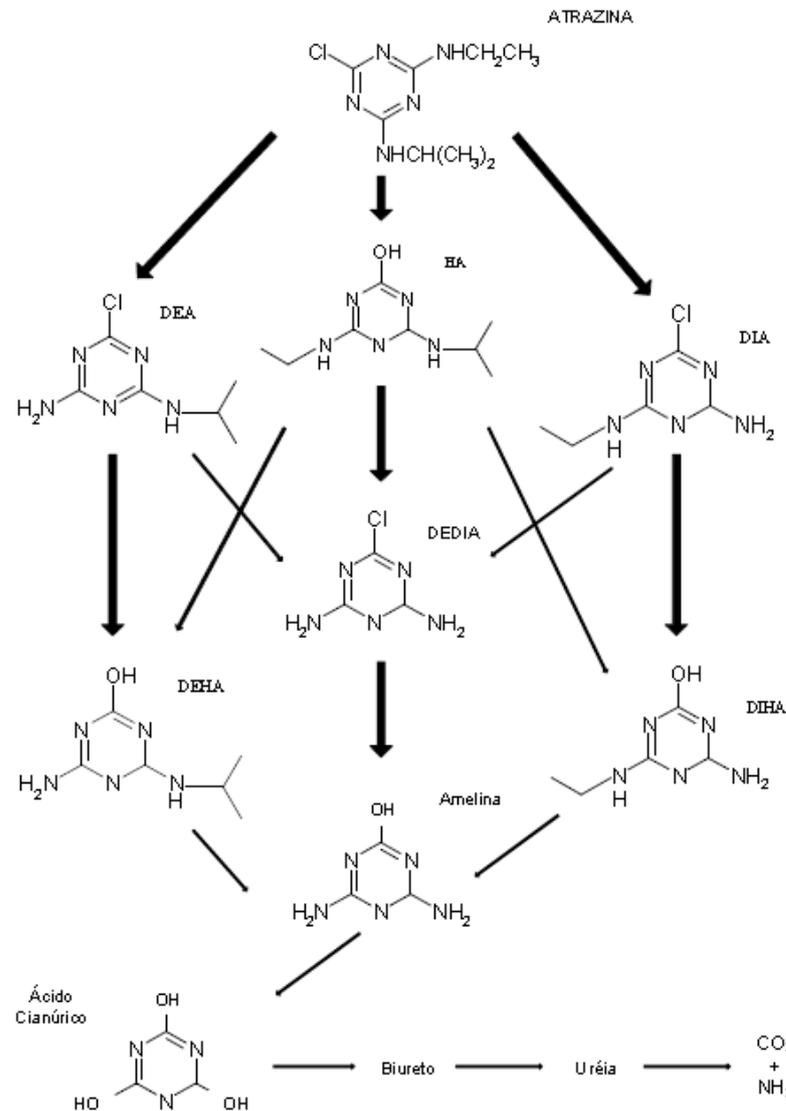


FIGURA 1.2 - Possíveis rotas de degradação da atrazina. Fonte: PEREIRA et al. ⁷

Considerando que este tipo de substância apresenta elevada toxicidade, e que os processos convencionais são em geral lentos e ineficientes, ⁸ degradar este tipo de poluente é mais interessante do que simplesmente transferi-lo para outro meio. Uma alternativa e uma forma de remediação desse problema é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados, que buscam mineralizar, ou seja, transformar substâncias tóxicas em atóxicas.

1.2 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados aparecem como uma boa alternativa para o tratamento desses resíduos resistentes, pois além de serem processos limpos, são não seletivos, ou seja, podem degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros. Os POAs apresentam como principal

característica a mineralização da maioria dos compostos orgânicos, ou seja, degradam moléculas a água, dióxido de carbono e outras substâncias atóxicas. O processo consiste na formação de espécies transitórias oxidantes, como por exemplo, os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Esses radicais tem potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o flúor, que é de 3,03 V, segundo DOMÈNECH (2001) citado por TEIXEIRA et al.⁹. Processos que contam com a presença de catalisadores sólidos, uma fase diferente, são chamados de heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Eles podem ser usados para destruir compostos orgânicos em fase aquosa¹⁰.

Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), semicondutores (TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5) e radiação ultravioleta (UV)¹¹ como mostrado na FIGURA 1.3.

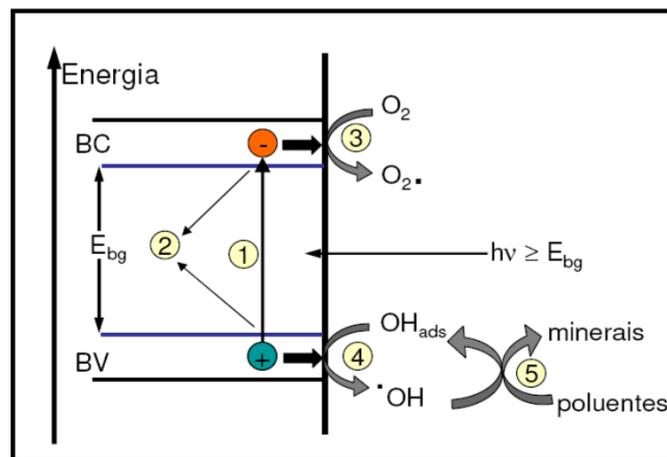


FIGURA 1.3 - Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor. (1) Formação das cargas, elétron (e^-) e buraco (h^+) pela absorção de um fóton $h\nu$; (2) Recombinação das cargas; (3) Processo de redução através da transferência dos elétrons da BC para os aceptores de elétrons adsorvidos à superfície do semicondutor (geralmente O_2); (4) Formação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) através da transferência de elétrons advindos de grupos hidroxilas adsorvidos para buracos na BV; (5) Ataques dos radicais hidroxilas às moléculas orgânicas. Fonte: MOURÃO, 2009 citado por MENDONÇA et al.¹²

Os POAs geralmente podem ser vistos como adequados e vantajosos quando se tem concentrações orgânicas baixas, até centenas de mg L^{-1} , contaminantes não biodegradáveis ou cujo o tratamento convencional seja muito difícil, ou ainda contaminantes presentes em misturas complexas GÁLVEZ (2001) citado por TEIXEIRA *ibid.*⁹. ANDREOZZI et al.¹³ dividiu nas seguintes faixas de

Carbono Orgânico Dissolvido (COD) as tecnologias de tratamento mais adequadas: 0 a 5 g L⁻¹ POAs, de 20 a 200 g L⁻¹ oxidação úmida e acima de 200 g L⁻¹ incineração.

Embora exista uma grande quantidade de POAs, que utilizam desde plasma, oxidação eletroquímica, oxidação em fluido sub e supercrítico, ultrassom DOMÈNECH apud.⁹, além de uma série de catalisadores, como ZnO, CdS, ZnS, Fe₂O₃, TiO₂, SÁNCHEZ citado por TEIXEIRA ibid.⁹, neste trabalho foi utilizado como catalisador Nb₂O₅ e radiação UV.

1.3 - Nióbio

O nióbio, Nb, foi descoberto em 1801, pelo químico inglês Charles Hatchett, recebendo o nome de Colúmbio por ter sido encontrado no mineral columbita. Em 1845, o mineralogista e químico alemão Heinrich Rose “redescobre” o nióbio, provando ser este um elemento diferente do tântalo, já que comumente são encontrados associados. Acreditando ser um novo elemento presente no mineral tantalita, [(Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆], identificou-o por Nióbio, uma homenagem à Niobe, filha de Tântalo da mitologia nórdica. Em 1950, a IUPAC adotou oficialmente o nome nióbio para este elemento. Esse metal não é encontrado no seu estado livre, sendo geralmente encontrado no mineral (Fe, Mn)M₂O₆ (M = Nb, Ta) e sua abundância na crosta terrestre é de 20 ppm¹⁴.

O nióbio é o 41º elemento da atual tabela periódica, está situado no grupo 5. Apresenta massa atômica de 92,9064 g e seu único isótopo estável é o Nb-93, apesar de apresentar mais de 20 radioisótopos. É um metal cinza brilhante, com estrutura cúbica de corpo centrado, quando puro é macio, mas a presença de impurezas alteram essas propriedades. Tem o tamanho semelhante ao tântalo em consequência da contração lantanídea. Os elétrons extras da camada d aumentam fortemente a ligação metal-metal no *bulk*, o que proporciona altos pontos de fusão e ebulição, 2468 e 4744°C respectivamente. Além disso, apresenta uma entalpia de atomização maior que dos vizinhos do grupo 4 e 6. Seus estados de oxidação variam de 1- a 5+, sendo este o mais estável.¹⁴

O Brasil detém as maiores reservas, com 98% das conhecidas no mundo, sendo da ordem de mais de 840.000.000 toneladas. Além disto, é o maior país produtor com mais de 90% do volume comercializado no planeta. Segundo a IBRAM, em 2012 as exportações de Nióbio corresponderam a 4,68% das exportações minerais brasileiras, fazendo com que fosse o 3º item mais importante

da pauta mineral de exportação¹⁵. Esse elemento revelou-se de grande importância tecnológica na confecção de materiais para engenharia, mais especificamente nas indústrias aeroespaciais, nucleares, automotivas e estruturais. Apesar dessas diversas aplicações, apresenta baixo custo (US\$ 27,00 o preço médio em 2012 do kg da liga ferro-nióbio com teor de 66% de Nb), alta disponibilidade, e de interesse por países estrangeiros, ainda é pouco aproveitado no território nacional.¹⁵

Como um elemento de transição do grupo 5, o nióbio forma compostos com o oxigênio, e esses óxidos existem principalmente na forma estequiométrica como NbO, Nb₂O₃, NbO₂ e Nb₂O₅. Este último é bem conhecido e estudado, por apresentar propriedade semicondutoras com *band gaps* que variam de 3,2 a 4,0 eV, sendo 3,4 eV a energia mais comumente encontrada. Isto atraiu uma grande quantidade de interessados ampliando suas aplicações desde sensores de gás, catalisadores até fotoeletrodos.¹⁶

Nos últimos 20 anos, o uso de catalisadores sólidos na indústria química ganhou espaço, tornando-se uma nova forma de remediação ambiental. Com isto, o pentóxido de nióbio mostrou-se ser de grande interesse na catálise heterogênea. Seu comportamento catalítico está relacionado com uma superfície fortemente ácida e estável em meio aquoso.¹⁷ Além disso, cresceu o foco de atenção na fotodegradação de contaminantes orgânicos apesar de ser ainda pouco explorada.^{18, 20, 21, 22, 23}

1.4 - Pentóxido de Nióbio - Nb₂O₅

De acordo com BRAYNER et al.¹⁹, durante as últimas décadas os óxidos de nióbio vem recebendo atenção crescente no campo da catálise, especialmente o pentóxido de nióbio, Nb₂O₅. Este é utilizado como catalisador em diversas reações como desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação, desidrogenação, além de outras reações de oxidação. Muitas vezes estas reações são aplicadas na remediação da natureza,¹⁷ mais especificamente na fotodegradação de contaminantes orgânicos.^{18, 20, 21, 22, 23}

O Nb₂O₅ é um óxido branco e estável ao ar. Possui características anfotéricas, podendo ser dissolvido em ácidos e bases fortes, porém apresenta sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez ($H_0 = - 5,6$)¹⁴. Além disto, é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico, pois apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta, próximo de 365 nm e apresenta *band gap* de aproximadamente 3,4 eV. Tal óxido pode ser utilizado na

proteção de materiais sensíveis a esta radiação. O Nb_2O_5 é particularmente interessante pelas suas notáveis propriedades químicas e físicas que o fazem um material promissor para aplicação em sensores de gases²⁴, catálise^{25, 26, 27}, células fotovoltaicas¹⁶ e componentes eletrônicos²⁸.

Apresenta muitos polimorfismos, sendo as fases mais comuns a amorfa ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a pseudo-hexagonal ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$), a ortorrômbica ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) e as monoclinicas ($\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$), sendo esta última a mais estável termicamente. A fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é a que apresenta menor estabilidade. A fase amorfa possui como unidades estruturais o octaedro distorcido NbO_6 , NbO_7 pentaédrico e NbO_8 octaédrico, segundo ALESHINA (1986) citado por JEHNG et al.²⁹. A fase pseudo-hexagonal possui células unitárias com um defeito constitucional de um átomo de oxigênio por cela unitária, e com formas tetragonais e bipirâmide pentagonal com seis ou sete átomos coordenados para cada átomo de nióbio, de acordo com IKEYA (1988) também citado por JEHNG *ibid.*²⁹. Além disto, segundo KO et al.³⁰ esta fase não aparece com componentes puros de materiais de partida. A fase ortorrômbica possui célula unitária e forma tetragonal distorcida ou bipirâmide pentagonal com seis ou sete átomos de oxigênio coordenando o átomo de nióbio. Um em cada dezessete átomos de nióbio que ocupam sítios intersticiais entre duas células unitárias e é cercado por oito átomos de oxigênio KATO (1975) citado por JEHNG *ibid.*²⁹.

Segundo ZHAO et al.¹⁷:

A FIGURA 1.4 (a) mostra uma cela unitária $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, com metade da fórmula equivalente, com um defeito constitucional de um oxigênio por célula. Cada átomo de nióbio está cercado por quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio no plano *ab* e um Nb-O-Nb-O no plano transversal. Assim esta deficiência de oxigênio leva a distorção desse poliedro. A fase T- desenvolve-se com a célula unitária ortorrômbica, em que cada átomo de Nb é cercado por seis ou sete átomos de oxigênio, produzindo octaedros ou bipirâmides pentagonais. Estes poliedros são conectados pelas bordas, ou pelo compartilhamento do vértice no plano *ab* e pelo compartilhamento do vértice ao longo do eixo transversal, como pode ser observado na FIGURA 1.4 (b).

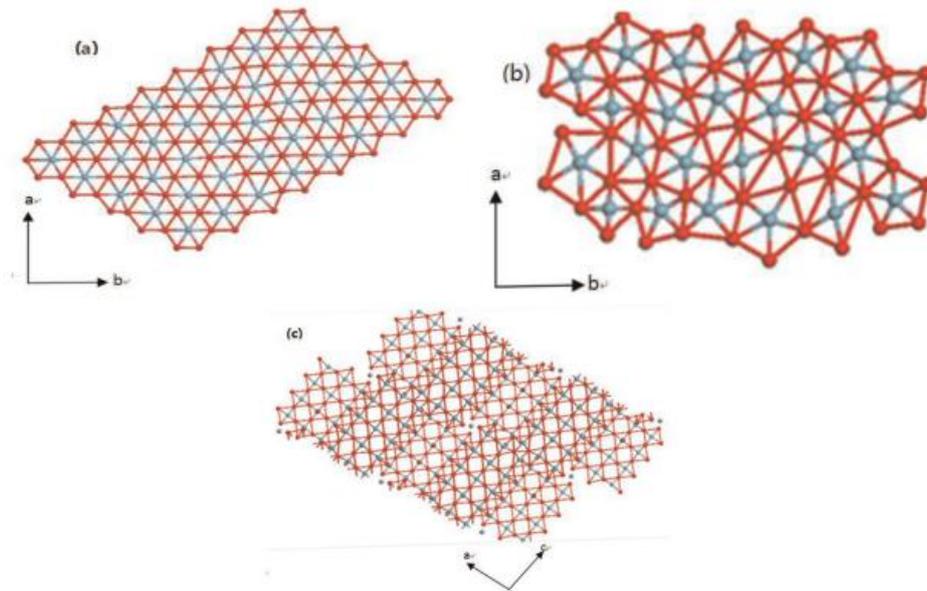


FIGURA 1.4 - Esquema estrutural do pentóxido de nióbio (a) TT (b) T (c) H. Nb (azul) e O (vermelho). Fonte ZHAO *ibid.*¹⁷

Por intermédio de tratamentos térmicos é possível obter a fase H (monoclínica) a partir da amorfa, passando pelas fases TT (pseudohexagonal) e T (ortorrômbica), como pode ser observado na FIGURA 1.5.

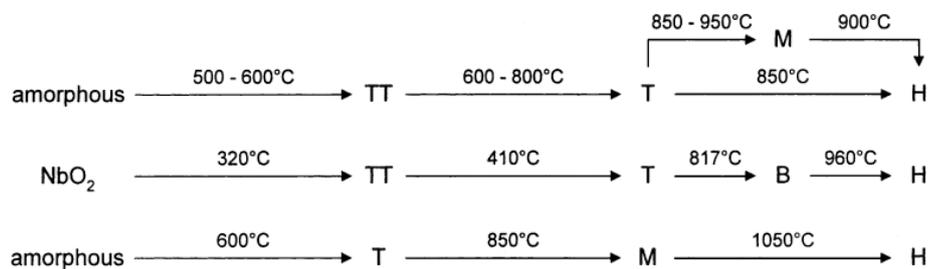


FIGURA 1.5 - Temperaturas de transições de fases para as fases cristalinas mais importantes do Nb₂O₅. Fonte: AEGERTER *ibid.*¹⁶

Observa-se na FIGURA 1.5 grande quantidade de estruturas pertencentes ao Nb₂O₅. Cada uma dessas pode apresentar certas propriedades físico-químicas, mais relevantes para uma dada aplicação. Apesar das características promissoras do Nb₂O₅ como fotocatalisador, há uma notável desvantagem do ponto de vista de recuperação, separação e reciclagem, além do alto custo nas aplicações em larga escala. Com isto, de acordo com SENAPATI et al.³¹, o desenvolvimento de nanocompósitos com alta atividade fotocatalítica e fácil separação pode aumentar seu potencial para aplicações práticas. Muitos desses nanocompósitos são formados por semicondutores e materiais magnéticos.

1.5 - Nanopartículas magnéticas

Nos últimos anos, o desenvolvimento de sistemas catalíticos recicláveis vem crescendo, já que é interessante retirar os catalisadores do meio e reutilizá-los. Os fáceis processos de separação e purificação mostram-se como uma grande vantagem, além da alta atividade fotocatalítica.^{31,32,33,34} Em geral, nesse tipo de sistema, o catalisador é imobilizado na forma de filmes finos ou em nanopartículas magnéticas, podendo assim, ser empregado em diversas transformações.

As ferritas são uma classe de nanopartículas magnéticas que esta sendo muito utilizada nesses processos. De acordo com VALENZUELA, citado por LEONEL et al.³⁵, as ferritas são cerâmicas ferromagnéticas agrupadas, de acordo com a sua estrutura cristalina, nas classes espinélio, hexagonal e granada. A classe espinélio inclui óxidos e sulfetos de fórmula molecular AB_2X_4 (A, B = cátions metálicos; X= O, S). Os óxidos contendo cátions di- e trivalentes são os mais importantes como materiais magnéticos.

A estrutura espinélio pode ser descrita através de um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos, como mostrado na FIGURA 1.6. O tipo de cátion, o método de preparação e as condições do tratamento térmico influenciam na ocupação dos sítios. Os espinélios apresentam distribuição de cátions do tipo $(A_xB_{1-x})_{tetra}[A_{1-x}B_{1+x}]_{octa}$, no qual $x \approx 0$ para a estrutura espinélio invertido ou misto, como no caso a ferrita de cobalto,^{36,37} e $x=1$ para a estrutura espinélio normal, como a ferrita de magnésio.^{38,39}

Neste trabalho, duas ferritas de diferentes espinélios foram sintetizadas e impregnadas juntamente com o Nb_2O_5 , com o intuito de remover do meio os fotocatalisadores e reutilizá-los. As ferritas sintetizadas e utilizadas foram a de magnésio e a de cobalto.

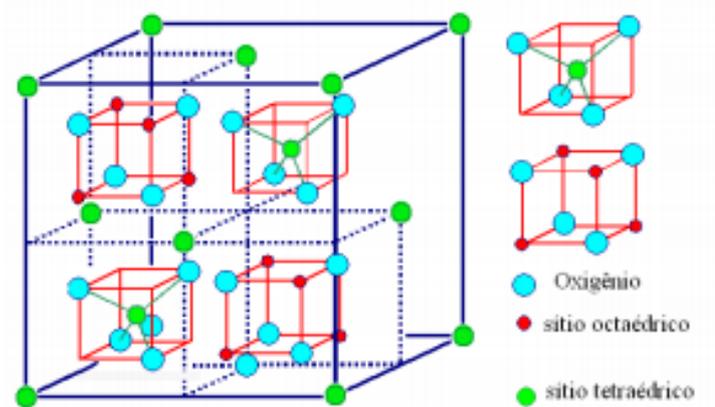


FIGURA 1.6 - Estrutura espinélio para CoFe_2O_4 . Fonte: LEONEL *ibid.*³⁵

A ferrita de cobalto foi escolhida por ser uma das ferritas mais importantes, além de suportar altas temperaturas, apresenta notável estabilidade química⁴⁰ e intenso magnetismo.⁴¹ Seu uso conjunto a outros catalisadores é muito explorado em reações de síntese orgânica como associado: ao paládio na reação de Acoplamento de Suzuki,³² ao SiO_2 na geração de hidrogênio na hidrólise de amônia-borano,⁴² a organosilanos na reação de Knoevenagel,^{33,43} ao ZnO ,⁴⁴ entre outros.

A ferrita de magnésio por sua vez, foi escolhida por apresentar toxicidade inferior a de cobalto. Ela também não apresenta transições de fase a baixas temperaturas, porém seu acoplamento magnético pode ser relativamente mais fraco.⁴⁵ A MgFe_2O_4 apresenta usos associados: a SiO_2 ⁴⁶ e a MgAl-OH - dupla camada de hidróxido,⁴⁷ entre outros.

Existem diversos métodos de obtenção destas partículas como microemulsão, sol-gel, coprecipitação. No presente trabalho, as NPs magnéticas foram obtidas pelo método de co-precipitação. De acordo com SILVA *ibid.*⁴⁸, na co-precipitação um ou mais precursores (sais dos metais) na forma de soluções aquosas são misturados e precipitados na forma de hidróxidos ou carbonatos.

2 - Objetivos

2.1 - Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivos principais sintetizar amostras de Nb_2O_5 por diferentes rotas sintéticas e traçar paralelos entre as características estruturais, morfológicas, superficiais e a atividade fotocatalítica dessas amostras de Nb_2O_5 obtidas frente ao herbicida Atrazina.

2.2 - Objetivos Específicos

Para isso, teve-se como objetivos específicos:

- Diferentes sínteses do Nb_2O_5 para controle da formação de fase e da morfologia;
- Síntese de diferentes nanopartículas magnéticas para a impregnação do Nb_2O_5 ;
- Caracterização morfológica e estrutural das partículas;
- Estudo sobre a cinética de degradação fotocatalítica;
- Estudo da eficiência fotocatalítica e de sua reutilização frente à degradação da Atrazina.

3 - Materiais e métodos

Nesta seção serão apresentados inicialmente os métodos de síntese para a obtenção do pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , das nanopartículas magnéticas e da impregnação das mesmas. Em seguida, estarão descritas todas as caracterizações efetuadas. Por fim, serão apresentados os testes de atividades fotocatalíticas para os dados materiais.

3.1 - Síntese de nanopartículas de Nb_2O_5

Foram empregados três métodos de síntese para a obtenção de Nb_2O_5 nanoparticulado, cujos procedimentos estão descritos no texto abaixo.

3.1.1 - Método dos Precursores Poliméricos – MPP

O Método dos Precursores Poliméricos ou MPP baseia-se na formação não hidrolítica de um polímero, e este por sua vez passa por uma calcinação para a eliminação do material orgânico, de acordo com KAKIHANA e ARIMA citados por MOURÃO et al.⁴⁹. Tal método consiste na complexação ou quelação de cátions metálicos por ácidos hidroxicarboxílicos,⁵⁰ como o ácido cítrico, AC, que é o mais utilizado devido a sua estabilidade, quando comparado aos outros. Os íons metálicos quando complexados formam um citrato metálico.⁵¹ De acordo com MOURÃO *ibid.*⁴⁹:

O complexo produzido é misturado com um poliálcool, em geral etilenoglicol, EG, sendo levemente aquecido (80-110°C) até a obtenção de uma solução geralmente transparente. Um novo aquecimento (150-250°C) ocasionando a reação de condensação formando uma molécula de água, caso persista no aquecimento acontece o processo de poliesterificação, formando uma matriz polimérica, e o excesso de água é removido do sistema resultando em uma resina polimérica sólida.

O esquema das reações que ocorrem durante o Método dos Precursores Poliméricos pode ser observado na FIGURA 3.1. Segundo MOURÃO *ibid.*⁴⁹, vários fatores afetam o processo, incluindo precursores, solvente, temperatura, pH da solução, entre outros. Neste presente trabalho foram utilizados diferentes parâmetros para este método. Sempre buscando otimizar a síntese, de modo a obter a melhor resposta fotocatalítica.

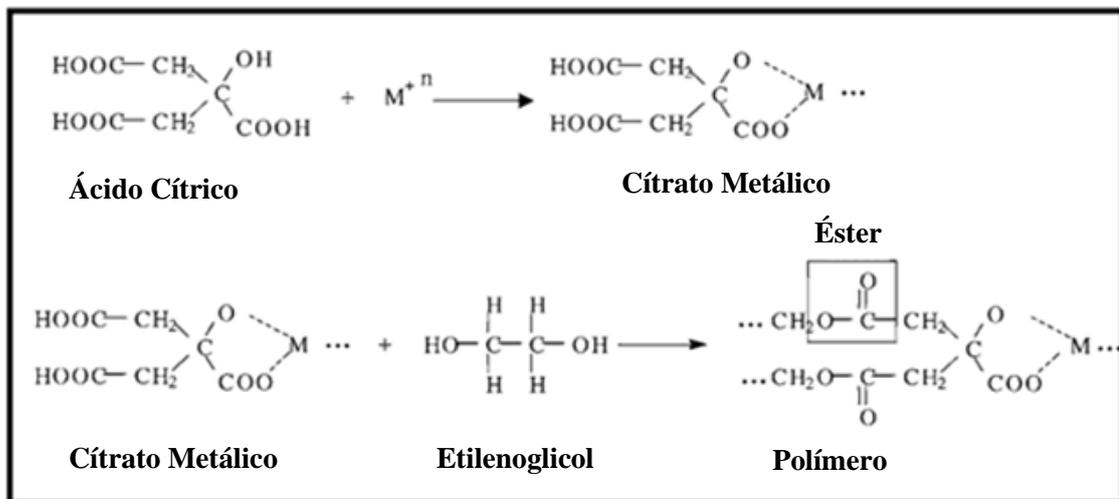


FIGURA 3.1 - Esquema das reações do Método dos Precursores Poliméricos. Fonte: LISBOA-FILHO et al.⁵²

Foram utilizados dois precursores de Nióbio, o pentacloreto de nióbio ($NbCl_5$) da Sigma-Aldrich e o Oxalato Amoniacal de Nióbio – OAN ($(NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]H_2O)_n$) fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Cada precursor foi solubilizado em solvente adequado, para o OAN foi utilizado H_2O , enquanto para o $NbCl_5$ foram usados três álcoois, o metanol, o etanol e o isopropanol.

Nas sínteses utilizando OAN como precursor, não houve a variação de solvente, foram realizadas sínteses com diferenciação na proporção molar entre ácido cítrico e Nb. Nestas, dissolveu-se 3,75 g (0,01 mol) do OAN em H_2O à temperatura de aproximadamente $90^\circ C$, sob agitação constante. A seguir, foi adicionado ácido cítrico anidro (AC) (Vetec, P.A.) em diferentes proporções de AC:Nb em quantidade de matéria de 6:1, 3:1 e 1,5:1, respectivamente. Depois da dissolução do ácido cítrico, foi adicionado ao meio reacional etilenoglicol (EG) (J. T. Baker) na proporção mássica 60% AC para 40% de EG. Em todos os casos, após a obtenção do poliéster, o mesmo foi calcinado em uma mufla (3000 EDG) durante 4 horas a $300^\circ C$, sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ até alcançar a temperatura desejada. O material foi retirado da mufla e desaglomerado utilizando-se um almofariz e pistilo. A seguir, o material resultante foi submetido ao tratamento térmico de $700^\circ C$ por 3 horas. A rampa de aquecimento utilizada foi a mesma do

procedimento anterior. Após esse último procedimento, espera-se que toda a matéria orgânica seja retirada, obtendo-se apenas o Nb_2O_5 cristalino, e este foi submetido à caracterização. Uma vez otimizado o processo de síntese dentro das condições empregadas, foram realizadas sínteses de Nb_2O_5 partindo do OAN, utilizando a proporção de 3 mols de AC para cada mol de Nb, variando apenas temperatura de cristalização em relação ao procedimento anterior. As temperaturas de cristalização utilizadas foram 500, 600 e 700°C. As sínteses utilizando o MPP e OAN seguem o fluxograma da FIGURA 3.2.

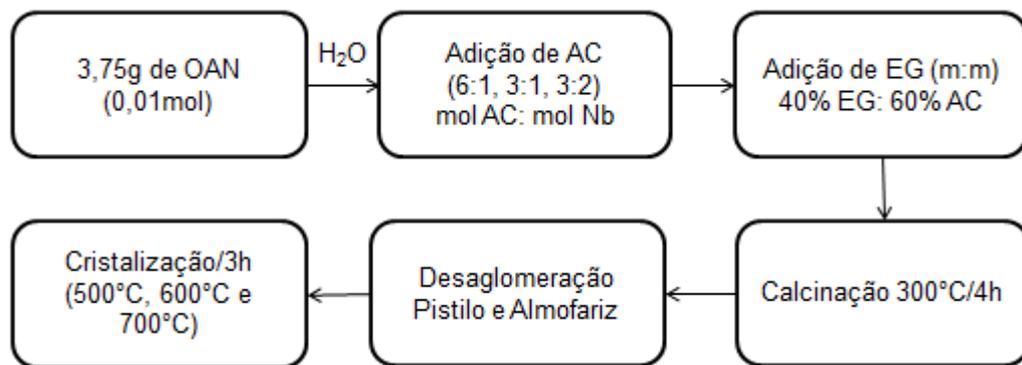


FIGURA 3.2 - Fluxograma do MPP utilizando OAN como precursor de Nb. Variando a proporção de AC:Nb ou a temperatura de cristalização.

Para a síntese utilizando o MPP e o NbCl_5 foi empregada a proporção ideal entre AC:Nb de melhor resposta para o OAN, então foram realizadas variações dos solventes empregando-se metanol, etanol e isopropanol, já que esse sal é insolúvel em água. Os parâmetros da primeira rota sintética, a temperatura e o tempo de cristalização foram mantidos (700°C/3h). Por ser um precursor de custo mais elevado, de difícil manipulação por ser deliquescente, o NbCl_5 foi utilizado apenas para efeito comparativo da formação de fase e da resposta fotocatalítica em relação ao Nb_2O_5 sintetizado a partir do OAN. A síntese do Nb_2O_5 partindo do NbCl_5 está esquematizada na FIGURA 3.3,

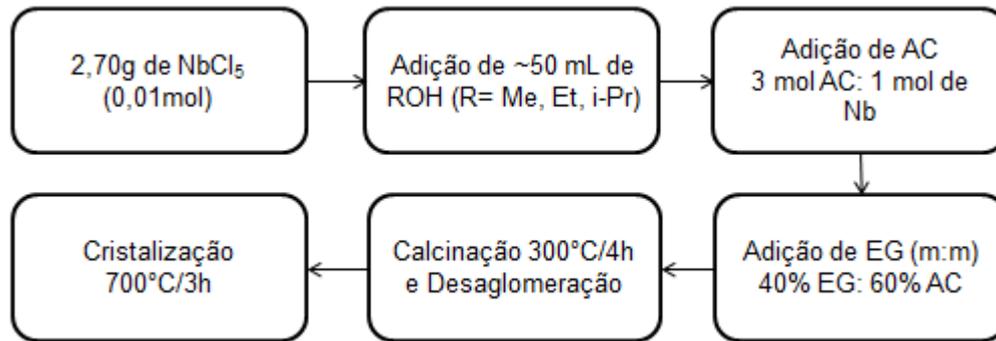


FIGURA 3.3 - Fluxograma da síntese utilizando MPP e NbCl₅ como precursor.

3.1.2 - Método Hidrotérmico

O Método Hidrotérmico, MH, consiste na cristalização de substâncias utilizando soluções aquosas a baixas temperaturas e sob pressão de vapor, durante longos períodos de tempo.⁵³ O aparato de equipamentos utilizado para este procedimento é mostrado na FIGURA 3.4, à esquerda há o esquema do reator hidrotérmico, enquanto à direita há a fotografia do equipamento em operação.

Para a obtenção do Nb₂O₅ pelo método hidrotérmico, inicialmente, dissolveu-se 3,75 g (0,01 mol) de Oxalato Amoniacal de Nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n) fornecido pela CBMM em água, sob constante agitação. A seguir, foi adicionado ao frasco reacional NH₄OH (Synth) em volumes que variaram entre 10, 15 e 20 mL, individualmente. A suspensão resultante foi transferida para um copo de teflon com capacidade de 100 mL. Este copo de teflon com a suspensão foi colocado em um reator hidrotérmico constituído de aço inox e conectado a um controlador de temperatura. A hidrotermalização foi realizada a 200°C, durante 12 ou 24 h. Esses procedimentos são mostrados na FIGURA 3.5.

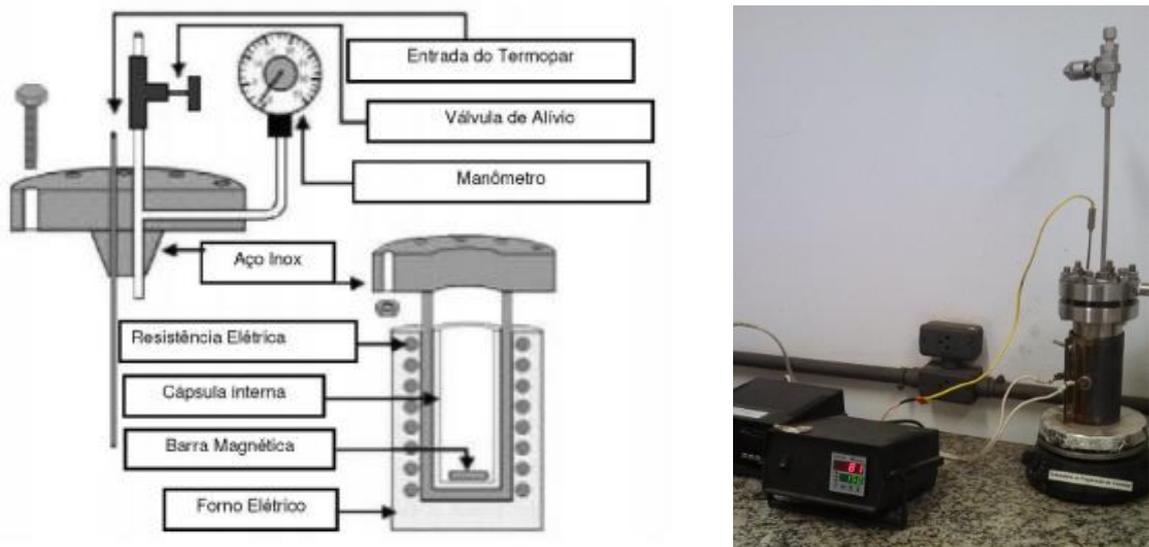


FIGURA 3.4 - Esquema (esquerda) e foto (direita) do reator utilizado nas reações hidrotérmicas. Fonte: MOURÃO *ibid.*⁴⁹

Após a hidrotermalização, as suspensões foram centrifugadas, e os pós-resultantes lavados com água destilada até atingir o pH neutro e congelados. Por fim, o precipitado foi levado ao liofilizador (Thermofisher, Modulo Base Unit) por 48 horas para eliminar a água residual, sendo posteriormente caracterizado.

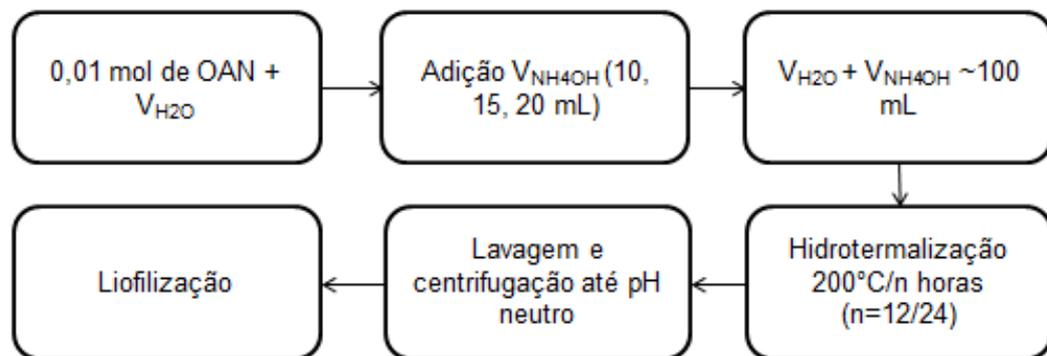


FIGURA 3.5 - Fluxograma dos processos sintéticos realizados pelo MH.

3.1.3 - Método de Decomposição

A rota sintética das nanopartículas de Nb_2O_5 utilizada no Método de Decomposição ou MD foi adaptada do procedimento realizado por BRAYNER *ibid.*¹⁹. Este método de síntese é simples, apesar de demorado. A síntese consiste na decomposição ou digestão do reagente de partida utilizando NH_4OH , por isto foi utilizada a nomenclatura Método de Decomposição ou MD, para este trabalho.

Para esta síntese, cerca de 30 g do Complexo Amoniacal de Nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].n\text{H}_2\text{O}$, cedido pela CBMM foram submetidos ao processo de decomposição em meio básico, utilizando Hidróxido de Amônio em um recipiente fechado a 80°C por 144 horas. Após essa etapa, o produto resultante da digestão foi lavado e centrifugado duas vezes com água destilada, até a obtenção de uma solução com pH neutro. Após esse procedimento o produto foi seco na estufa de circulação e renovação de ar TE-394/2 TECNAL a 80°C por 48 horas, em seguida a amostra foi dividida e tratada termicamente na Mufla EDG 3000 a temperaturas fixas de 400 a 700°C , por 3 horas, como pode ser observado no fluxograma apresentado na FIGURA 3.6.

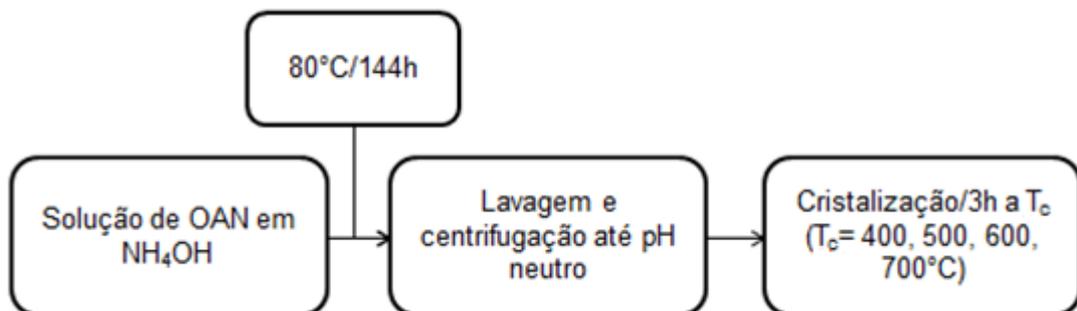


FIGURA 3.6 - Fluxograma descritivo do Método de Decomposição.

3.2 - Síntese de Nanopartículas Magnéticas

Nesta subseção serão apresentadas as sínteses das NPs magnéticas. No presente trabalho as NPs magnéticas foram obtidas pelo método de coprecipitação, pois além de ser um dos mais populares utilizado para produzir nanocatalisadores na forma de óxidos,⁴⁸ apresenta grande simplicidade em sua execução.

3.2.1 - Síntese de Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4)

Para a síntese das nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 tomou-se como base a realizada por SENAPATI et al.^{33,54}. As sínteses foram realizadas pelo Método de Coprecipitação, com posterior tratamento térmico idêntico ao das NPs de Nb_2O_5 para averiguar a estabilidade térmica das amostras.

Foram misturadas duas soluções aquosas de FeCl_3 (1,5 g – 9,3 mmol, 50 mL) e $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 g – 4,2 mmol, 50 mL) em um copo de Béquer sob agitação constante. Em seguida, foi gotejada uma solução de KOH (3 M, 25 mL). A suspensão obtida foi submetida a algumas lavagens e centrifugações a 10000 rpm

por 10 minutos, até atingir pH próximo do neutro. Posteriormente, o sólido precipitado foi seco em uma estufa de circulação e renovação de ar TE-394/2 TECNAL a 80°C. Esse procedimento é apresentado no fluxograma da FIGURA 3.7.

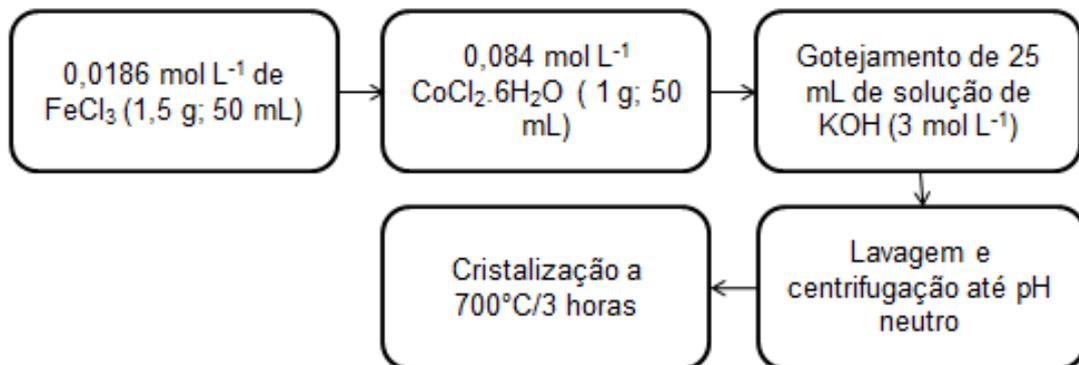


FIGURA 3.7 - Fluxograma da síntese de CoFe_2O_4 .

3.2.2 - Síntese de Ferrita de Magnésio (MgFe_2O_4)

A síntese das NPs magnéticas de MgFe_2O_4 foi baseada na realizada por OMER et al.³⁷, e é muito semelhante à de CoFe_2O_4 . Nela foram misturadas 25 mL de duas soluções de 0,4 M, sendo uma de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e outra de $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em seguida foram gotejados 25 mL de uma solução 3 M de NaOH sob agitação constante. Em seguida, a suspensão resultante foi lavada e centrifugada a 10000 rpm por 10 minutos, por algumas vezes, até alcançar o pH próximo do neutro. Em seguida, o material resultante foi seco na estufa de circulação e renovação de ar TE-394/2 TECNAL e submetido ao tratamento térmico semelhante ao das NPs de Nb_2O_5 . O procedimento é mostrado no fluxograma da FIGURA 3.8.

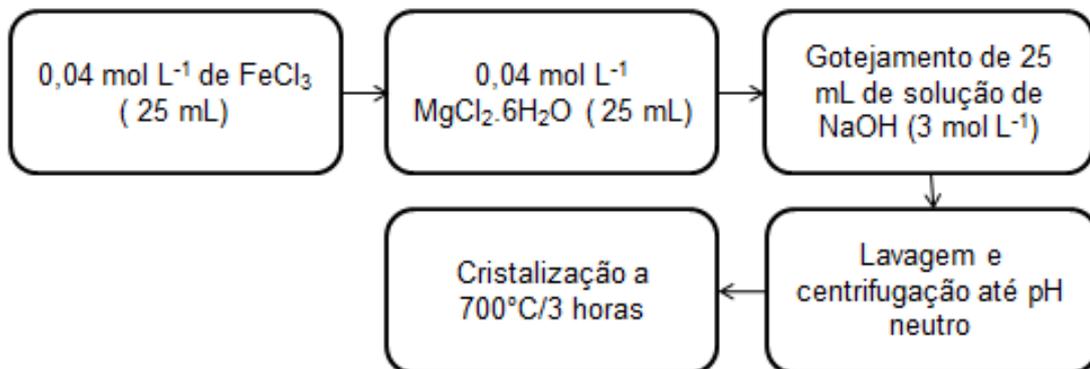


FIGURA 3.8 - Fluxograma da síntese de MgFe_2O_4 .

3.3 - Impregnação das nanopartículas de Nb_2O_5 sobre as nanopartículas magnéticas

O processo de impregnação ou imobilização das nanopartículas de Nb_2O_5 na superfície das magnéticas foi constituído por algumas etapas. A primeira foi a escolha da síntese que, além de produzir uma amostra com boa resposta fotocatalítica, fosse simples e estável. A síntese escolhida foi utilizando o MPP, o OAN como precursor de Nb, a proporção de 3 mols de AC para 1 mol de Nb. Então se seguiu este procedimento descrito, para a síntese das NPs de Nb_2O_5 , até a etapa de adição de EG. Neste momento, foi adicionado o material seco obtido pela síntese das NPs magnéticas após a etapa de lavagem e centrifugação. Esses materiais foram homogeneizados em um copo de Béquer e seguiram os procedimentos dos tratamentos térmicos a 700°C por 3 horas como descrito para o MPP. O fluxograma do procedimento é mostrado na FIGURA 3.9.

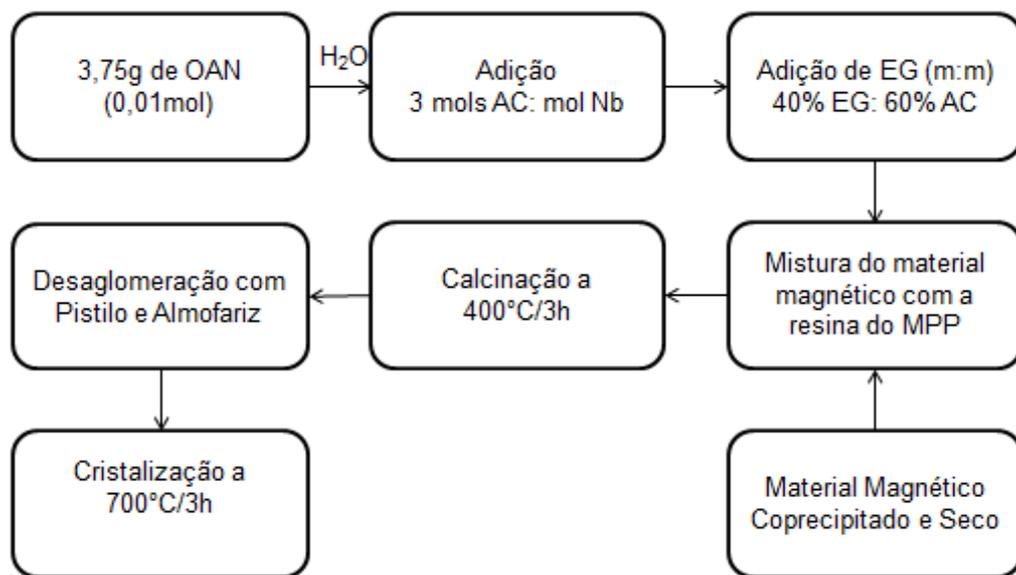


FIGURA 3.9 - Fluxograma da síntese do Nb_2O_5 para a impregnação das NPs magnéticas.

3.4 - Métodos de Caracterização

Nesta subseção serão apresentadas as técnicas, os equipamentos e os parâmetros utilizados para caracterizar os materiais obtidos nos itens anteriores.

3.4.1 - Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) apresenta-se como uma ferramenta de grande importância na investigação e/ou confirmação das fases cristalinas presentes nos materiais. Atribui-se esse valor, pois é possível obter grande número de informações estruturais sobre o composto estudado.

A DRX baseia-se no espalhamento da radiação por um cristal no qual os elétrons de seus átomos atuam como fontes secundárias, reemitindo a radiação incidente em todas as direções.⁵⁵ Relacionando os ângulos de difração com as distâncias entre os planos de um cristal.⁵⁶ Em todos os casos, a informação inicial que é obtida é se a amostra analisada apresenta-se cristalina ou amorfa.⁵⁷ Enquanto a amorfa é caracterizada pela ausência de picos, a cristalina é pela presença de picos bem definidos, e que podem ser comparados com aqueles disponíveis nos bancos de dados de fichas cristalográficas, tais como do JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*) a fim de identificar as fases presentes.

A equação de Scherrer (Equação 3.1) foi usada para calcular os tamanhos dos domínios de coerência cristalográficos das amostras ou tamanho dos cristalitos sem imperfeições na rede. Ela relaciona a largura do pico a meia altura com o tamanho do cristalito. Estes valores calculados coincidem com tamanho médio das partículas, no caso dos monocristais.⁵⁷

$$L_c = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

No qual k é o fator de forma da partícula, sendo 0,89 no caso de partículas esféricas; λ é o comprimento de onda usado, neste caso 1,5488 Å; θ é o ângulo de difração escolhido, que é dado em radianos; β é a largura do pico de maior intensidade a meia altura (FWHM – *full width at half maximum*), que pode ser calculado pela Equação 3.2.⁵⁷

$$\beta = \sqrt{(\beta_{\text{obs}}^2 - \beta_{\text{ref}}^2)} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em que β_{obs} é o valor da largura a meia-altura observado da amostra e β_{ref} é o valor da largura a meia-altura de um cristal de referência analisado nas mesmas condições. O segundo valor está relacionado com o alargamento de picos resultantes das condições instrumentais de análise, incluindo o próprio equipamento.

As medidas de difração de raios X dos pós foram realizadas no Difrátômetro Shimadzu XRD 6000, que utiliza radiação Cu K α ($\lambda=1,5488$ Å);

voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. O intervalo angular foi varrido de forma contínua entre 10 e 80°, com passos de 0,02° a velocidade de varredura 1° min⁻¹.

3.4.2 - Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto em 1922, e desde então se tornou o alicerce de um dos mais importantes métodos para a elucidação de estruturas moleculares e de identificação de ligações químicas na molécula.⁵⁸

Esse efeito consiste na incidência de uma luz monocromática (fótons) sobre uma espécie química, que colidem inelasticamente e espalham a radiação em uma frequência diferente da inicial. Além disto, o espalhamento Raman apresenta um efeito exclusivo, em que cada modo vibracional apresenta uma polarização característica, dependente da estrutura molecular do composto, segundo WILLARD (1974) citado por PARIS *ibid.*⁵⁸.

Há dois tipos de espalhamento Raman, o Stokes e o Anti-Stokes. No primeiro a molécula no estado fundamental sofre a colisão inelástica de um fóton de energia $h\nu_0$, passando a molécula para um estado intermediário e decaindo em seguida para um estado vibracional excitado de energia e_v . A energia do fóton espalhado será $h\nu_0 - e_v$. No caso do espalhamento Anti-Stokes, a molécula já se encontra em um estado vibracional excitado de energia e_v , no qual ela sofre a colisão inelástica de um fóton de energia $h\nu_0$, passando a molécula para um estado intermediário, decaindo em seguida para o estado fundamental e espalhando um fóton de energia $h\nu_0 + e_v$.⁵⁹

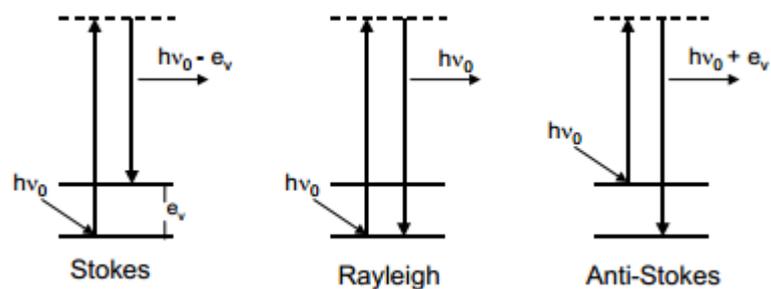


FIGURA 3.10 - Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento Raman e Rayleigh.⁵⁹

As análises de espectroscopia FT-Raman foram realizadas no espectrômetro Bruker Vertex FT-IR com o módulo FT-Raman RAM II acoplado, e utilizando detector de Germânio. Foram utilizados como parâmetros resolução de 4 cm⁻¹, 64 scans de 1200 a 100 cm⁻¹.

3.4.3 - Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A região do infravermelho compreende a parte do espectro entre o visível e as micro-ondas. Comumente é utilizada a faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , que abrange o IV médio (4000 a 700 cm^{-1}) e uma parte da região do IV distante (700 a 200 cm^{-1}).⁶⁰

As espectroscopias na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR do inglês “*Forrier Transform Infrared Spectroscopy*”), como em outras espectroscopias, consistem na interação entre a radiação eletromagnética e a amostra, fornecendo informações sobre esta. A faixa 10000 e 100 cm^{-1} é absorvida por moléculas, interagindo com os níveis vibracionais das ligações das moléculas, convertendo em energia de vibração molecular. Há dois tipos de vibração molecular, os estiramentos angular e axial.

Como os níveis vibracionais de uma molécula são quantizados, espera-se a absorção de um comprimento de onda específico para cada processo vibracional. De acordo com SILVERTEIN et al.⁶⁰, isto depende da massa relativa dos átomos, da constante de ligação e a geometria do átomo.

No presente trabalho, a técnica FTIR foi utilizada para verificar a formação de ligações entre Nb e O, a ausência de grupos orgânicos, além de verificar a presença de espécies adsorvidas na superfície da fase de interesse do Nb_2O_5 . Para isto, foi utilizado o equipamento Bruker Vertex FT-IR no modo transmitância, realizando 32 *scans* de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} ,

3.4.4 - Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta (DRS)

A espectroscopia de reflectância Difusa no UV foi utilizada com o intuito de estimar os valores de *band gap* das amostras obtidas por diferentes métodos e rotas sintéticas, no intuito de correlacionar com as atividades fotocatalíticas obtidas.

As medidas de DRS foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 5G no modo reflexão total.

3.4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram utilizadas no estudo da determinação da forma, tamanho e distribuição das partículas. As análises de MEV-FEG foram realizadas no microscópio JEOL JSM 6701F. Para isto, as amostras foram depositadas na forma de dispersão dos pós sobre o *stubb* recoberto por tinta carbono. Após a obtenção das imagens foram realizadas medidas do tamanho das partículas utilizando o *software* Image J. As análises de MET foram realizadas no microscópio FEI TECNAI G2 F20, e a preparação das amostras consistiu na dispersão ultrassônica de uma ponta de espátula de pó da amostra, em cerca de 1,5 mL de isopropanol, seguida da deposição em uma grade de cobre de diâmetro de aproximadamente 2mm, recoberta com filme de carbono.

Neste estudo, além das análises já citadas foram realizadas microanálises, com o intuito de confirmar a composição e a distribuição das amostras de Nb₂O₅ impregnadas com material magnético. Para isto foi utilizada a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*), que consiste na detecção de raios X emitidos pela amostra, permitindo obter o mapa composicional da região observada, de acordo com o número atômico (energia) dos constituintes, obtendo resultados semi-quantitativos bastante expressivos.⁶¹ Para esta técnica foi utilizado o MEV JEOL 6510, EDS modelo 6742^a Ultradry silicon Drift Detector (SDD), com resolução de 132 eV.

3.4.6 - Potencial Zeta

Em geral, materiais que entram em contato com um líquido adquirem carga elétrica, passando a ter um potencial em sua superfície, e podendo alterar algumas respostas esperadas de tal material.⁶²

De acordo com MOSQUEIRA et al.⁶³, e MAGENHEIM citado por SCHAFFAZICK *ibid.*⁶², o potencial zeta mostra o potencial superficial das partículas, este é influenciado por mudanças na interface com o meio dispersante, como a dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou a adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão. Segundo HIEMENZ *ibid.*⁶⁴

o potencial zeta não pode ser medido diretamente, sendo calculado usando modelos teóricos determinados experimentalmente – mobilidade eletroforética.

O potencial Zeta é o resultado da junção entre as camadas Stern e difusa relacionada com a mobilidade das partículas. Essas camadas podem ser explicadas pelo modelo da dupla camada, que consiste basicamente na sobreposição de uma camada de íons de cargas opostas sobre um colóide de determinada carga, e seus efeitos eletrostáticos.

Primeiramente, um colóide de determinada carga atrairá íons de carga oposta, os contra íons, que se prenderão firmemente à superfície do mesmo. Esta camada é conhecida como camada Stern. Em seguida, o colóide continuará atraindo os contra íons, e estes serão repelidos pela camada Stern, o que ocasiona um equilíbrio dinâmico formando uma camada difusa de contra íons. Esta camada difusa apresenta grande concentração próxima à superfície, e conforme a distância desta aumenta a sua concentração diminui. Em contra partida, os íons que apresentam a mesma carga que o colóide, os co-íons, apresentam concentrações menores próximas ao colóide, aumentando conforme aumenta a distância do colóide. Em ambos os casos, a partir de uma dada distância, os íons param de sofrer os efeitos eletrostáticos citados acima, e entram em equilíbrio com a solução.

Um alto valor do potencial zeta em módulo indica uma boa estabilidade físico-química da suspensão, já que grandes forças repulsivas evitarão a agregação em função de colisões ocasionais.⁶²

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento Zeta Sizer Nano ZS da Malvern Instruments.

3.5 - Ensaios Fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o intuito de avaliar a efetividade (desempenho) dos catalisadores sintetizados por meio da fotodegradação do agrotóxico Atrazina *Reference Material* da Sigma-Aldrich.

Os testes foram feitos comparando as diferentes amostras nas mesmas condições e em triplicata. Foram utilizados cerca de 80 mL de solução contendo 0,01 g L⁻¹ de pesticida para cada 0,01 g de amostra de Nb₂O₅. Em todos os casos utilizou-se um fotorreator termostaticado com fonte de radiação UVC (emissão máxima em 254 nm), o esquema deste equipamento é mostrado na FIGURA 3.11. A irradiação foi realizada por toda extensão do fotorreator, e todos os catalisadores foram testados em batelada, sob agitação constante para melhor

“homogeneização” da solução. A cada intervalo de 10 minutos, amostras foram coletadas e analisadas pela técnica de espectroscopia UV-Visível pelo equipamento Shimadzu UV-1601PC.



FIGURA 3.11 – Fotografias do fotorreator aberto (esquerda) e fechado (direita).

Para as análises e monitoramento da concentração de substâncias por espectroscopia UV-Visível, é interessante que essas apresentem moléculas que contenham grupos cromóforos e auxócromos, que são responsáveis pela absorção da radiação UV-Vis. O agrotóxico atrazina apresenta tais grupos exigidos para tal análise, além de ser um agrotóxico amplamente utilizado e presente nas reservas aquíferas brasileiras. Diante desses dados, a atrazina foi escolhida como substância a ser degradada pelo Nb_2O_5 .

4 - Resultados e Discussões

Este capítulo foi subdividido em três partes. A primeira consiste na avaliação estrutural e de formação de fases, da forma, do tamanho e da distribuição das partículas de Nb_2O_5 sintetizadas. A segunda das respostas fotocatalíticas das mesmas, enquanto a terceira parte apresenta as caracterizações e as avaliações fotocatalíticas dos materiais magnéticos obtidos, impregnados pelas nanopartículas do Nb_2O_5 , e reutilizados.

4.1 - Caracterizações: Composição de fases e morfologia

A avaliação das fases cristalinas para o Nb_2O_5 sintetizado foi realizada por DRX. Os difratogramas de raios X das amostras obtidas nas sínteses realizadas utilizando o MPP são apresentados nas FIGURAS 4.1, 4.2 e 4.3. A FIGURA 4.1 traz a comparação entre as amostras sintetizadas utilizando OAN e variando a proporção molar de ácido cítrico e nióbio. A FIGURA 4.2 apresenta as amostras sintetizadas com mesmo precursor e variando a temperatura de cristalização, e FIGURA 4.3, as amostras sintetizadas utilizando NbCl_5 e variando os solventes. É possível observar que as amostras apresentaram-se cristalinas, sendo possível verificar a definição dos picos característicos do material. Os padrões dos picos das amostras obtidas e mostradas nas FIGURAS 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 se assemelham as fases pseudo-hexagonal, TT- Nb_2O_5 , e ortorrômbica, T- Nb_2O_5 , de acordo com o Joint Committee on Powder Diffractions Standards (JCPDS, nº 00-028-0317 para a TT-, 00-027-1003, 00-030-0873 e 00-071-0336 para a T-).

As estruturas em questão apresentam difratogramas de raios X muito similares, de difícil identificação para cada fase, isoladamente. De acordo com Nowak *ibid.*¹⁴, KO *ibid.*³⁰ e TAMURA *et al.*⁶⁶ a fase TT geralmente aparece estabilizada por traços impurezas, como cloretos ou vacâncias. Somada a essas hipóteses, é plausível a coexistência das fases TT/T por serem limítrofes, o que dificultaria a diferenciação, e identificação utilizando apenas os difratogramas, necessitando assim, de outra técnica complementar. Apesar de todas as possibilidades levantadas, observa-se na FIGURA 4.2 a singularidade, ou uma tendência a esta, das fases TT e T nas regiões 2θ próximas a 52° e 72° , nas quais há a presença de um único pico para a primeira, e dois para a segunda. Isto não garante presença isolada de uma dessas fases, mas pode ser um indício de uma

majoritariedade de uma das fases em algumas amostras deste presente trabalho. A fase TT ou pseudo-hexagonal é esperada em situações em que o tratamento térmico é realizado com temperaturas mais baixas, entre 400 e 600°C,³⁰ 500 a 600°C;⁶⁷ enquanto a fase T é esperada entre 600 e 800°C.^{30, 67}

A princípio não há a necessidade da presença de uma única fase pura ou isolada, já que de acordo com JEHNG *ibid.*²⁹ as fases em questão são muito similares, e possivelmente suas respostas fotocatalíticas serão semelhantes.

É possível observar na FIGURA 4.1 a influência da matéria orgânica na cristalização. Nessa, a amostra sintetizada utilizando a proporção de 6 mols de AC: 1 mol de Nb, apresenta o início da formação de um ombro, ainda muito discreto e pouco definido, na região $2\theta \sim 28^\circ$ (181), enquanto as amostras sintetizadas com proporções menores de orgânico em relação ao metal, apresentaram o ombro em questão melhor definido, quase formando um segundo pico na dada região.

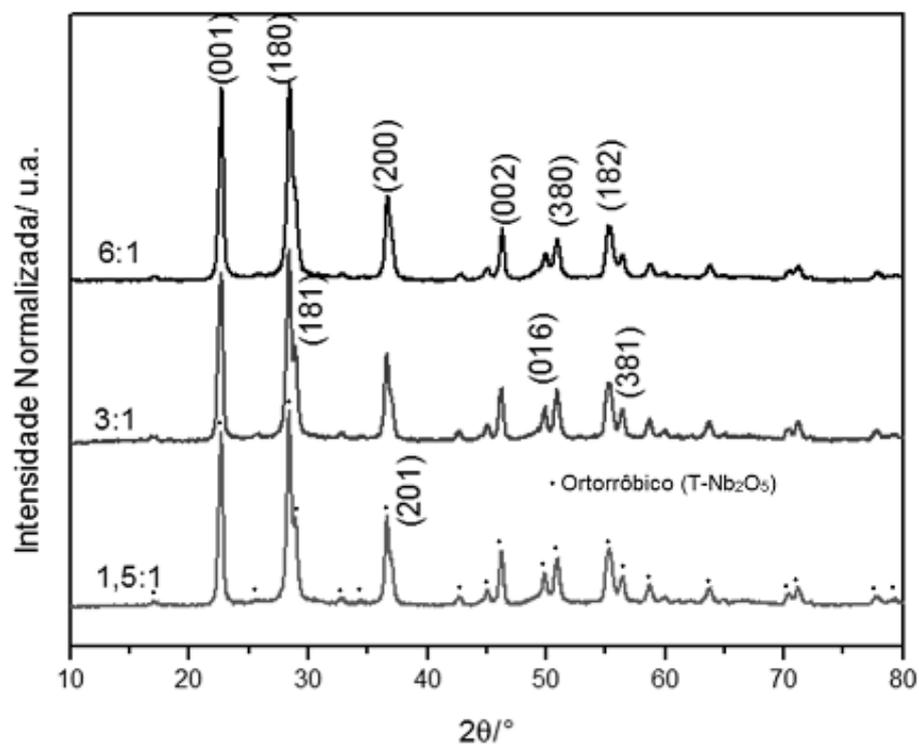


FIGURA 4.1 - Difratogramas das amostras sintetizadas utilizando o MPP, cristalizadas a 700°C/3 horas, e variando a proporção molar de AC:Nb, entre 6:1, 3:1 e 1,5:1.

Na FIGURA 4.2 observam-se as possíveis fases TT a 500°C, e T para as temperaturas de cristalização acima desta, estando assim, de acordo com o trabalho de AEGERTER *ibid.*¹⁶ e BRAYNER *ibid.*¹⁹, que reportaram respectivamente a transição de fase TT para T entre 600-800°C e 500-800°C. Observa-se também o

aumento da cristalinidade, através da definição de novos picos e ombros, conforme se aumenta a temperatura de cristalização. Isto se torna visível quando se analisa as regiões $2\theta \sim 28, 52$ e 72° .

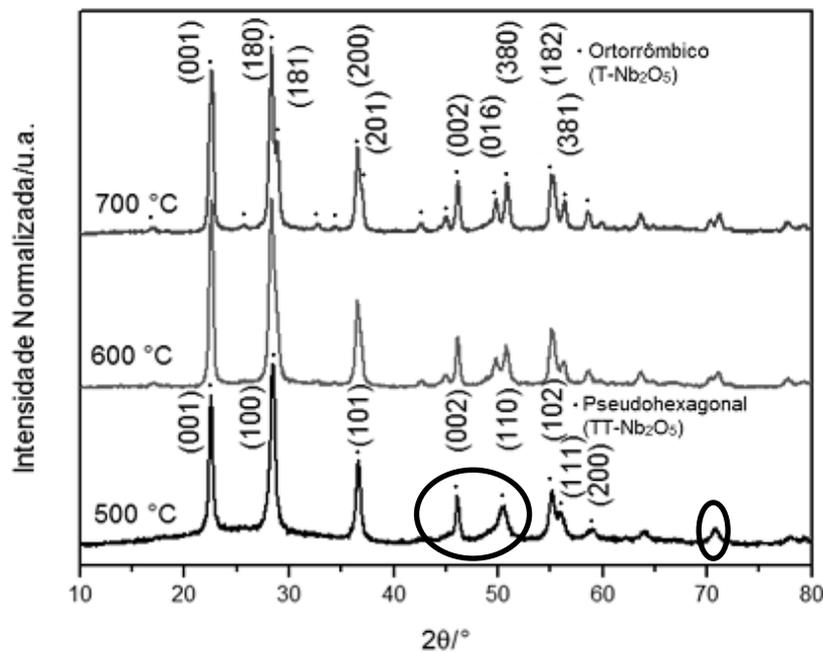


FIGURA 4.2 - Difratomogramas das amostras sintetizadas utilizando o MPP e variando a temperatura de cristalização

A FIGURA 4.3, apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas a partir do MPP, usando NbCl_5 como precursor e 3 mols de AC para cada mol de Nb. Todas as amostras foram cristalizadas a 700°C por 3 horas. Estes parâmetros foram escolhidos, pois a probabilidade das amostras apresentarem uma fase isolada, neste caso a T (ortorrômbica). A única variação entre as sínteses foram os solventes utilizados: MeOH, EtOH e i-PrOH, isto porque o NbCl_5 só é solúvel em álcoois, e buscou-se a melhor relação de solubilidade. Observa-se que os três difratogramas das amostras obtidas, apresentam picos característicos da fase ortorrômbica, porém, a amostra sintetizada utilizando EtOH apresenta picos com menor definição, quando comparada às outras, o que pode indicar um ordenamento mais tardio ou uma menor cristalinidade quando comparados.

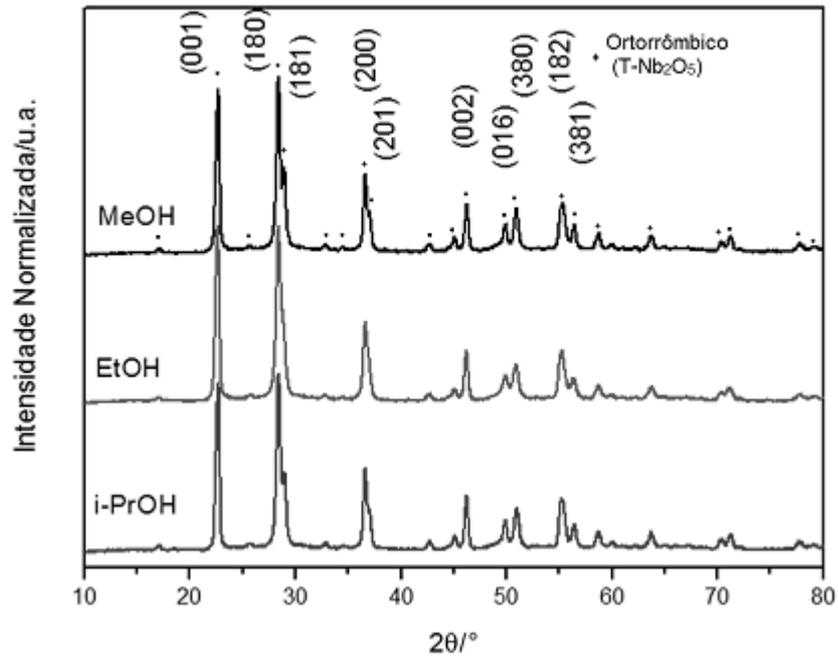


FIGURA 4.3 – Difratomogramas das amostras sintetizadas utilizando o MPP, empregando NbCl_5 como precursor de Nb^{5+} , em diferentes e solventes.

Com o intuito de avaliar a influência do método de síntese na formação do material e de suas fases, foram realizadas obtenções de Nb_2O_5 através do método de Decomposição ou MD, e OAN como reagente precursor. Os difratogramas das amostras obtidas utilizando-se tal método são mostrados na FIGURA 4.4. Nela é observada que o OAN foi totalmente degradado durante a “decomposição” em NH_4OH a 80°C por 144 horas. Inicialmente, foi formado um material com baixa cristalinidade, não sendo passível de identificação precisa utilizando fichas cristalográficas, e nem comparando com resultados obtidos na literatura. Esse material é nomeado como Amostra Precursora, e possivelmente não é Nb_2O_5 , pois nota-se uma diminuição de sua cristalinidade e não um aumento, como esperado, quando essa amostra foi submetida ao tratamento térmico a 400°C . Provavelmente a Amostra Precursora seja um material que contenha nióbio e compostos orgânicos do material de partida, como o oxalato. Na FIGURA 4.4, ainda é possível observar a evolução da cristalinidade química e de fases do Nb_2O_5 com o aumento da temperatura de tratamento térmico de 400°C até a amostra cristalizada a 700°C . A amostra tratada a 400°C por 3 horas foi avaliada comparativamente com os resultados obtidos por GRAÇA et al.⁶⁵, que indicam, apesar da ausência de picos no difratograma, o início da formação do Nb_2O_5 . Nesse caso a amostra pode ser caracterizada como a chamada fase amorfa ou ácido niobídico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), de

acordo com o trabalho de BRAUER citado por TAMURA *ibid.*⁶⁶, e os trabalhos^{19; 30; 65; 67}. A amostra que recebeu o tratamento térmico de 500°C por 3 horas observa-se a provável formação da fase TT, como previsto nas referências^{30; 67}. Esta fase, aparentemente, preserva-se ainda para a amostra submetida a 600°C, de acordo com o pico $2\theta \approx 52^\circ$. Enquanto a fase T só é observada para a amostra tratada termicamente a 700°C. Em seu difratograma são apresentados novos picos que caracterizam essa fase em questão.

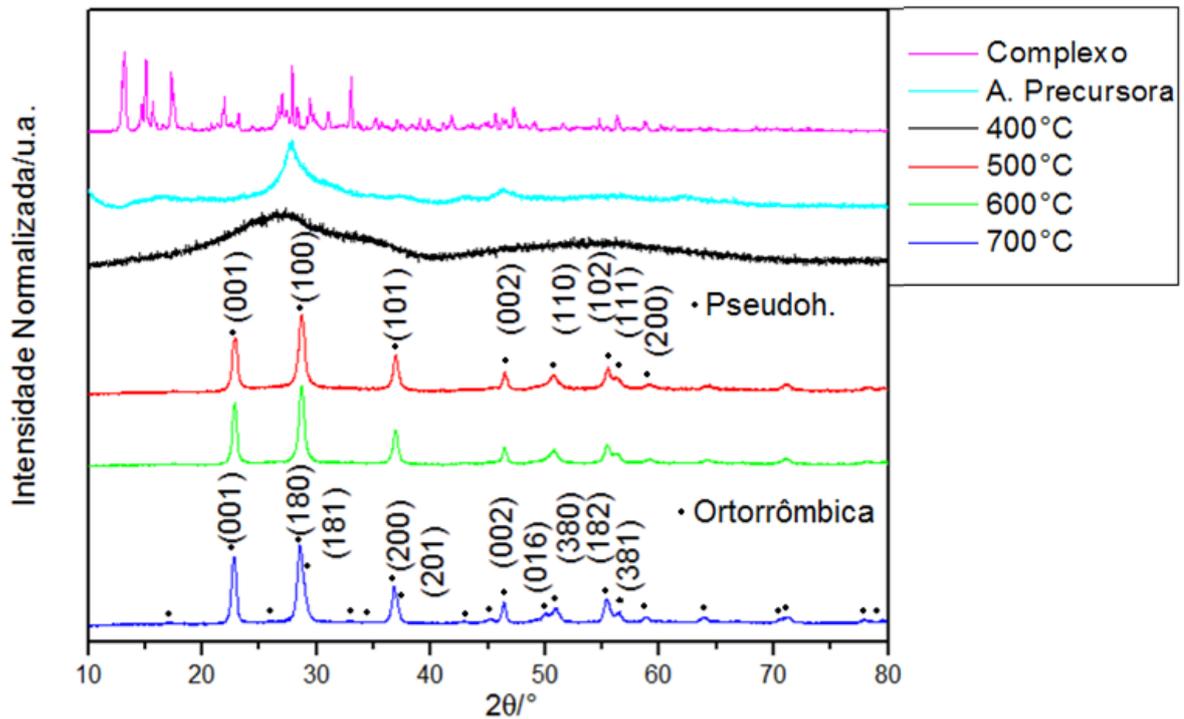


FIGURA 4.4 - Difratograma das amostras sintetizadas pelo método de decomposição, do precursor o Complexo OAN e do produto do tratamento térmico.

Ainda com o objetivo de verificar a influência do método de síntese do Nb_2O_5 , foi realizada a obtenção desse material utilizando um terceiro método, o hidrotérmico ou MH. Nele foram sintetizadas em reações de 12 horas, amostras variando o volume de mineralizador, a fim de observar influência deste no produto final desse método. Após essa etapa, foi realizada outra síntese aumentando o tempo de reação para 12 horas e mantendo o valor do mineralizador em 10 mL, o qual apresentou um desempenho melhor.

As FIGURAS 4.5 e 4.6 apresentam os difratogramas das amostras obtidas por esse método. Observa-se que todos esses difratogramas apresentam-se idênticos entre si, mostrando que as variações nos tempos de reação e nos volumes de mineralizador não influenciaram nos produtos finais. Além disto, quando se

comparam os difratogramas das FIGURAS 4.5 e 4.6 com o da Amostra Precursora sintetizada pelo MD, observa-se que também são idênticos. Isto indica que os materiais obtidos pelo MH não constituem o produto almejado, e sim um intermediário entre o complexo OAN e o Nb_2O_5 , sendo provavelmente composto por nióbio e materiais orgânicos. A produção deste outro material pode ser justificada, pela ausência dos tratamentos térmicos em fornos convencionais em temperaturas superiores à empregada, realizados nos outros procedimentos dos métodos anteriores.^{14,16,30,66,67}

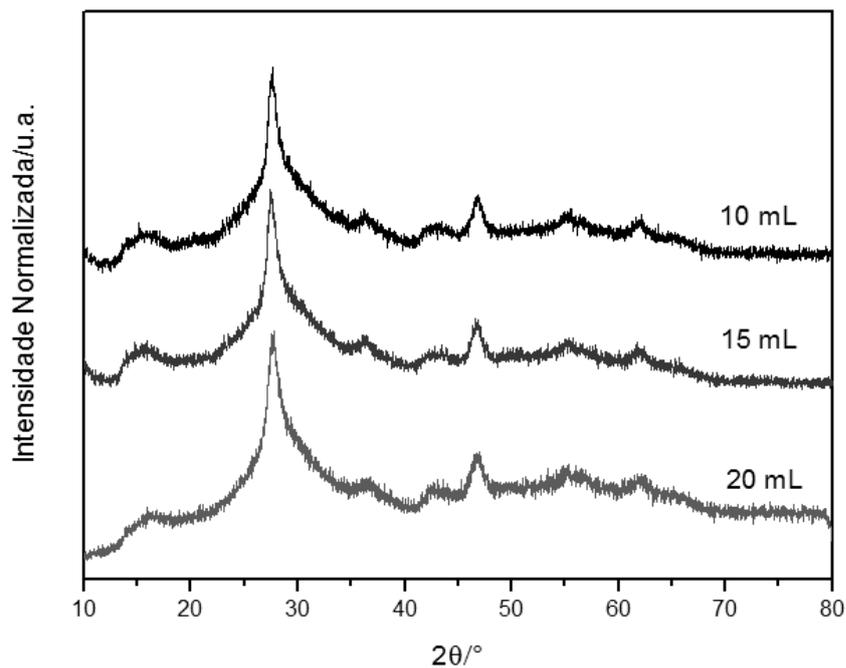


FIGURA 4.5 - Difratogramas das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico a 200°C por 12 h variando o volume de NH_4OH .

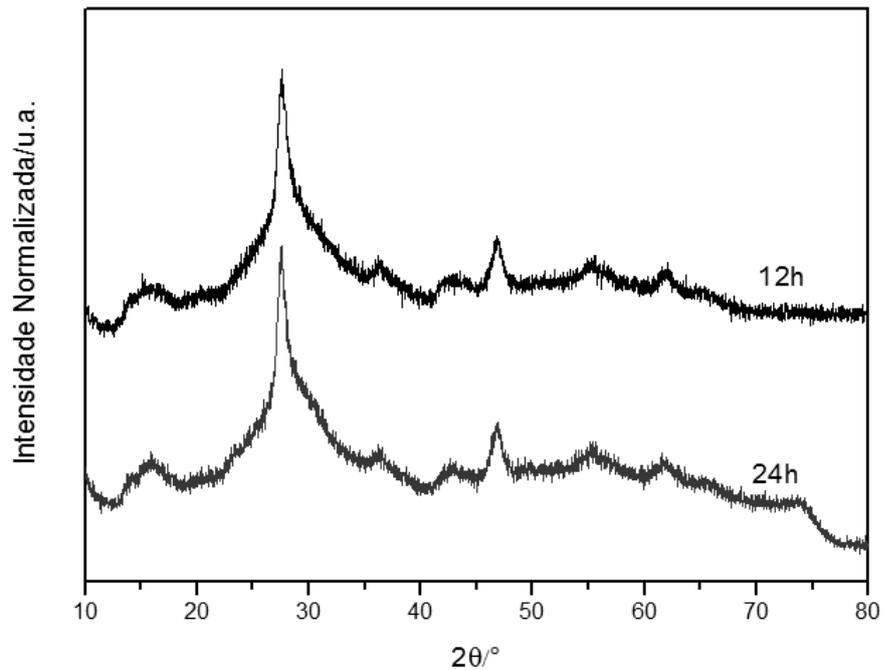


FIGURA 4.6 - Difratomogramas das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico a 200°C utilizando 10 mL de NH_4OH variando o tempo de reação.

Após a análise das FIGURAS 4.1 a 4.6, foi constatado pelos difratogramas que as constituem, que apenas o MPP e o MD produziram Nb_2O_5 , e que isto ocorreu devido aos tratamentos térmicos que os materiais foram submetidos. Foi verificado também que tais tratamentos influenciaram a estrutura e as fases dos materiais obtidos, como esperado. Alguns parâmetros como a quantidade estequiométrica de orgânicos, 3 mols de AC por mol de Nb, melhoraram a cristalização. Além disto, notou-se que os precursores de nióbio não influenciaram a média e longa distância, na estrutura dos materiais obtidos.

Ainda utilizando os difratogramas de raios X, buscou-se observar a interferência dos diferentes métodos de síntese e dos seus parâmetros modificados nos tamanhos de cristalitos. Para isto, foram calculados utilizando a equação de Scherrer e o pico com índice de Miller (001) presente nas fases TT e T. Os dados obtidos para as amostras sintetizadas pelo MPP foram descritos na TABELA 4.1, e pelo MD na TABELA 4.2.

TABELA 4.1 - Valores calculados do tamanho de cristalito para amostras sintetizadas pelo MPP.

Precursor de Nb	AC:Nb (mol:mol)	Solvente	T _c /°C	T. de Crist./nm
OAN	6:1	H ₂ O	700	12
OAN	1,5:1	H ₂ O	700	12
OAN	3:1	H ₂ O	700	11
OAN	3:1	H ₂ O	600	12
OAN	3:1	H ₂ O	500	14
NbCl ₅	3:1	MeOH	700	12
NbCl ₅	3:1	EtOH	700	10
NbCl ₅	3:1	i-PrOH	700	12

TABELA 4.2 - Valores calculados do tamanho de cristalito para amostras sintetizadas pelo MD.

Precursor de Nb	Solvente	T. de Cristalização/°C	T. de Crist./nm
OAN	NH ₄ OH	500	13
OAN	NH ₄ OH	600	16
OAN	NH ₄ OH	700	13

Através das TABELAS 4.1 e 4.2, pode-se observar que os valores dos tamanhos de cristalito das amostras sintetizadas pelo MPP e pelo MD são muito próximos, situando-se em uma faixa estreita, entre 10 e 16 nm. Isto indica que apesar do uso de procedimentos diferentes, as amostras apresentam essa característica semelhante.

Após as análises realizadas por DRX, foram feitas medidas utilizando uma técnica complementar, a espectroscopia Raman. Enquanto esta avalia uma ordem a curta e média distância dos átomos no retículo cristalino, aquela avalia a média e longa. Os espectros Raman das amostras sintetizadas pelos três métodos foram obtidos com a finalidade de confirmar a formação das fases observadas nos difratogramas de raios X das FIGURAS 4.1 a 4.6.

A FIGURA 4.7 apresenta o espectro das amostras obtidas pelo MPP variando a proporção de AC:Nb. As três amostras sintetizadas nas proporções 6:1; 3:1; 1,5:1 (AC:Nb), apresentam um pico forte e amplo em aproximadamente 694 cm⁻¹. Este modo vibracional é característico da baixa distorção octaédrica do NbO₆, indicando a presença da fase T-Nb₂O₅ de acordo com BRAYNER *ibid.*¹⁹ e GRAÇA *ibid.*⁶⁵. Isto ajuda a confirmar a presença da fase T, já observadas nos difratogramas da FIGURA 4.1. Além do pico citado, há outro modo vibracional interessante para

este trabalho. Esse está situado em 225 cm^{-1} , e corresponde a ligação Nb-O-Nb, que é característica do Nb_2O_5 .¹⁹

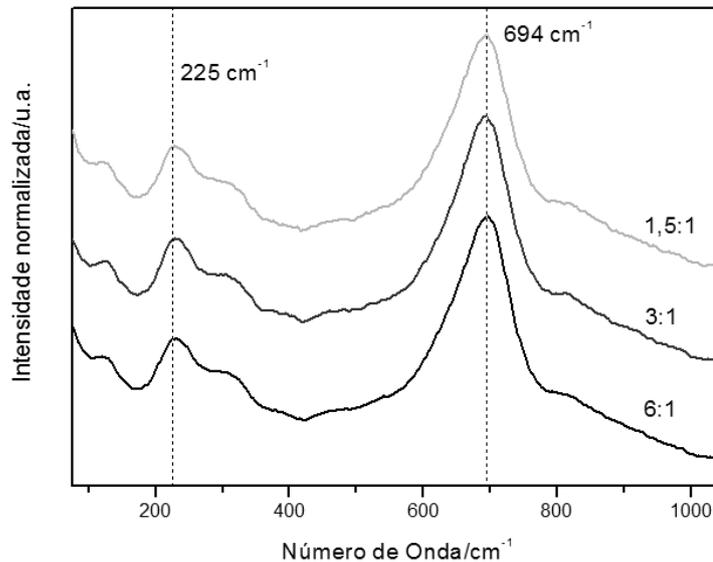


FIGURA 4.7 - Espectros Raman das amostras sintetizadas utilizando o MPP e variando a proporção molar entre AC:Nb.

A faixa entre 600 e 800 cm^{-1} reflete as distribuições NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 que são características das fase TT e T segundo JEHNG e WACHS *íbid.*²⁹. De acordo com estes autores, o aumento da cristalinidade ocasiona uma leve diferença entre os valores de deslocamento Raman de $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ para a fase TT e $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ para a T, apesar disto as estruturas se mantêm muito similares. Este deslocamento pode ser observado na FIGURA 4.8, na qual a amostra cristalizada a 500°C apresenta ambas as fases, TT e T. Observa-se ainda, que a amostra cristalizada a 600°C apresenta o pico em 694 cm^{-1} , caracterizando a fase T, mais largo que o da amostra cristalizada a 700°C , indicando a possível existência de uma mistura de fases TT e T. Essas informações ajudam a complementar as análises do difratograma de raios X da FIGURA 4.2, e ressaltam a escolha da T_c igual a 700°C , pois nela só foi detectada a fase ortorrômbica. Em todos os espectros Raman da FIGURA 4.8 apresentam o modo vibracional característica do Nb_2O_5 em 225 cm^{-1} , já discutido anteriormente.¹⁹

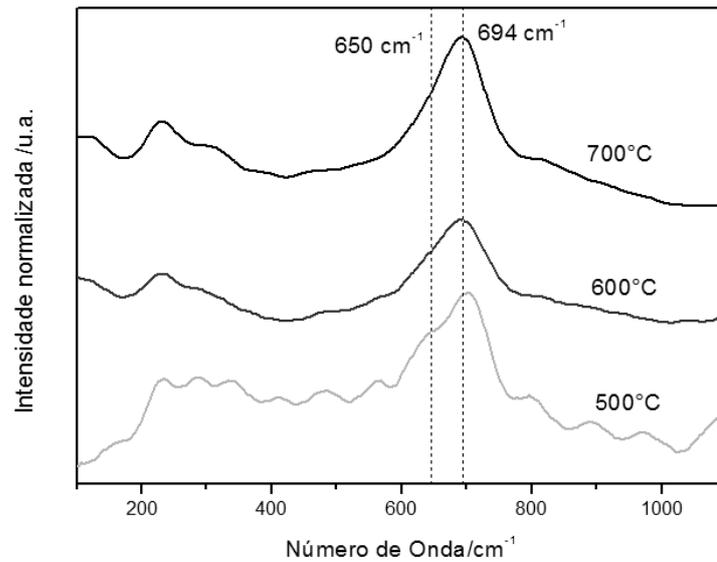


FIGURA 4.8 - Espectros Raman das amostras sintetizadas utilizando o MPP e variando a temperatura de cristalização.

A FIGURA 4.9 mostra o espectro Raman das amostras sintetizadas pelo MPP utilizando NbCl_5 , e variando o solvente entre MeOH, EtOH e i-PrOH. A análise do espectro para as amostras em questão mostrou que não houve alterações na posição dos modos vibracionais, quando comparados aos da FIGURA 4.7, indicando a presença da fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, pelo pico característico em 690 cm^{-1} e pelo pico de ligação Nb-O-Nb em 224 cm^{-1} .^{19; 65}

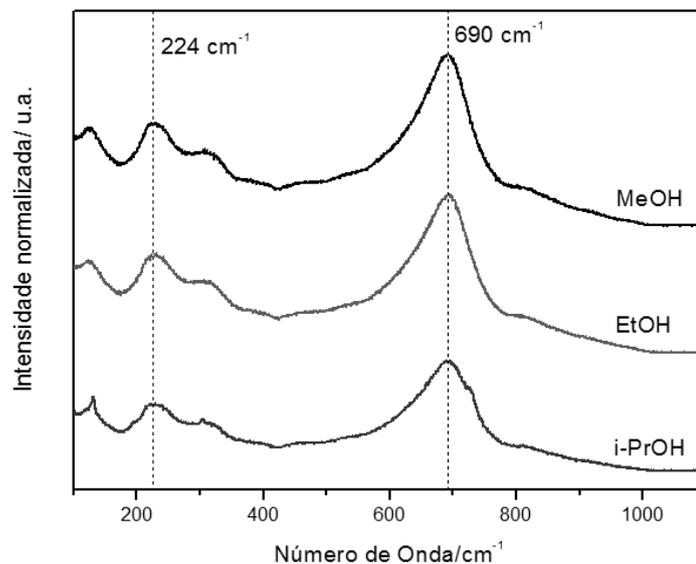


FIGURA 4.9 - Espectros Raman de amostras sintetizadas pelo MPP NbCl_5 variando o solvente.

Analisando-se as amostras sintetizadas pelo MPP, com NbCl_5 como precursor de Nb, foi observando a ausência do modo vibracional característico da

fase pseudo-hexagonal no espectro Raman da FIGURA 4.9. Soma-se a esse dado, a formação de picos característicos da fase ortorrômbica para tais amostras, no difratograma de raios X da FIGURA 4.3, sugerindo a fase ortorrômbica para essas amostras.

O espectro Raman das amostras obtidas pelo MD é mostrado abaixo, na FIGURA 4.10, observa-se nela que a amostra cristalizada a 400°C além da banda em 695 cm^{-1} , já descrita acima, apresenta um modo vibracional de baixa intensidade próximo a 950 cm^{-1} , atribuído a presença da do modo de estiramento assimétrico Nb=O,¹⁹ e indicando a presença de sítios ácidos na região, característicos do amorfo Nb₂O₅.nH₂O.⁶⁸ Isto é confirmado, quando compara-se essa região da amostras cristalizada a 400°C com as a 600°C e 700°C, nas quais não existe o ombro e conseqüentemente, os modos vibracionais dos sítios ácidos.⁶⁸ Os espectros das amostras cristalizadas a 600 e 700°C, indicam que estas apresentam a presença da fase ortorrômbica, confirmando o difratograma da amostra cristalizada a 700°C na FIGURA 4.4, e contradizendo o da amostra cristalizada a 600°C na mesma FIGURA. Uma hipótese para essa última amostra é a do MD não produzir material homogêneo nas sínteses.

Observa-se ainda na FIGURA 4.10, que os dados espectrais das amostras cristalizadas a 600 e 700°C são idênticos aos das amostras ortorrômbicas, obtidas pelo MPP. Quando se analisa o espectro da amostra cristalizada a 500°C, é possível observar que o pico anteriormente em 695 cm^{-1} , foi deslocado para um valor inferior, em 658 cm^{-1} , característico da fase TT,^{19,29} colaborando para a confirmação da dada estrutura indicada pelo difratograma da FIGURA 4.4. O espectro Raman dessa amostra apresenta também os modos vibracionais ácidos em 900 e 953 cm^{-1} ,⁶⁸ já citados acima para amostra cristalizada a 400°C.

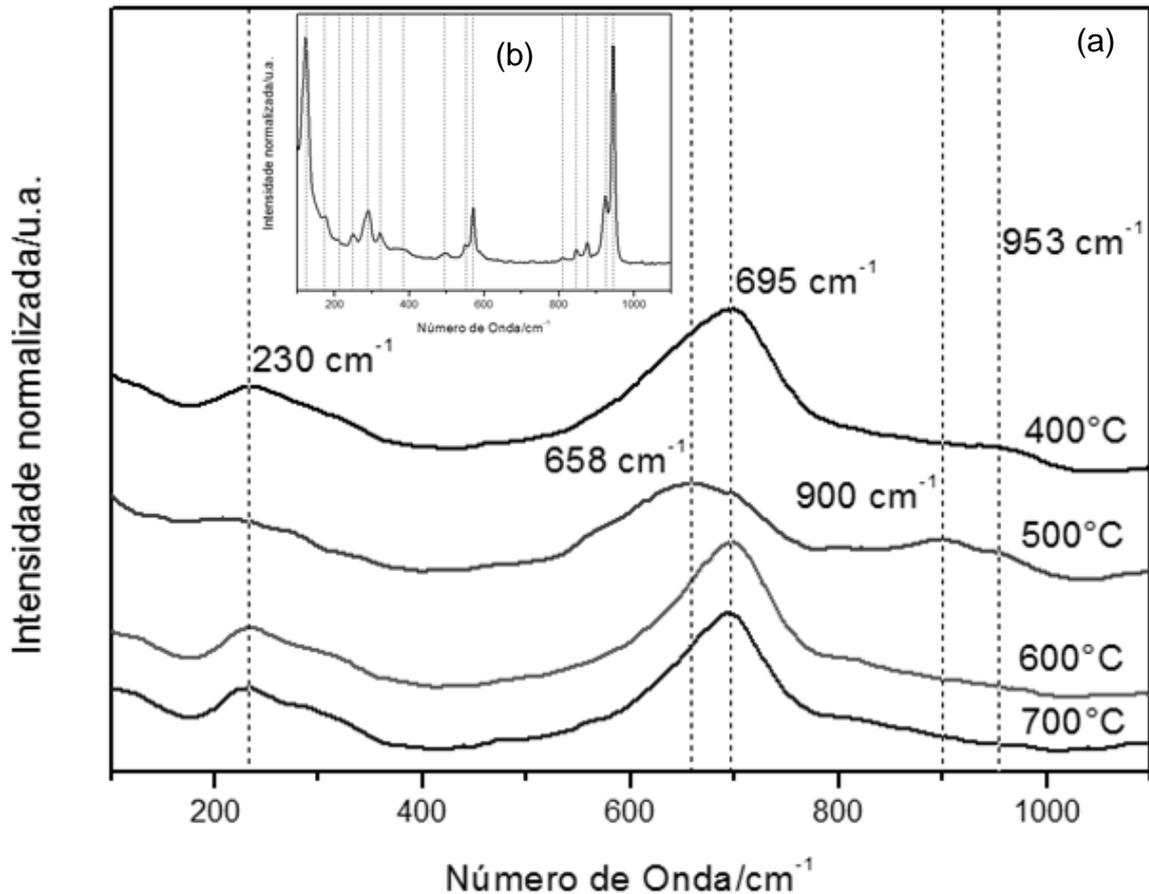


FIGURA 4.10 - Espectro Raman das amostras obtidas por MD a diferentes temperaturas de cristalização no principal (a). Espectro Raman do OAN no *inset* (b).

As FIGURAS 4.11 e 4.12 correspondem ao espectro Raman das amostras sintetizadas pelo MH, por 12 horas variando o volume do mineralizador, NH_4OH ; e das sintetizadas pelo MH, utilizando 10 mL de NH_4OH e variando o tempo de reação em 12 e 24 horas. Nelas é possível ver as bandas de maior intensidade em torno de 900 cm^{-1} , de acordo com BRAYNER *ibid.*¹⁹, esta banda em 908 cm^{-1} , presente no espectro Raman das amostras sintetizadas utilizando o MH, é descrita como um modo de estiramento simétrico da ligação Nb=O terminal e pode ser característica da fase monoclínica. MAURER *et al.*⁶⁸ também descreve essa mesma região, entre 850 e 1000 cm^{-1} , como correspondente a ligação Nb=O, porém com distribuição NbO_6 octaédrica, e que diminui conforme aumenta-se a cristalinidade, e é formada a fase TT- Nb_2O_5 . Ambos autores concordam com a presença de sítios ácidos ligados ao dado grupo,^{29, 68} fazendo com que a banda em questão esteja ligada proporcionalmente a quantidade de ácidos superficiais, e inversamente proporcionais ao aumento de cristalinidade. Comparou-se ainda esses espectros ao obtido por JEHNG *ibid.*²⁹, nos quais foi possível observar grande semelhança com o

de Oxalato de Nióbio, reforçando a hipótese levantada na análise das FIGURAS 4.4 a 4.6, da não formação de Nb_2O_5 quando o material não sofre tratamento térmico igual ou acima de 400°C . Ainda de acordo com Jehng, o aumento na ordem de ligação do nióbio tende a aumentar o valor da banda no deslocamento Raman.²⁹

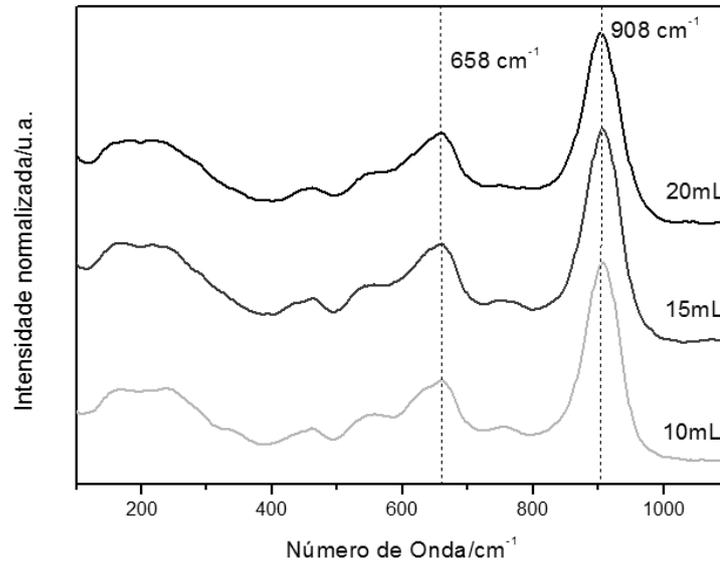


FIGURA 4.11 - Espectro Raman das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico por 12 horas, variando o volume do mineralizador.

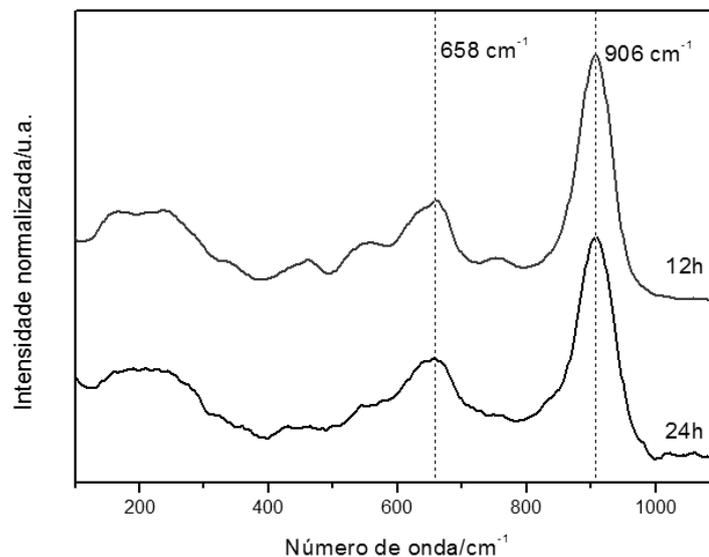


FIGURA 4.12 - Espectro Raman das amostras sintetizadas pelo método Hidrotérmico utilizando 10 mL de NH_4OH em diferentes tempos de reação.

Foi possível identificar e confirmar as fases do Nb_2O_5 para quase todas as amostras que passaram por tratamentos térmicos, com exceção da amostra sintetizada pelo MD, cristalizada a 600°C , que provavelmente apresenta mistura das fases TT e T. Em vista disto, percebeu-se uma necessidade de uma análise mais

aprofundada, e que complementasse as técnicas já apresentadas a respeito das estruturas das amostras.

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, foram realizadas como o intuito de complementar a análise estrutural, verificando se há espécies absorvidas na superfície das amostras, e observando os modos vibracionais presentes na região do infravermelho, que não são ativos no espalhamento Raman, como por exemplo, modos vibracionais centrossimétricos.

A TABELA 4.3 apresenta as bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos observados nos espectros apresentados para os métodos de síntese empregados MP, MD e MH.

TABELA 4.3 - Resumo das principais frequências de absorção na região do infravermelho dos grupos identificados no material.^{60,69-75}

Nº	Frequência/cm ⁻¹	Modo	Grupo
#1	550	Angular	Nb-O
#2	585 a 670	Angular	Nb-O-Nb
#3	800 a 880	Estiramento	Nb=O
#4	900 a 950		Nb-O estrutura distorcida
#5	1400 a 1460		Oxalatos precursores
#6	1540		Carboxilatos ionizados
#7	~1640	Angular	H-O-H
#8	~2400		CO ₂ (ar)
#9	3000		O-H estrutural
#10	~3100	Estiramento	O-H estrutural
#11	~3400	Estiramento (Adsorvidas)	O-H de H ₂ O
#12	2230		Resíduo OAN (provável)
#13	~2915		Resíduos de Cloreto
#14	1260		N-O
#15	1113	Estiramento	C-O-C ou C-O-Nb
#16	~2800		C=O

São apresentados os espectros dessa técnica, para as amostras obtidas pelo MPP, partindo do precursor OAN. A FIGURA 4.13 ilustra os resultados das amostras em que foi variada a proporção de AC:Nb, enquanto na FIGURA 4.14, foi variada a temperatura de cristalização. As bandas características do Nb₂O₅ encontradas nos espectros destas amostras são atribuídas a: $\nu = 560 \text{ cm}^{-1}$ (#1) vibração angular Nb-O; $\nu = 600 \text{ a } 670 \text{ cm}^{-1}$ (#2) vibração angular Nb-O-Nb; $\nu = 800 \text{ a}$

880 cm^{-1} (#3) estiramento Nb=O; $\nu \sim 940 \text{ cm}^{-1}$ (#4) estrutura distorcida de Nb-O. As bandas ligadas a hidrogênios superficiais, água, e/ou grupos ácidos são atribuídas a: $\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$ (#7) vibração angular H-O-H adsorvida na superfície do Nb_2O_5 ; $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ (#9) e $\nu = 3125 \text{ cm}^{-1}$ (#10) estiramento da ligação O-H estrutural; $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$ (#11) estiramento O-H de moléculas de H_2O . As bandas ligadas a outros compostos químicos e/ou resíduos orgânicos são atribuídas a: $\nu = 1400$ e 1460 cm^{-1} (#5) podem ser atribuídos a estiramentos do oxalato precursor; $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ (#6) pode estar ligado a carboxilatos ionizados, possivelmente vindos do íon oxalato $\nu = 2350 \text{ cm}^{-1}$ (#8) banda de CO_2 provavelmente do ar; $^{21,29,69-75}$ e $\nu = 2230 \text{ cm}^{-1}$ (#12) provavelmente é resíduo do precursor OAN. Observa-se ainda na FIGURA 4.14, que o espectro da amostra cristalizada a 500°C não foi representativo, isto devido à coloração acinzentada da mesma.

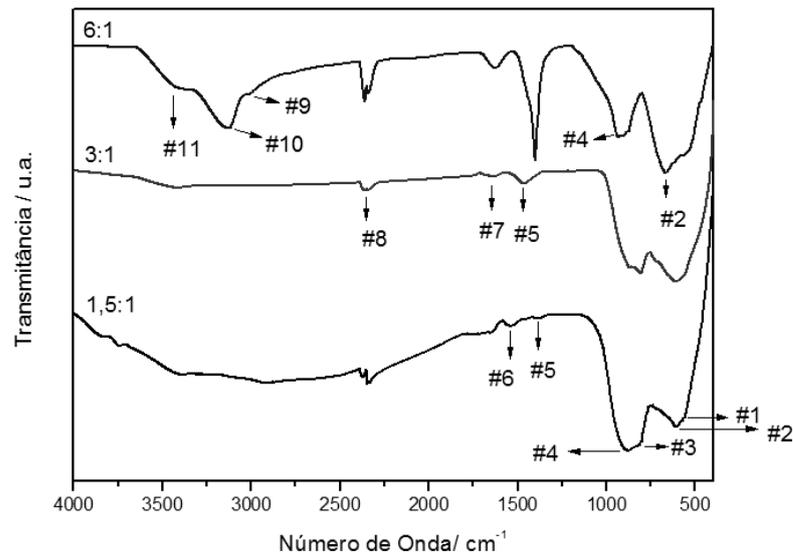


FIGURA 4.13 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MPP, cristalizadas a 700°C por 3 horas e variando a proporção molar de AC:Nb.

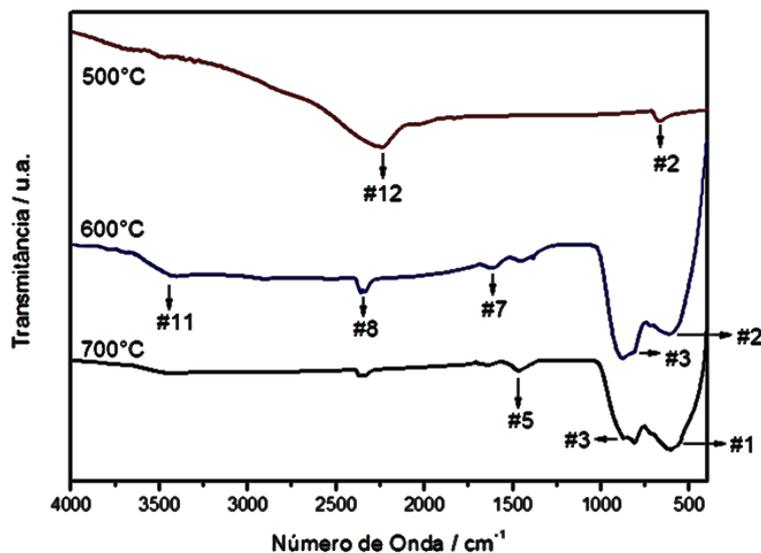


FIGURA 4.14 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MPP, na proporção molar de 3 mols de AC para 1 mol de Nb, variando a temperatura de cristalização.

Na FIGURA 4.15 o precursor utilizado foi o NbCl_5 , variando-se o solvente. Nestes resultados foi possível observar grande semelhança entre os três espectros das amostras, além disto, eles apresentaram modos vibracionais coincidentes com os resultados anteriores como os quatro modos pertencentes ao Nb_2O_5 : $\nu = 560 \text{ cm}^{-1}$ (#1); $\nu = 615 \text{ cm}^{-1}$ (#2); $\nu = 808 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu = 874 \text{ cm}^{-1}$ (#3); e $\nu \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ (#4). Apenas dois dos quatro modos relativos a grupos ligados a água e/ou hidrogênio foram observados nas FIGURAS 4.13 e 4.14 estão presentes na FIGURA 4.15. São esses o $\nu = 1626 \text{ cm}^{-1}$ (#7) e o $\nu = 3450$ (#11). Em contrapartida, há outros modos vibracionais, que podem ser relacionados aos resíduos dos materiais de partida e/ou de outros compostos também estão presentes na FIGURA 4.15. Quando se observa os espectros das FIGURAS anteriores, verifica-se que a banda $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ (#6) pode estar ligada a carboxilatos ionizados provenientes do AC. No caso da FIGURA 4.15, o modo vibracional em questão pode estar ligado a funções hidrocloreto; e o modo vibracional em $\nu = 2915 \text{ cm}^{-1}$ (#13) pode ser atribuído a resíduos de cloreto presentes na amostra. Isto se deve ao precursor de nióbio, NbCl_5 . Além dessas bandas, há algumas citadas e discutidas anteriormente como a $\nu = 1400\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ (#5) e a $\nu = 2350 \text{ cm}^{-1}$ (#8).^{21,29,69-72} Após a análise completa dos espectros confirma-se a presença de resíduos de carboxilatos ionizados e cloretos, apesar da cristalização a 700°C .

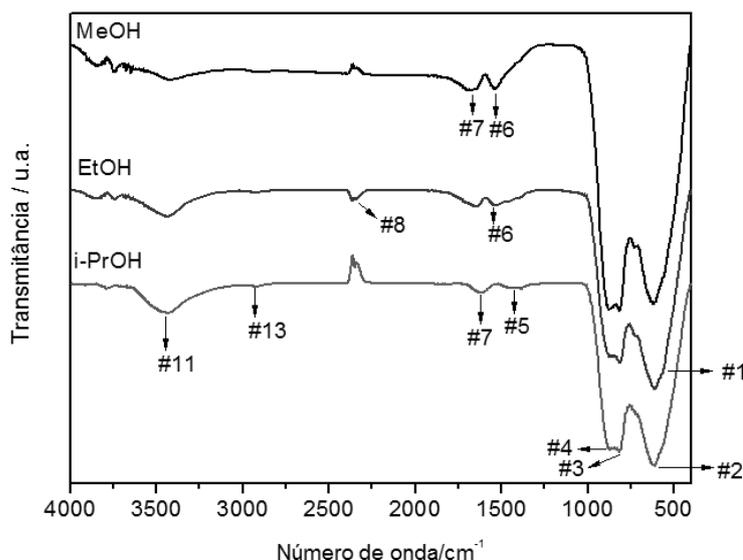


FIGURA 4.15 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MPP a partir do NbCl_5 , utilizando a proporção molar 3:1 (AC:Nb), cristalizadas a 700°C por 3 horas variando o solvente.

Os espectros de FTIR para as amostras obtidas pelo método MD variando a temperatura de cristalização são apresentados na FIGURA 4.16. Analisando-se estes espectros, observam-se os quatro modos vibracionais característicos do Nb_2O_5 já descritos anteriormente: $\nu = 585 \text{ cm}^{-1}$ (#1); $\nu = 670 \text{ cm}^{-1}$ (#2); $\nu = 868$ e 880 cm^{-1} (#3); $\nu = 950 \text{ cm}^{-1}$ (#4). Esses espectros apresentam em relação aos modos vibracionais ligados a grupos ácidos e/ou a água: $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ (#7); 3018 cm^{-1} (#9); $\nu = 3123 \text{ cm}^{-1}$ (#10); $\nu = 3430 \text{ cm}^{-1}$ (#11). Os espectros de FTIR dos materiais obtidos pelo MD apresentam, principalmente, para as amostras cristalizadas a temperaturas menores como a 400 e 500°C , modos vibracionais relacionados a outros componentes, como os já citados anteriormente $\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ e ombro em $\nu = 1470 \text{ cm}^{-1}$ (#5) ligados a carbonos residuais; $\nu = 2338 \text{ cm}^{-1}$ (#8) refere-se ao CO_2 presente no ambiente e modos não observados ainda como $\nu = 1260 \text{ cm}^{-1}$ (#14) pode estar relacionada a ligação N-O; $\nu = 1113 \text{ cm}^{-1}$ (#15) pode ser ligado ao estiramento C-O-C, mas provavelmente está relacionado com a vibração angular C-O-Nb.^{21,29,69-72}

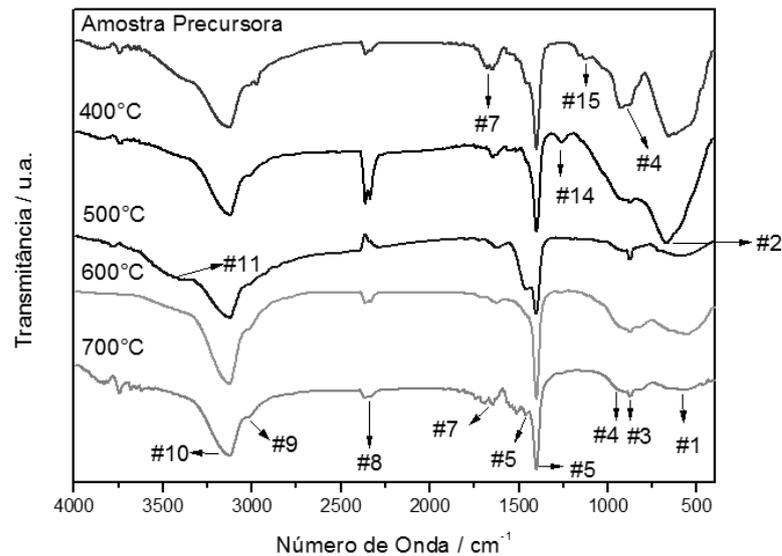


FIGURA 4.16 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MD variando a temperatura de cristalização.

Os espectros obtidos na região do infravermelho das amostras hidrotermalizadas, quando comparados aos das amostras sintetizadas pelo MD, apresentam a separação mais evidente entre as bandas (#1) e (#2), da banda (#4). O mesmo ocorre para a Amostra Precursora da FIGURA 4.16. Os espectros das amostras sintetizadas pelo MH apresentam as mesmas bandas em todos os casos, e com intensidades muito semelhantes. Apenas três modos vibracionais, dos discutidos, ligados a Nióbio-Oxigênio: $\nu = 550 \text{ cm}^{-1}$ (#1); $\nu = 673 \text{ cm}^{-1}$ (#2); $\nu = 928 \text{ cm}^{-1}$ (#3). Isto reforça as hipóteses levantadas nas análises de DRX, do material obtido não corresponder ao Nb_2O_5 , mas de um composto precursor anterior à formação deste material. São observadas também as relacionadas à água ou espécies ácidas: $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ (#7); $\nu = 3014 \text{ cm}^{-1}$ (#9) e $\nu = 3145 \text{ cm}^{-1}$ (#10). Além das relacionadas a outros componentes, como as já conhecidas e discutidas como: $\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ (#5); $\nu = 2364 \text{ cm}^{-1}$ (#8); além de um novo modo vibracional foi observado em $\nu = 2792 \text{ cm}^{-1}$ (#16), que provavelmente está relacionado com as ligações C=O, vindo da espécie oxalato. Observou-se na FIGURA 4.18 que não ocorreram mudanças significativas com o aumento do tempo de reação.

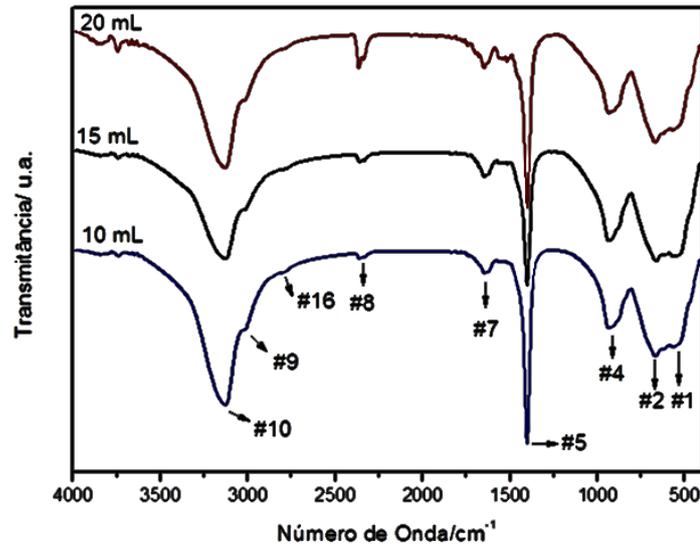


FIGURA 4.17 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MH variando o volume de mineralizador.

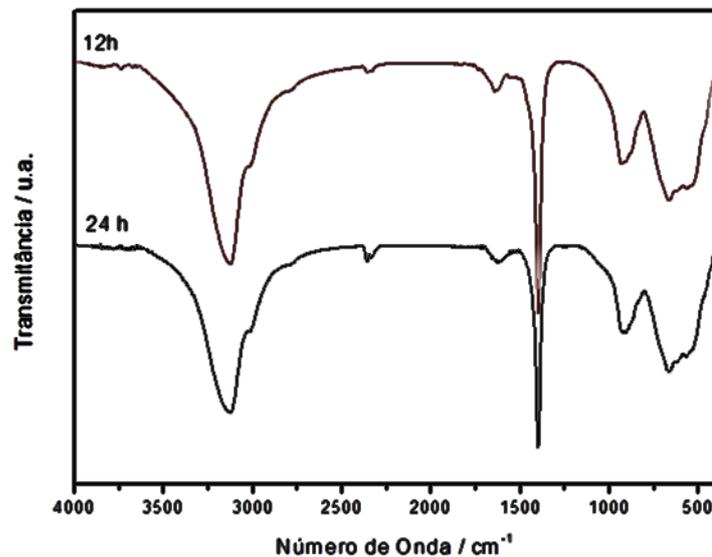


FIGURA 4.18 - Espectro de FTIR das amostras sintetizadas pelo MH variando o tempo de reação.

Depois de realizada as caracterizações estruturais dos materiais sintetizados, foram feitos estudos a respeito das energias de *band gap* ou *gap* de energia das mesmas utilizando Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis e aplicando a equação de Wood-Tauc^{76,77} (Eq. 4.1) no espectro obtido.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Na qual α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação, E_g é a energia de band gap, A é uma constante e n depende do tipo de transição que ocorre entre as bandas do semiconductor, em uma

transição direta $n = 1$, enquanto para uma transição indireta $n = 4$. De acordo com ⁷⁷, o valor do *band gap* pode ser obtido extrapolando para zero em $(\alpha h\nu)^2$ uma reta tangente do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (Tauc), obtendo-se assim, que o valor do *band gap* é aproximadamente o valor no qual a reta intercepta o eixo $h\nu$. A técnica descrita pode ser observada na FIGURA 4.19.

Os valores dos *band gaps* obtidos apresentam uma variação de aproximadamente 0,5 eV, dentro de uma faixa entre 2,75 e 3,27 eV. Estes valores de *band gap* estão abaixo do descrito por ZHAO *ibid.*¹⁷ para o Nb_2O_5 (3,4 eV). Após a obtenção desses valores, foram realizadas comparações entre as rotas sintéticas utilizadas neste trabalho, porém as diferenças dentro dos grupos de comparação não se mostraram relevantes. Isto pode ser observado nas FIGURAS 4.20 a 4.25, que mostra as comparações entre as amostras sintetizadas.

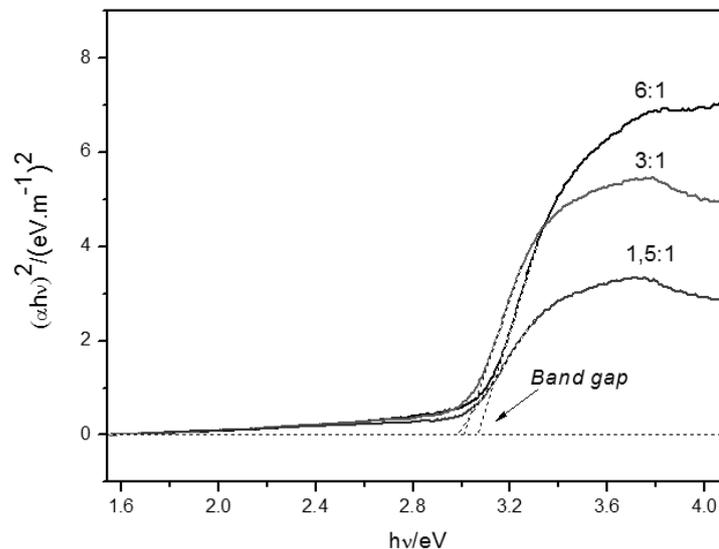


FIGURA 4.19 – Obtenção do valor do *band gap* por intermédio do gráfico $(\alpha h\nu)^2$ empregando-se $h\nu$ (Tauc) de DRS, das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando OAN como precursor, T_c igual a 700°C e variando a proporção de AC:Nb.

Os gráficos das amostras sintetizadas pelo MPP utilizando o OAN, a proporção molar de 3:1 (AC:Nb) e variando a T_c (FIGURA 4.20); e utilizando o NbCl_5 , variando o solvente (FIGURA 4.21); são similares ao gráfico apresentado na FIGURA 4.19.

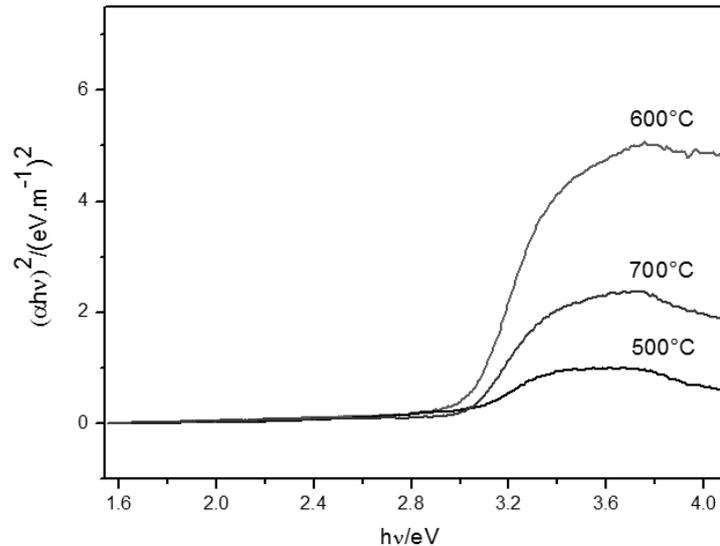


FIGURA 4.20 - Gráfico $(\alpha hv)^2$ por hv (Tauc) de DRS para amostras sintetizadas pelo MPP e OAN, utilizando a proporção de 3 mols de AC:Nb e variando a T_c .

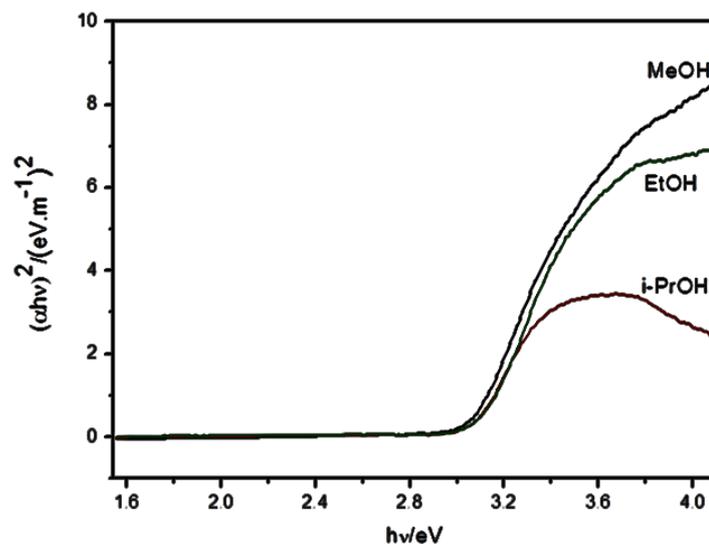


FIGURA 4.21 - Gráfico $(\alpha hv)^2$ por hv (Tauc) de DRS para amostras sintetizadas pelo MPP e $NbCl_5$, utilizando 3 mols de AC:Nb, T_c igual a $700^\circ C$ e variando o solvente.

A FIGURA 4.22 apresenta o gráfico de DRS para as amostras sintetizadas pelo MD com o OAN como precursor. Essa imagem é de grande importância para este trabalho, pois se pode observar que a amostra cristalizada a $400^\circ C$ demonstra estar com um aspecto de menor organização através da sua curva mais suave, coincidindo com seu difratograma presente na FIGURA 4.4. Enquanto isto, as amostras cristalizadas a 500, 600 e $700^\circ C$ apresentam uma curva mais íngreme, característica de amostras cristalinas.⁷⁸ Isto condiz com seus difratogramas também presentes na FIGURA 4.4. Outra informação relevante extraída da FIGURA

4.22, é que a Amostra Precursora apresenta um valor de *band gap* muito diferente dos obtidos para as amostras de Nb₂O₅ sintetizadas e da literatura, confirmando a hipótese levantada anteriormente, do material não ser o pentóxido de nióbio.

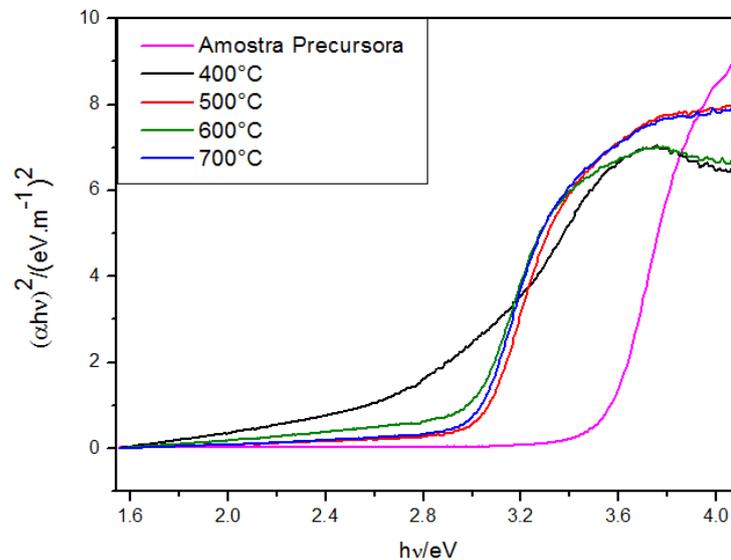


FIGURA 4.22 Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (Tauc) de DRS para amostras sintetizadas pelo MD e OAN, variando a temperatura de cristalização.

Analisando-se a FIGURA 4.23, observa-se que as amostras sintetizadas pelo MH, e utilizando 10 e 20 mL de mineralizador, apresentam curvas mais suaves caracterizando que estas apresentam menor organização quando comparada a amostra sintetizada usando 15 mL do mineralizador, que apresenta uma curva mais íngreme. Porém essa informação a respeito da organização não é confirmada pelos difratogramas da FIGURA 4.5.

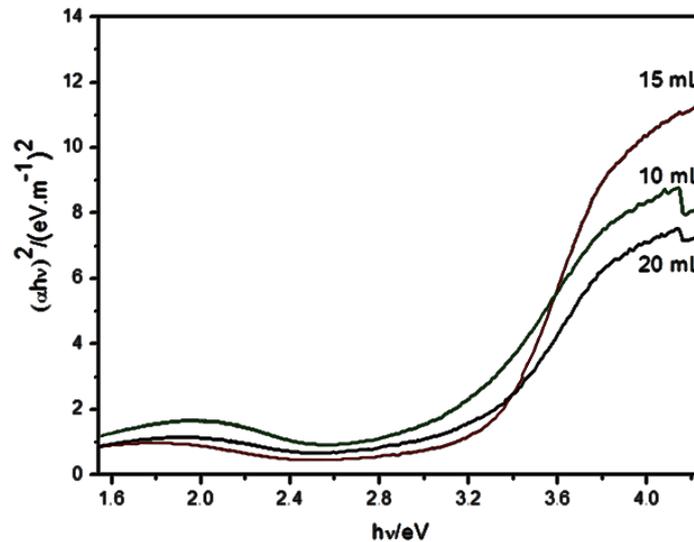


FIGURA 4.23 - Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (Tauc) de DRS para amostras sintetizadas pelo MH e OAN, variando o volume de mineralizador.

É demonstrada na FIGURA 4.24 dois *band gaps* para a amostra sintetizada pelo MH por 24 horas, enquanto a amostra sintetizada por 12 horas apresenta apenas um *band gap*. A presença de dois *band gaps* diferentes, podendo sinalizar a coexistência de diferentes fases na mesma amostra, isto indicaria a que uma porção da amostra mudou de fase entre 12 e 24 horas. Porém essa informação não pode ser confirmada pela difração de raios X ou pelo espectro FT-Raman, respectivamente nas FIGURAS 4.6 e 4.12.

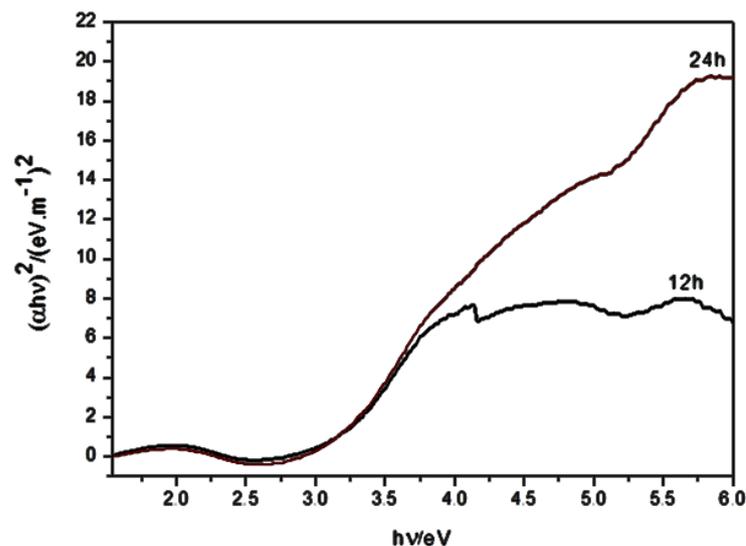


Figura 4.24: Gráfico $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ (Tauc) de DRS para amostras sintetizadas pelo MH e OAN, variando o tempo de reação e valores dos respectivos Band Gaps.

Estão listados na TABELA 4.5 os valores de *band gap* obtidos traçando a tangente nos gráficos das FIGURAS 4.19 a 4.24.

TABELA 4.4 – Valores de *Band Gaps* medidos nas FIGURAS 4.19 a 4.24.

FIGURAS	Método	Variação	Band Gap/eV
4.19	MPP	6:1	3,0
		3:1	3,0
		1,5:1	3,0
4.20	MPP	500°C	2,9
		600°C	3,0
		700°C	3,0
4.21	MPP	MeOH	3,1
		EtOH	3,1
		i-PrOH	3,1
4.22	MD	A. Precursora	3,6
		400°C	2,8
		500°C	3,0
		600°C	3,0
		700°C	3,0
4.23	MH	10 mL	3,2
		15 mL	3,3
		20 mL	3,2
4.24	MH	12h	3,2
		24h	3,2

Os valores mostrados na TABELA 4.5, correspondentes às amostras amorfa, TT e T sintetizadas pelo MPP e MD, estão situadas próximas a 3,0 eV. Estes valores estão abaixo dos esperados para o Nb₂O₅, como os 3,4 eV citados por ZHAO *ibid.*¹⁷; e da faixa entre 3,2 e 4,0 eV citada por AEGERTER *ibid.*¹⁶. Os valores obtidos para as amostras sintetizadas pelo MH, situam-se em torno de 3,2 eV; estão dentro da faixa citada por AEGERTER, porém abaixo da esperada por ZHAO.

Após o cálculo dos valores de *band gaps* das amostras, foram obtidas imagens de microscopias eletrônicas a fim de observar diferenças entre as formas, os tamanhos e as distribuições das partículas. As FIGURAS 4.25 a 4.27 apresentam imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MPP. As amostras sintetizadas por esse método utilizando o OAN como precursor de nióbio e a temperatura de cristalização a 700°C, variando a proporção em quantidade de matéria de AC:Nb constituem a FIGURA 4.25. Nela é possível observar que nas três amostras, as partículas estão aglomeradas, o que é característico do método utilizado na síntese. Observa-se também que independente da proporção de AC:Nb, as imagens apresentam partículas sinterizadas, o que ocorreu devido ao tratamento

térmico de cristalização, a 700°C por 3 horas. Utilizando o *software* Image J foram realizadas a contagem e as medidas das nanopartículas, a partir destas foram calculados o tamanho médio das nanopartículas, o desvio padrão, o tamanho máximo e o mínimo utilizando o *software* excel. Estes valores estão listados na TABELA 4.6, e nela pode-se observar que o valor médio do tamanho das nanopartículas de Nb₂O₅ diminui conforme a proporção de AC para nióbio também diminui, apesar disto, os valores das amostras 3:1 e 1,5:1 estão dentro dos valores de desvio padrão, indicando que suas diferenças não são consideráveis. Os tamanhos máximos e mínimos obtidos seguem o padrão do valor médio obtido. Observa-se também na TABELA 4.6 que a amostra sintetizada na proporção 3:1 apresentou o maior desvio padrão entre as amostras analisadas, somando a isto a utilização da distribuição normal, tem-se que a amostra em questão abrange uma faixa de distribuição de tamanhos maior que as outras, variando de 31 a 55 nm para 68,3% da população de nanopartículas.

Ao analisarem-se as imagens da FIGURA 4.25, é possível notar semelhanças nas formas das nanopartículas de Nb₂O₅.

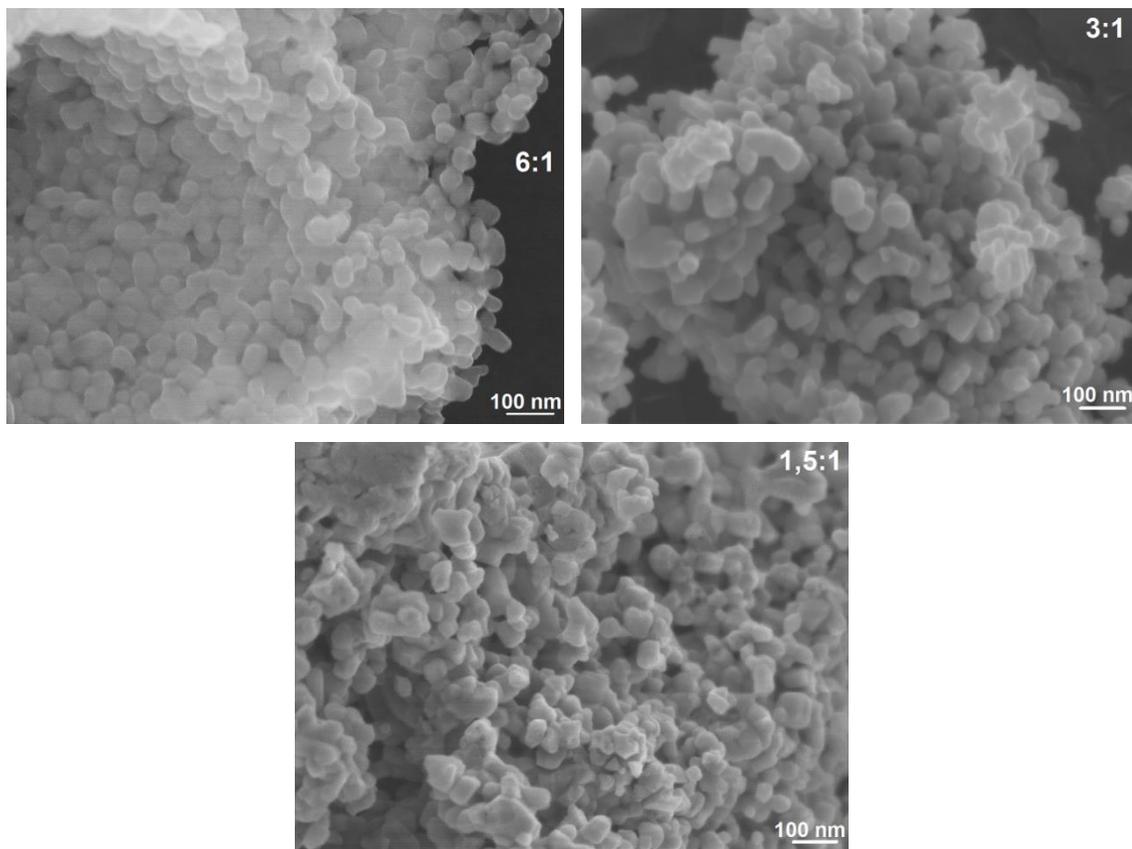


FIGURA 4.25 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando diferentes proporções de AC:Nb em mol, OAN como precursor de Nb e cristalizadas a 700°C por 3 horas.

TABELA 4.5 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando OAN como precursor de Nb e temperatura de cristalização igual a 700°C, variando a proporção molar de AC:Nb.

	6:1	3:1	1,5:1
Tamanho Médio/nm	61 ± 11	43 ± 12	40 ± 9
Mínimo/nm	38	23	16
Máximo/nm	89	79	57

Através da TABELA 4.6 pode-se observar que embora os valores estejam próximos, quanto maior a quantidade de matéria orgânica, AC e EG, maior o tamanho das NPs.

As amostras sintetizadas pelo MPP utilizando OAN, na proporção de quantidade de matéria de 3 mols de AC para 1 mol de Nióbio, variando a temperatura de cristalização entre 500°C e 600°C são apresentadas na FIGURA 4.26, já que a cristalizada a 700°C é apresentada com a legenda 3:1 na FIGURA 4.25. Nas imagens obtidas pelo MEV-FEG é possível observar a agregação das partículas, já discutida anteriormente. Além disso, observa-se que o aumento da temperatura influencia no tamanho das partículas, promovendo um visível aumento delas, isto pode ser analisado mais detalhadamente na TABELA 4.7. Não foi realizada a distribuição e os cálculos estatísticos sobre o tamanho das partículas cristalizadas a 500°C, pois estas apresentaram valores inferiores a 10 nm, dificultando a realização de tal procedimento, devido ao limite de detecção do microscópio. Apesar disto, constatou-se um aumento significativo em relação ao tamanho das NPs, quando estas foram submetidas ao tratamento térmico a 600°C por 3 horas. A distribuição das partículas não sofreu modificações com o aumento da temperatura. Nos três casos há grandes aglomerados de NPs, característicos do MPP.

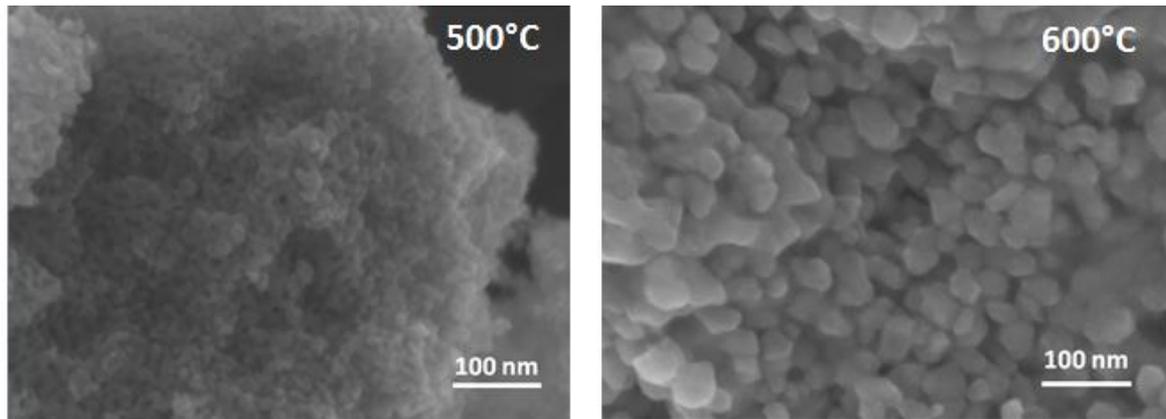


FIGURA 4.26 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando 3 mols de AC e 1 mol de Nb, OAN como precursor de Nb e cristalizadas a diferentes temperaturas por 3 horas.

TABELA 4.6 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando OAN como precursor de Nb, proporção molar de 3AC:Nb e variando a temperatura de cristalização.

	500°C	600°C	700°C
Tamanho Médio/nm	<10	26 ± 7	43 ± 12
Mínimo/nm	<10	13	23
Máximo/nm	<10	44	79

As amostras obtidas pelo MPP, a proporção 3:1 em mols de AC:Nb, utilizando NbCl_5 como precursor deste e cristalizadas a 700°C por 3 horas, variando os solventes são apresentadas na FIGURA 4.27. Verifica-se que ocorreu sinterização nas amostras, sendo a mais evidente na amostra sintetizada utilizando etanol. Nesta amostra, ainda foi possível observar poros em sua superfície, provenientes da sinterização. Nota-se que as rotas que utilizaram metanol e isopropanol apresentam grande semelhança do ponto de vista morfológico, e apesar das partículas aglomeradas, foi possível definir seus contornos, e conseqüentemente o seus tamanhos. A síntese utilizando o isopropanol apresentou partículas com o tamanho médio menor que as usando metanol. Além disso, mostrou uma faixa mais estreita e uniforme de tamanhos, que pode ser observada ao analisar o desvio padrão e também os valores das menores e das maiores partículas, que estão descritos na TABELA 4.8.

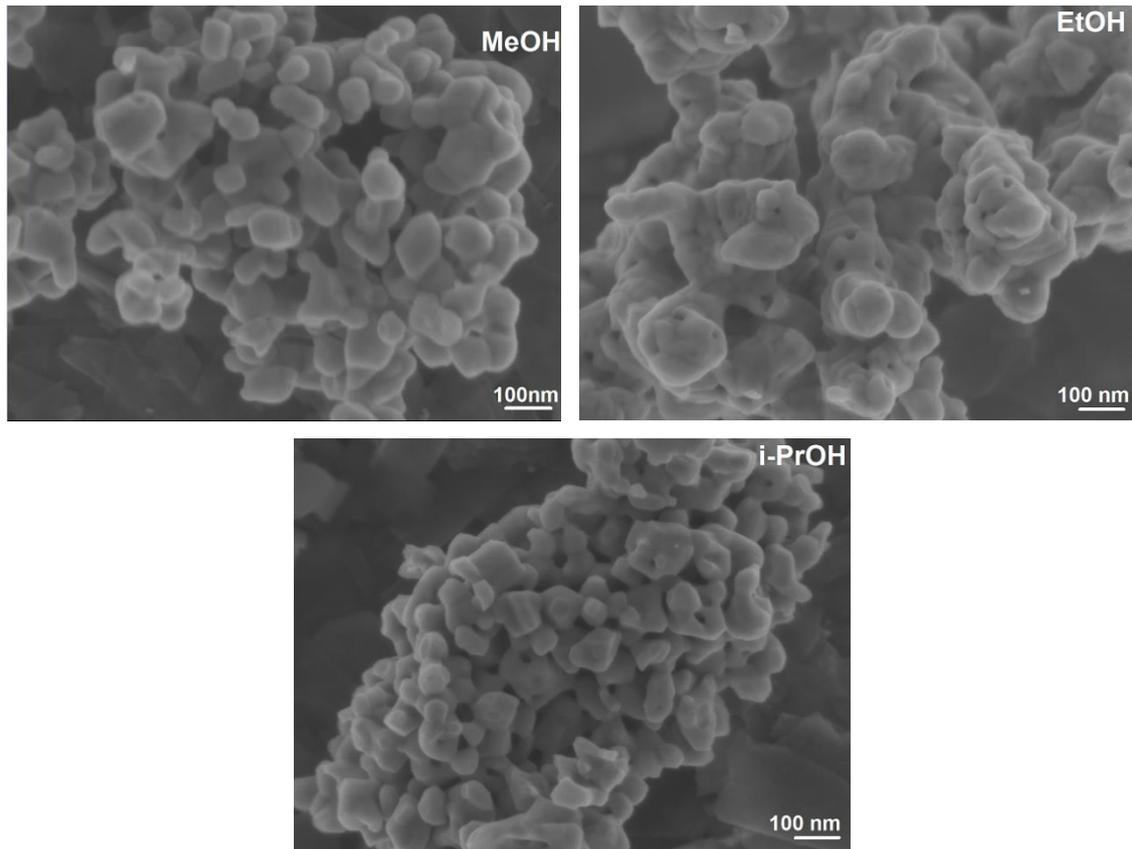


FIGURA 4.27 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando 3 mols de AC e 1 mol de Nb, NbCl_5 como precursor de Nb e cristalizadas a 700°C por 3 horas, variando o solvente.

TABELA 4.7 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MPP, utilizando NbCl_5 como precursor de Nb, proporção molar de 3AC:Nb, temperatura de cristalização 700°C e variando o solvente.

	MeOH	i-PrOH
Tamanho Médio/nm	65 ± 20	49 ± 13
Mínimo/nm	34	27
Máximo/nm	125	82

As imagens de MEV-FEG das amostras formadas pelo MD são apresentadas na FIGURA 4.28. Observa-se que inicialmente elas possuem certa diferença nas formas quando comparadas as sintetizadas pelo MPP, e com o aumento da temperatura de cristalização, o formato das partículas obtidas pelo MD vai se assemelhando ao das obtidas pelo MPP, devido ao aumento da cristalização. A amostra que não passou pelo tratamento térmico de cristalização, e as duas que passaram pelos mais brandos, a 400°C e 500°C por 3 horas, apresentam-se

foliformes, com uma superfície de aspecto mais “macio”. Conforme se aumentou a temperatura de cristalização, as amostras passam a apresentar formas mais compactas. As cristalizadas a 600°C e 700°C apresentam-se muito parecidas com as sintetizadas pelo MPP, utilizando OAN e variando a temperatura. O tamanho das partículas foi mensurado apenas para essas duas últimas amostras, as cristalizadas a 600 e 700°C. Obteve-se que o tamanho médio das partículas diminuiu com o aumento da temperatura. Além disso, observou-se uma homogeneidade maior dos tamanhos quando se compara este método ao MPP, para a amostra cristalizada a 700°C. Sua faixa de distribuição de tamanhos entre a menor e a maior partícula medida é inferior a 28 nm, valor próximo do obtido para a distribuição normal levando em conta 95% da população. A amostra cristalizada a 600°C apesar de apresentar a faixa de distribuição de tamanhos superior a anterior, também é mais estreita, se comparada ao MPP. Esses dados podem ser observados na TABELA 4.9.

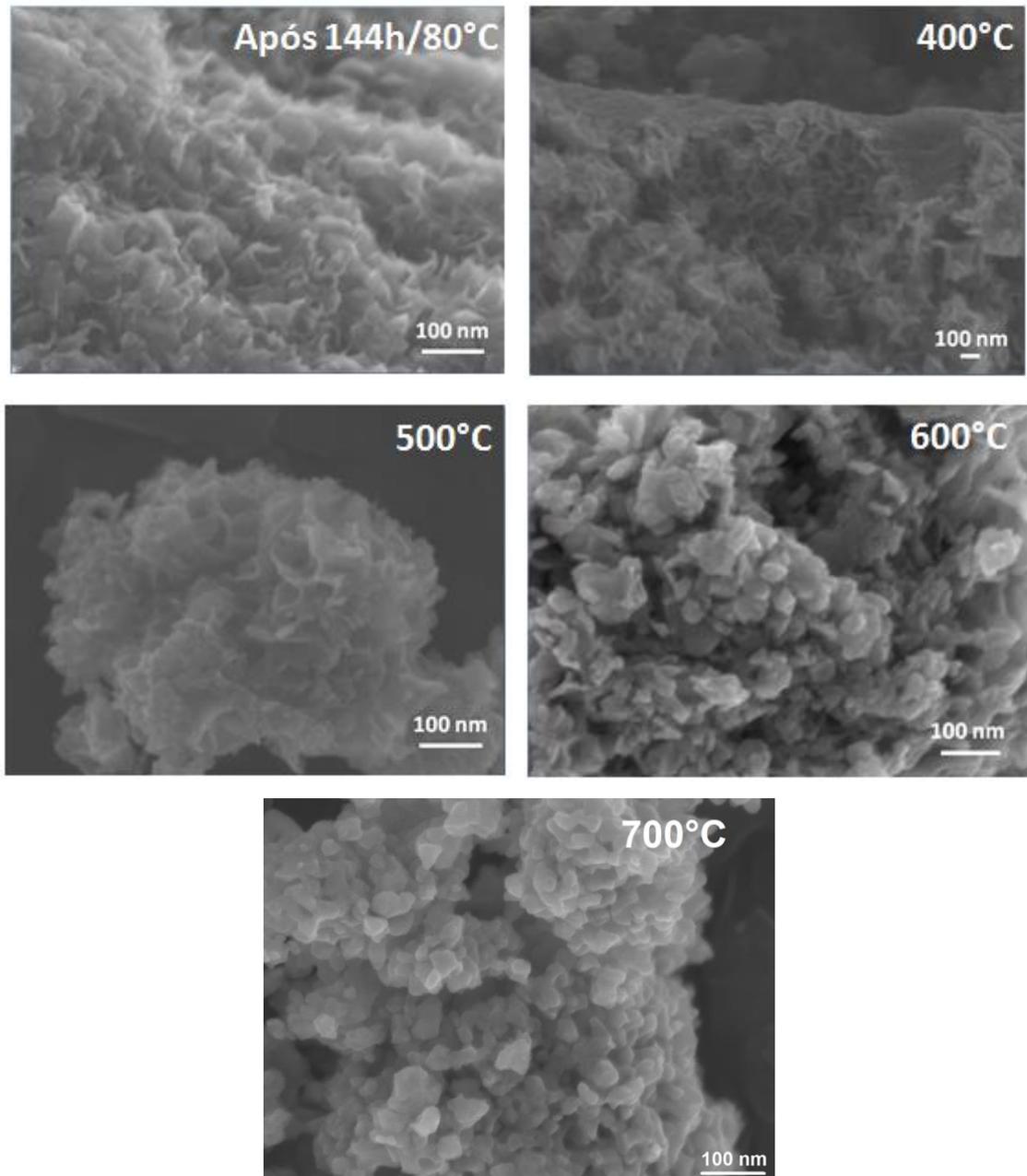


FIGURA 4.28 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MD a diferentes tratamentos térmicos.

TABELA 4.8 - Dados estatísticos a respeito do tamanho das nanopartículas das amostras sintetizadas pelo MD, utilizando OAN como precursor de Nb, variando a temperatura de cristalização.

	600°C	700°C
Tamanho Médio/nm	44 ± 10	27 ± 7
Mínimo/nm	26	15
Máximo/nm	67	43

Foram obtidas também, imagens de MEV-FEG para as amostras sintetizadas pelo MH variando o volume do mineralizador, FIGURA 4.29, e variando o tempo de reação, FIGURA 4.30. As imagens da primeira mostram superfícies com aspectos foliares, semelhantes às obtidas pelo MD a 400 e 500°C. Como observado anteriormente nos difratogramas das FIGURAS 4.4, 4.5 e 4.6, essas duas amostras apresentam um precursor com os mesmos padrões de DRX dos materiais obtidos pelo MH. Neste caso, como para as amostras citadas e sintetizadas pelo MD, não foram realizadas medidas de tamanho de partículas. Na segunda série de imagens, FIGURA 4.30, observou-se que o tempo de reação influenciou na forma, e conseqüentemente na superfície da amostra submetida à reação hidrotérmica por 24 horas, não concordando com trabalho de LOPES et al. ^{22,79}, o qual apresentou partículas semelhantes após reações hidrotermais a 12 e 24 horas. Neste presente trabalho, a amostra hidrotermalizada por 24 horas apresentou partículas bem definidas, com formato indefinido, o que possibilitou a realização das medidas de tamanho de partícula e, posteriormente algumas análises estatísticas, conforme a TABELA 4.9. Notou-se que conforme o material se ordena, ele passa a perder o aspecto foliar.

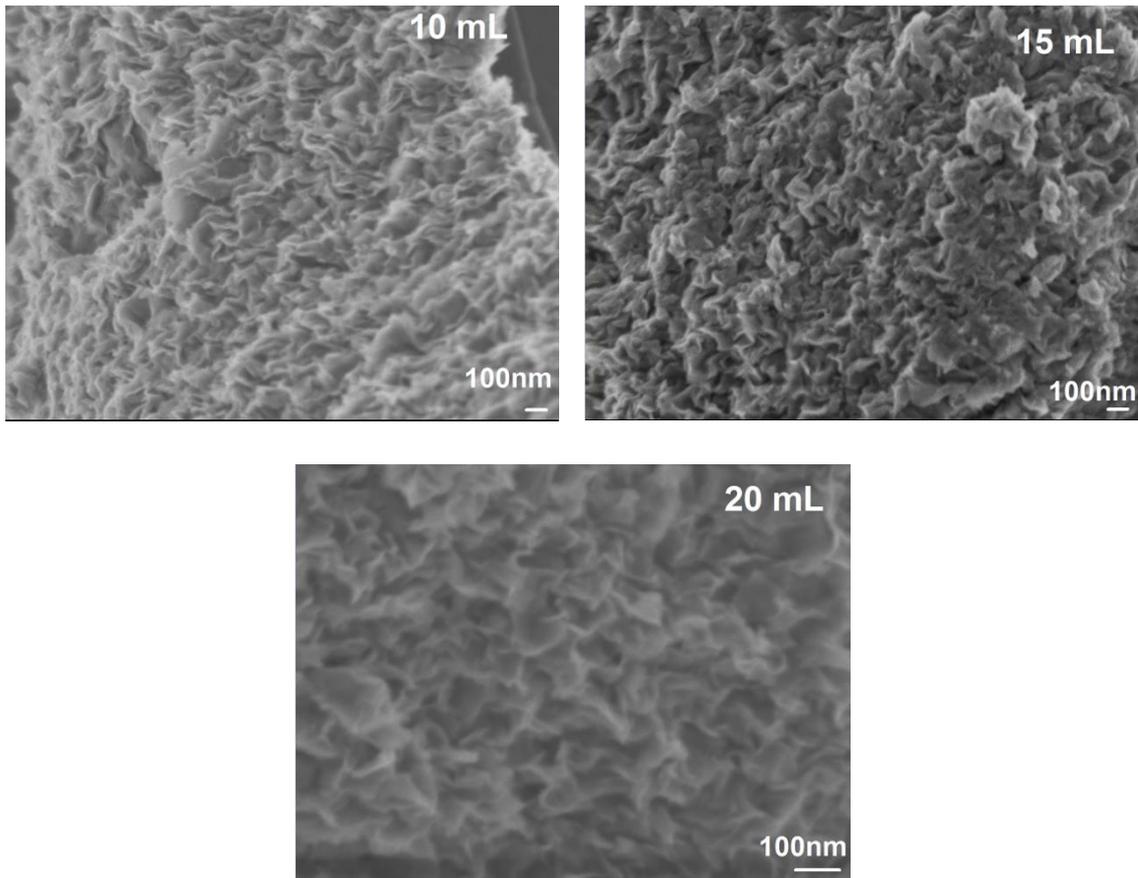


FIGURA 4.29 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MH por 12 horas, utilizando diferentes volumes do mineralizador NH₄OH.

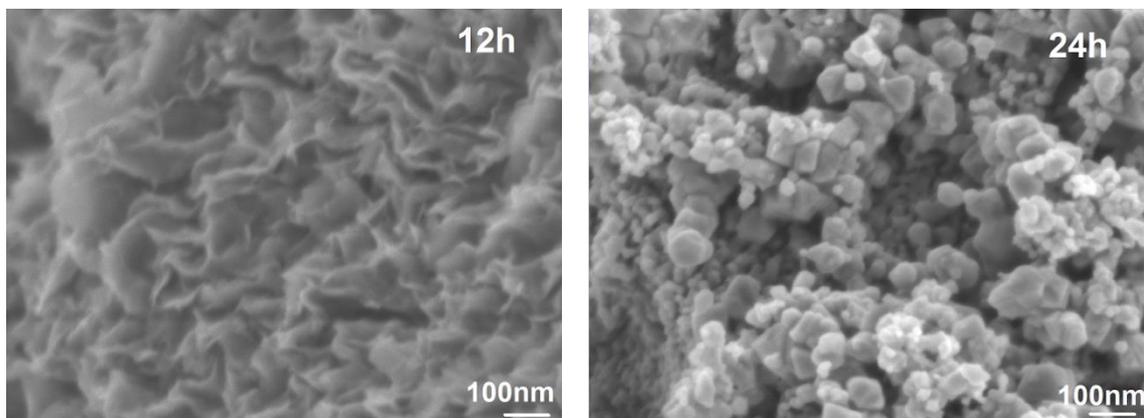


FIGURA 4.30 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas pelo MH utilizando 10 mL de mineralizador, e diferentes tempos reacionais.

Como não foi possível extrair todas as informações desejadas das imagens das amostras cristalizadas a 400 e 500°C da FIGURA 4.28 e também das imagens das FIGURAS 4.29 e 4.30, foram realizadas medidas de MET para essas amostras, com o intuito de completar os estudos a respeito da forma, tamanho e superfície. As imagens obtidas por MET das amostras sintetizadas pelo MD são

apresentadas na FIGURA 4.31 e 4.32, enquanto das amostras obtidas pelo MH são mostradas nas FIGURAS 4.33 e 4.34.

Nas imagens das FIGURAS 4.31 (a) e 4.32 (a) é possível observar que as amostras sintetizadas pelo MD apresentam formas foliares, concordando com as imagens obtidas por MEV-FEG na FIGURA 4.28, porém apesar da faixa útil de aumento do MET ser superior a do MEV-FEG, em nenhum dos casos foi possível mensurar o tamanho das partículas. Isto ocorre devido ao início da cristalização resultar em NPs nos aspectos foliares, não sendo passíveis de distinção graças à espessura fina do material, que impede a diferenciação dos limites ou bordas. Conforme se aumenta a cristalização, é observado que as partículas começam a apresentar uma definição maior entre suas interfaces, apresentando partículas com formas indefinidas. Ainda para as amostras sintetizadas pelo MD e cristalizadas a 400 e 500°C foram realizadas medidas de difração de elétrons no MET, a fim de descobrir os padrões de difração. Na FIGURA 4.31 (b) são mostrados os padrões de difração de elétrons da amostra cristalizada a 400°C, apresentando padrão de material amorfo, e concordando com a análise o difratograma de raios X da FIGURA 4.4.

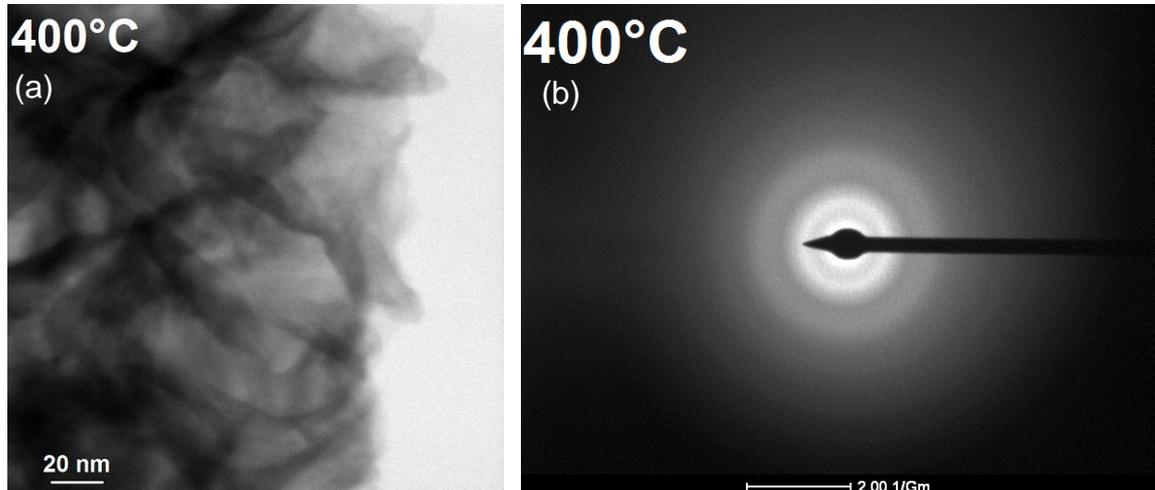


FIGURA 4.31 - Imagens de MET da amostra sintetizada pelo MD e cristalizada a 400°C obtidas por: Campo claro(a); Difração de elétrons (b).

Na FIGURA 4.32 (b) é apresentada a imagem obtida por MET utilizando a técnica de difração de elétrons para a amostra sintetizada pelo MD, e cristalizada a 500°C. Nela foi possível observar “spots” característicos de material cristalino, que concordando com o difratograma da FIGURA 4.4.

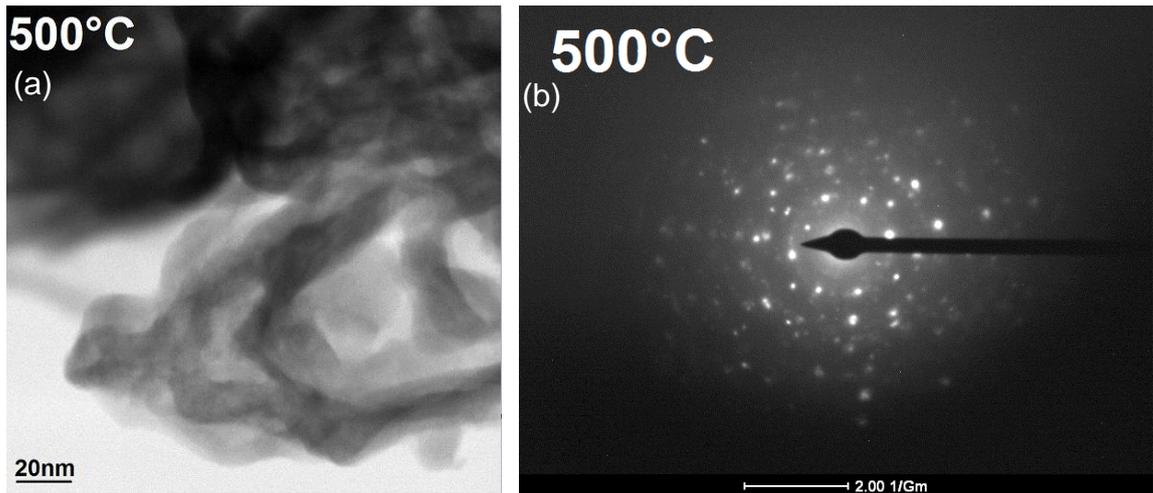


FIGURA 4.32 - Imagens de MET da amostra sintetizada pelo MD e cristalizada a 500°C obtidas por: Campo claro(a); Difração de elétrons (b).

As imagens das FIGURAS 4.33 (a) e (b) apresentam as amostras sintetizadas pelo MH por 12 horas, utilizando 20 e 10 mL do mineralizador NH_4OH , respectivamente. Em nenhum dos casos foi possível fazer qualquer medida, ou extrair informações mais profundas das amostras. Observa-se apenas que estas têm característica de material desordenado, pois já apresentam os anéis característicos de policristais, mas não os definem bem. Estes anéis estão presentes na imagem obtida por difração de elétrons, na FIGURA 4.33 (c). Como essas amostras apresentam difratogramas de raios X com baixo grau de ordenação, já observados nas FIGURAS 4.5 e 4.6, pode-se afirmar que esse dado obtido por MET confirmam os observados pelo DRX.

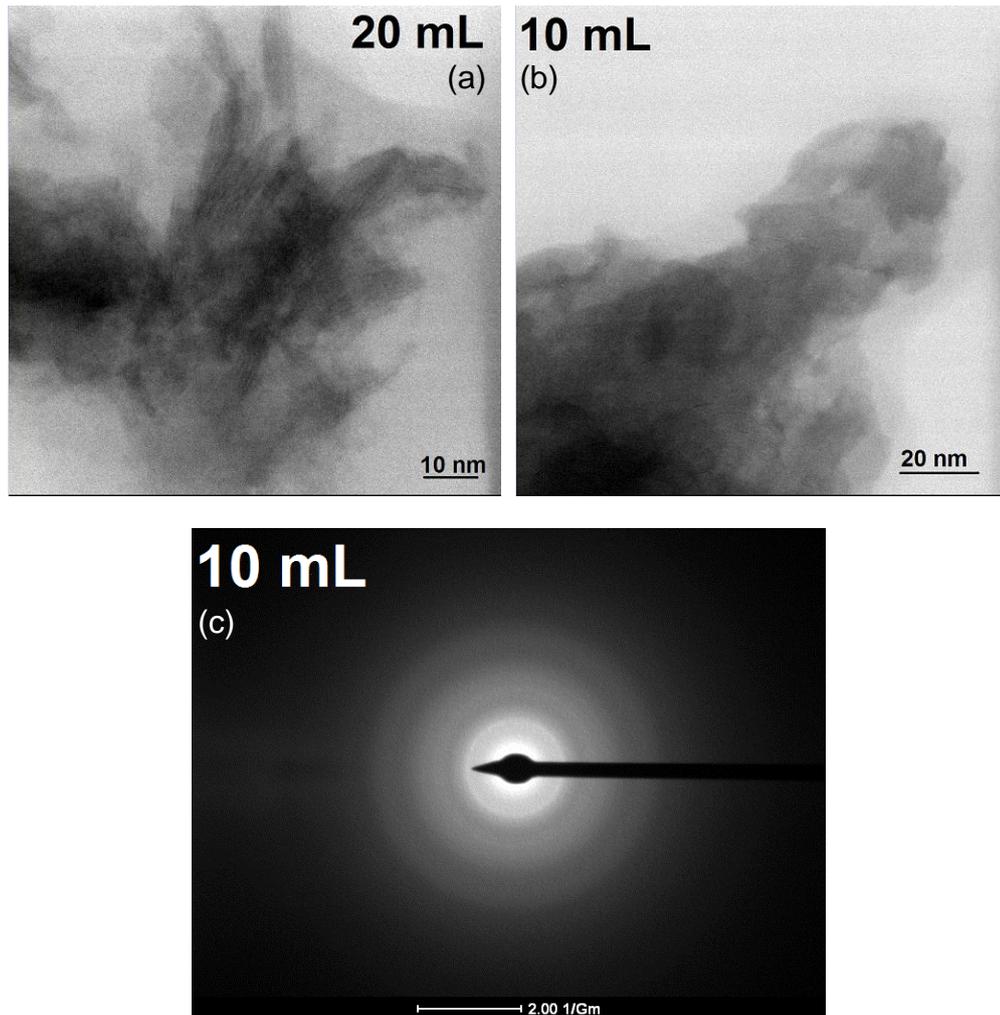


FIGURA 4.33 - Imagens obtidas por MET para a amostra sintetizada pelo MH, por 12 horas utilizando: 20 mL (a), e 10 mL (b) de NH_4OH . Imagem de padrão de difração de elétrons para amostra de 10 mL (c).

As medidas de potencial zeta foram realizadas para verificar a estabilidade das amostras de Nb_2O_5 sintetizados em água. As medidas mostraram que todas as amostras são satisfatoriamente estáveis em solução aquosa de acordo com SCHAFFAZICK *ibid.*⁶², já que apresentam o módulo do valor relativamente alto, variando de -21,2 a -45,3 mV. Isto pode ser observado nas TABELAS 4.9, 4.10 e 4.11.

TABELA 4.9 - Valores de Potencial Zeta obtidos para amostras obtidas pelo MPP.

Precursor de Nb	AC:Nb (mol:mol)	Solvente	T _c /°C	P. Zeta/mV
OAN	6:1	H ₂ O	700	-24,6
OAN	1,5:1	H ₂ O	700	-26,3
OAN	3:1	H ₂ O	700	-32,7
OAN	3:1	H ₂ O	600	-22,6
OAN	3:1	H ₂ O	500	-21,6
NbCl ₅	3:1	MeOH	700	-21,2
NbCl ₅	3:1	EtOH	700	-23,8
NbCl ₅	3:1	i-PrOH	700	-24,4

TABELA 4.10 - Valores de Potencial Zeta obtidos para amostras obtidas pelo MD.

Precursor de Nb	Solvente	T _c /°C	P. Zeta/mV
OAN	NH ₄ OH	400	- 33,0
OAN	NH ₄ OH	500	-33,8
OAN	NH ₄ OH	600	-28,8
OAN	NH ₄ OH	700	-31,7

TABELA 4.11 - Valores de Potencial Zeta obtidos para amostras obtidas pelo MH.

Precursor de Nb	V _{miner./mL}	t/h	P. Zeta/mV
OAN	20	12	- 37,0
OAN	15	12	-39,9
OAN	10	12	-38,9
OAN	10	24	-45,3

Durante as caracterizações das amostras de Nb₂O₅, observou-se a produção de diferentes estruturas do semicondutor, incluindo as fases: amorfa (Nb₂O₅.nH₂O), pseudo-hexagonal (TT- Nb₂O₅), ortorrômbica (T- Nb₂O₅), além de amostras não identificadas, sintetizadas pelo MH. Soma-se ao número de estruturas, os diferentes tamanhos obtidos de partículas, e a presença de outras espécies na superfície do material, tais como hidrogênio, água, resíduos de cloreto ou oxalato. Todos os dados citados neste item podem influenciar o desempenho da resposta fotocatalítica das amostras de Nb₂O₅ frente à atrazina, que será discutida na próxima subseção.

4.2 - Ensaios fotocatalíticos

O Nb₂O₅ é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico, podendo ser utilizado como fotocatalisador por apresentar grande

absorção de energia na região do UV. Para o estudo das propriedades desse material e de sua eficiência como fotocatalisador, as amostras de Nb_2O_5 obtidas por diferentes rotas sintéticas, foram submetidas a ensaios de fotodegradação do herbicida Atrazina, utilizando excitação dos semicondutores por radiação UV. O principal mecanismo deste tipo de fotodegradação, ou seja, a fotocatalise heterogênea de compostos orgânicos é a oxidação. Esta por sua vez pode ser direta ou indireta.⁸⁰ A oxidação direta consiste na adsorção do poluente pela superfície do semicondutor, com isto, quando ocorrer a formação do par elétron-buraco através da irradiação, o buraco se deslocará para a superfície do material, oxidando diretamente a espécie adsorvida. No caso da oxidação indireta, o elétron excitado passa da banda de valência do semicondutor para a banda de condução, formando assim, o par elétron buraco. Este por sua vez, migrará para a superfície do material oxidando grupos superficiais como a água adsorvida, M-OH e outros, formando radicais livres. O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é o mais comumente formado, e é capaz de oxidar moléculas orgânicas devido ao seu alto potencial de redução, $E^0 = 2,8 \text{ eV}$.⁸¹

Esses dois processos de oxidação podem ocorrer concomitantemente, e através do experimento de sorção tentou-se identificar qual é o principal. Foram realizados testes de adsorção para todas as amostras sintetizadas, a fim de observar a ocorrência ou não da oxidação direta. Primeiramente, os pós de todos os materiais obtidos e citados neste trabalho foram colocados em contato com a solução de Atrazina, sendo realizada uma rodada de análises utilizando o espectrômetro UV-Vis Shimadzu -1601PC, empregando os mesmos parâmetros dos testes de fotodegradação. As amostras foram armazenadas em local isolado e escuro, e após 12 horas foi realizada a segunda série de medidas. Comparando estes resultados obtidos com o da primeira série de medidas, não foi observada nenhuma mudança nos espectros, constatando-se assim que não ocorreu adsorção, e conseqüentemente, o processo de oxidação direta neste caso. De acordo com YURDAKAL et al.⁸² pode ocorrer a oxidação direta através da fotoadsorção, ou seja, a superfície da amostra adsorve um dado material na presença de radiação eletromagnética. Com isto, não se pode excluir a presença da oxidação direta no processo de fotodegradação da Atrazina. Diante destas informações, não foi determinado o processo de oxidação principal, que ocorre durante a fotocatalise da atrazina utilizando Nb_2O_5 . Como os dois processos são considerados fotodegradação, e serão abordados sem distinção no presente trabalho.

O processo de fotodegradação foi monitorado utilizando a concentração da solução do agrotóxico em função do tempo de exposição à radiação UV de emissão máxima em 254 nm. Para tal monitoramento, foi escolhida a faixa de absorção de menor intensidade obtida no espectro, $\lambda \sim 265$ nm. Isto se deve ao fato de não ocorrer a formação de subprodutos nesta região. Pode-se observar na FIGURA 4.34, que na região de $\lambda \sim 265$ nm, há apenas a variação da absorbância nos intervalos de 10 minutos de exposição radiação os espectros UV-Vis. Por outro lado, pode-se observar o deslocamento da banda em outros pontos, como no caso de $\lambda \sim 220$ nm.

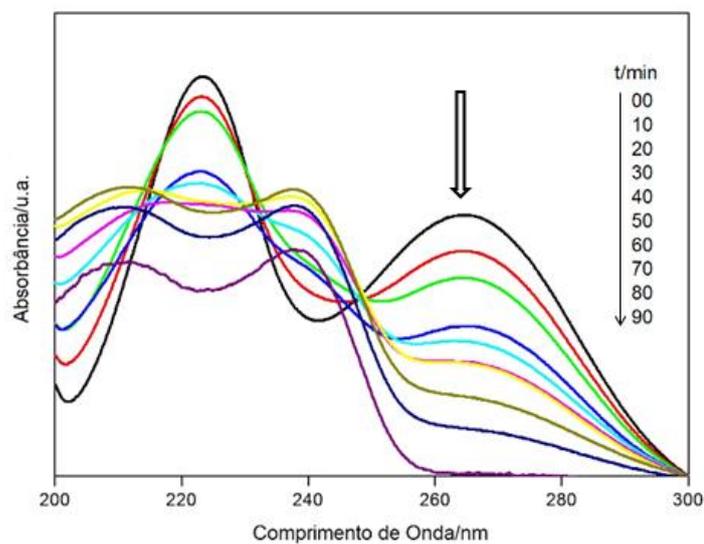


FIGURA 4.34 - Espectro UV-vísivel da fotodegradação de atrazina utilizando Nb_2O_5 .

Em todas as avaliações fotocatalíticas, foram realizadas fotólises diretas, isto é, foram realizadas fotodegradações do poluente em questão, sem a presença do fotocatalisador, sob a influência apenas da radiação UV. É importante o uso desse procedimento para verificar o real efeito fotocatalítico do Nb_2O_5 , já que somente a radiação ultravioleta é capaz de provocar algum tipo de deterioração a molécula da Atrazina. Por intermédio da fotólise direta, a Atrazina é parcialmente degradada após alguns minutos de exposição a radiação UV, como pode ser observado nas FIGURAS 4.35 a 4.37.

Na FIGURA 4.35 (a), as amostras sintetizadas utilizando as proporções molares 3:1 e 1,5:1 de AC:Nb, apresentaram respostas fotocatalíticas muito eficientes frente a solução de atrazina, enquanto a amostra 6:1 registrou desempenhos piores que a fotólise direta. Na FIGURA 4.35 (b) foi observado um comportamento muito semelhante entre o desempenho das amostras no início do

processo, porém com o passar do tempo, as amostras sintetizadas usando i-PrOH e MeOH, foram perdendo a efetividade, respectivamente. Enquanto isto, a amostra sintetizada utilizando EtOH continuou degradando a atrazina de forma quase linear.

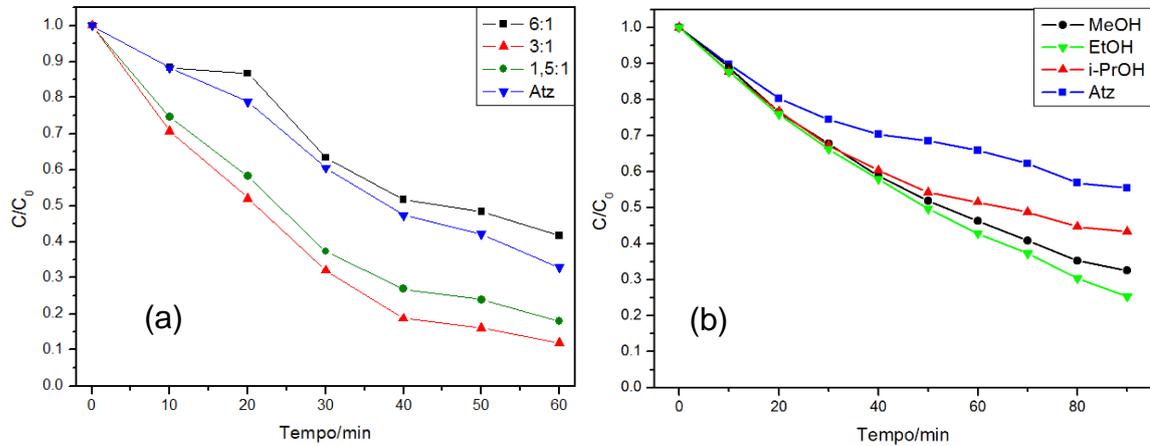


FIGURA 4.35 - Curva da degradação fotocatalítica de Atrazina, concentração do agrotóxico em função do tempo de exposição sob radiação UV, utilizando catalisadores sintetizados pelo MPP. a) OAN como precursor nos superiores e $T_c=700^\circ\text{C}$, variando a proporção molar entre AC:Nb; b) $NbCl_5$, $T_c=700^\circ\text{C}$, proporção molar de 3AC:1Nb, e variando o solvente.

O desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas pelo MD é apresentado na FIGURA 4.36. Nela é possível observar o bom e parecido desempenho das amostras que passaram por tratamentos térmicos a 400, 600 e 700°C por 3 horas. Ao mesmo tempo, observa-se o desempenho bem abaixo do esperado referente a amostra cristalizada a 500°C.

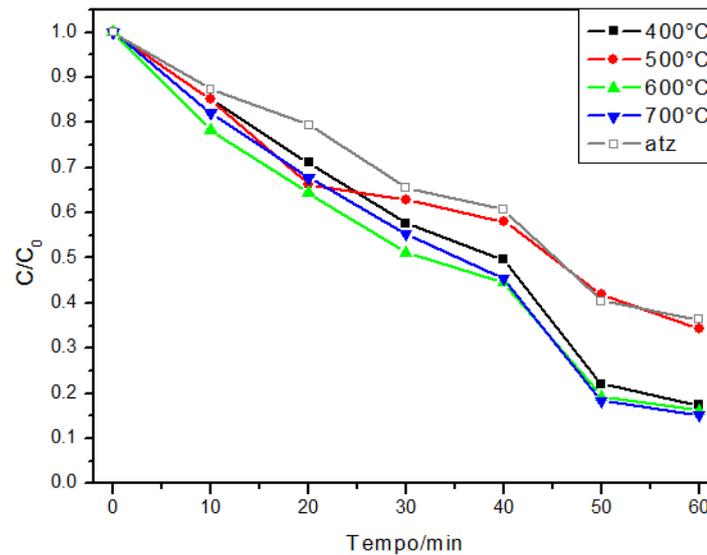


FIGURA 4.36 - Curva da degradação fotocatalítica de Atrazina utilizando catalisadores sintetizados pelo MD, variando a temperatura de cristalização. Concentração do agrotóxico em função do tempo de exposição sob radiação UV.

A FIGURA 4.37 apresenta a reação de degradação da atrazina utilizando as amostras sintetizadas pelo MH como catalisadores. É possível observar que esse processo apresenta uma grande queda de rendimento após 30 minutos, enquanto a atrazina continua sofrendo a fotólise direta.

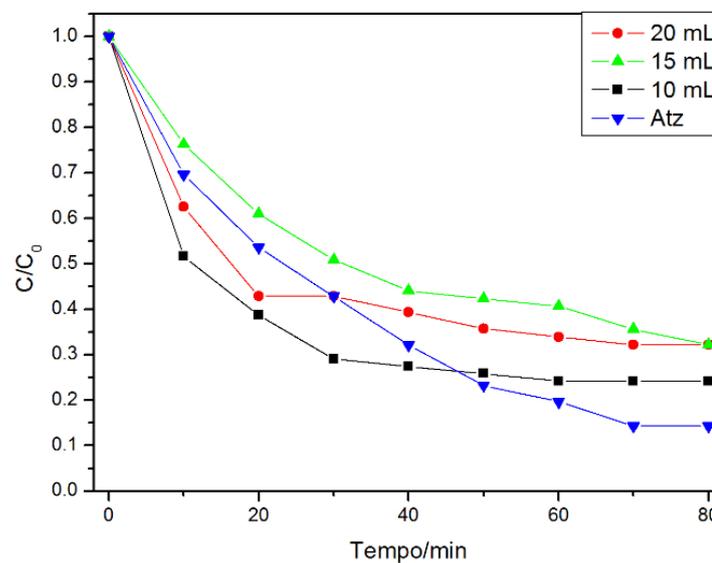


FIGURA 4.37 - Curva da degradação fotocatalítica de Atrazina utilizando catalisadores sintetizados pelo MH por 12 h a 200°C, variando o volume do mineralizador NH_4OH . Concentração do agrotóxico em função do tempo de exposição sob radiação UV.

Por intermédio das características dos gráficos C/C_0 por tempo, considerou-se a fotodegradação da atrazina como uma reação de 1ª ordem. Utilizando as relações obtidas C/C_0 e a equação de cinética de 1ª ordem (Eq. 4.2), foram calculadas as constantes de reação (k), ou neste caso, as constantes de degradação utilizando a Eq. 4.5:

$$v(A) = k[A] = -d[A]/dt \quad (\text{Eq. 4.2})$$

$$kdt = -d[A]/[A] \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$-kt = \ln[A]/[A_0] \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde $[A]$ é a concentração do reagente no tempo t e $[A_0]$ é a concentração do mesmo no tempo t_0 . Tem-se que $[A]/[A_0]$ é igual a C/C_0 , portanto:

$$-kt = \ln C/C_0 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Os valores de k obtidos foram padronizados para a fotólise direta da atrazina com valor de k igual a $0,0062 \text{ s}^{-1}$ e estão listados nas TABELAS 4.16 a 4.18. De acordo com estas, observa-se a melhor resposta fotocatalítica para as amostras sintetizadas pelo MPP, mais especificamente para as sintetizadas utilizando NbCl_5 . As amostras sintetizadas utilizando MPP, 3:1 AC:Nb e tratadas termicamente a 500 e 700°C e as utilizando MD a 400 , 600 e 700°C também apresentaram boas respostas. Em contrapartida a amostra sintetizada pelo MD e cristalizada a 500°C , e as sintetizadas pelo MH apresentaram péssima atividade fotocatalítica, chegando a ter resultado pior que os da fotólise direta. Em todos estes casos é possível observar através do espectro de FTIR uma grande quantidade de residuais orgânicos, em aproximadamente $\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$. Estes podem interferir no processo de excitação dos fotocatalisadores, ou interagirem com os radicais formados, inibindo o a fotodegradação.

TABELA 4.12 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando Nb_2O_5 sintetizado pelo MPP.

Precursor de Nb	AC:Nb (mols)	$T_c/^\circ\text{C}$	Solvente	k/min^{-1}
OAN	6:1	700	H_2O	0,0050
OAN	3:1	700	H_2O	0,0120
OAN	1,5:1	700	H_2O	0,0096
OAN	3:1	600	H_2O	0,0108
OAN	3:1	500	H_2O	0,0148
NbCl_5	3:1	700	MeOH	0,0127
NbCl_5	3:1	700	EtOH	0,0150
NbCl_5	3:1	700	i-PrOH	0,0094

TABELA 4.13 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando Nb_2O_5 sintetizado pelo MD.

Precursor de Nb	$T_c/^\circ\text{C}$	k/min^{-1}
OAN	400	0,0106
OAN	500	0,0061
OAN	600	0,0110
OAN	700	0,0111

TABELA 4.14 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando espécies contendo Nióbio sintetizadas pelo MH.

Precursor de Nb	$V_{\text{miner.}}/\text{mL}$	t/h	k/min^{-1}
OAN	10	24	
OAN	10	12	0,0038
OAN	15	12	0,0032
OAN	20	12	0,0029

Diante dos resultados apresentados nas TABELAS 4.15 a 4.17, pode-se observar que o MPP foi mais efetivo, seguido do MD, quando se avaliou a velocidade de degradação da atrazina. Enquanto isto, o MH não apresentou resposta satisfatória diante do agrotóxico, apresentando um resultado inferior a fotólise direta.

Em geral, os melhores resultados foram das amostras sintetizadas a partir de NbCl_5 , pelo MPP. Em contrapartida, essa rota sintética mostrou-se mais trabalhosa e foram empregados solventes orgânicos, somado a isto, o elevado valor comercial do precursor tornou este procedimento mais dispendioso para uma aplicação em uma escala superior à laboratorial. As rotas dos MPP que partiram do OAN como precursor de Nióbio, e utilizaram a proporção molar de 3 mols de AC para 1 mol de Nb, mostraram-se efetivas do ponto de vista da velocidade de degradação da atrazina, e de menor custo do ponto de vista da viabilidade do projeto. Em geral duas amostras chamaram atenção, as cristalizadas a 500 e a 700°C, a primeira apresentou o melhor desempenho das amostras sintetizadas a partir do OAN, enquanto a segunda mostrou uma performance ligeiramente inferior a primeira, mas esta, por sua vez, apresentou maior facilidade com relação às análises de caracterização, principalmente no caso das espectroscopias, devido as colorações dos pós das amostras. Diante disto, essa amostra sintetizada pelo MPP,

utilizando 3:1 de AC:Nb e cristalizada a 700°C foi escolhida para a impregnação de NPs magnéticas, e avaliações de seu desempenho atuando na fotodegradação da atrazina.

4.3 - Caracterização, impregnação, utilização e reutilização do fotocatalisador empregando NPs magnéticas.

Com a finalidade de remoção do catalisador do meio de análise foram sintetizadas nanopartículas magnéticas, CoFe_2O_4 e MgFe_2O_4 , obtidas pelo método de coprecipitação, e impregnadas pelas nanopartículas de Nb_2O_5 na proporção molar 1:1. As amostras resultantes deste processo foram caracterizadas primeiramente por DRX, e posteriormente os difratogramas foram comparados entre si. Isto pode ser observado nas FIGURAS 4.38 e 4.39.

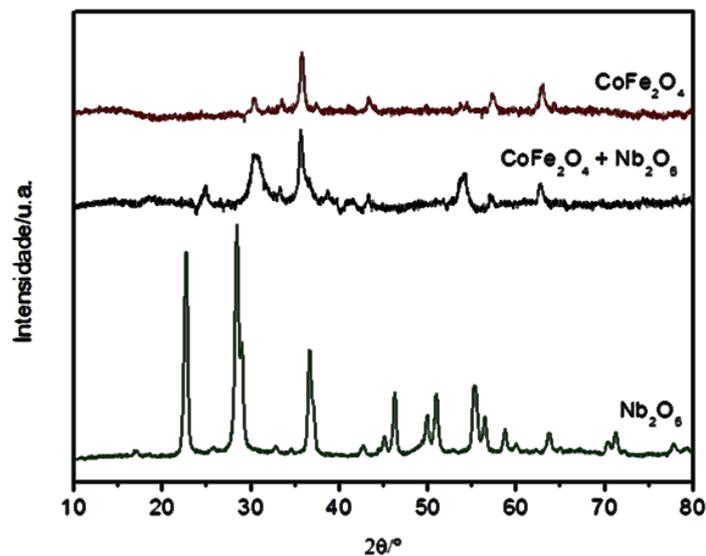


FIGURA 4.38 - Difratograma de raios X da ferrita de cobalto e do Nb_2O_5 isolados e após o processo de impregnação.

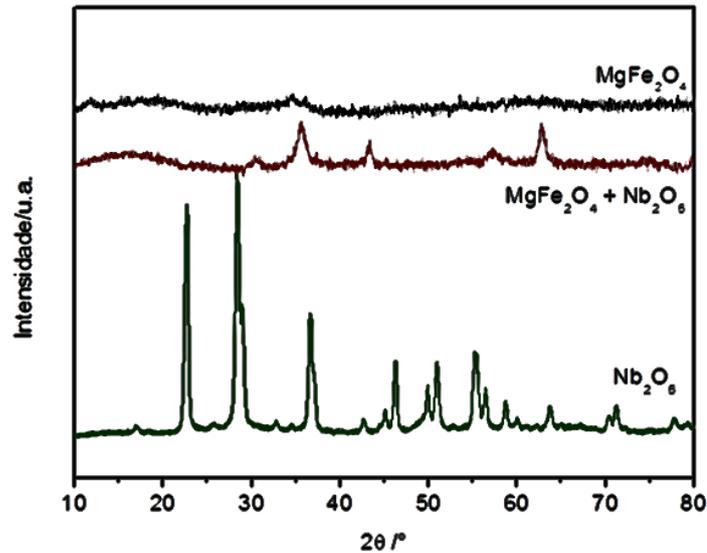


FIGURA 4.39 - Difratomogramas de raios X da ferrita de magnésio e do Nb₂O₅ isolados e após o processo de impregnação.

Como não foi possível confirmar a ocorrência da impregnação, pela ausência de picos possivelmente ocasionada pela fluorescência das Ferritas, foram realizadas microanálises em MEV, utilizando a técnica de EDS. Com esta, pode-se observar nas FIGURAS 4.40 a 4.45, a presença do material magnético ao Nb₂O₅, além disto, foi observado que a distribuição foi mais homogênea para a CoFe₂O₄.

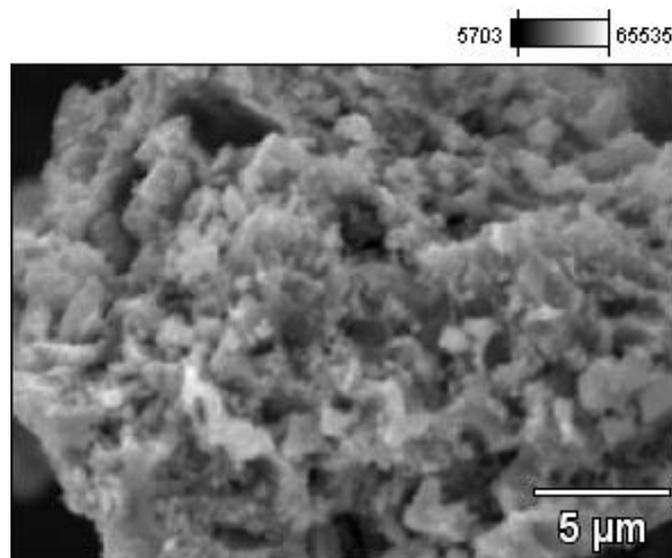


FIGURA 4.40 - Imagem de MEV da amostra contendo CoFe₂O₄ e Nb₂O₅ obtida na microanálise de EDS

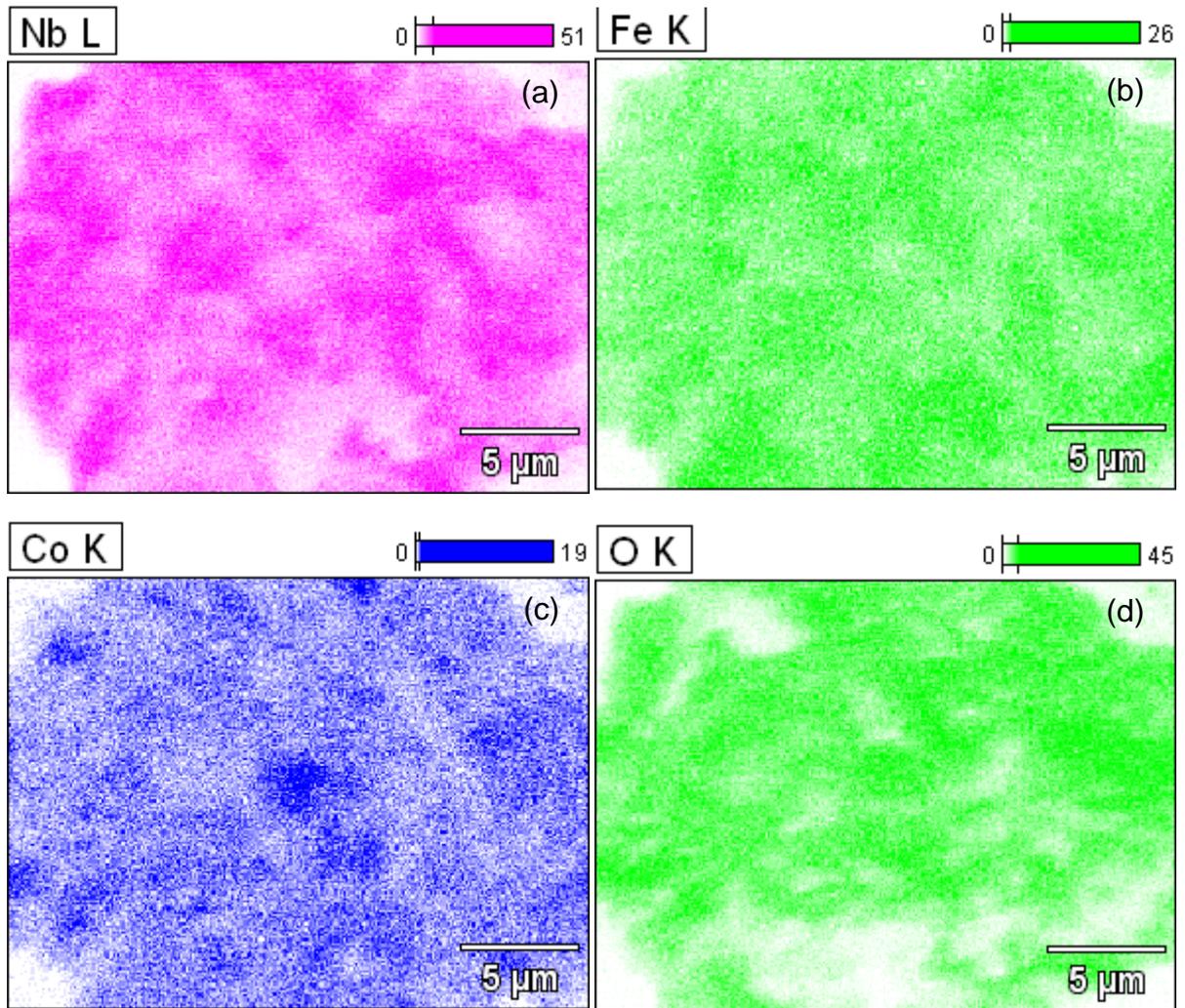


FIGURA 4.41 - Distribuição átomos de nióbio (a), ferro (b), cobalto (c) e oxigênio (d) na microanálise de EDS.

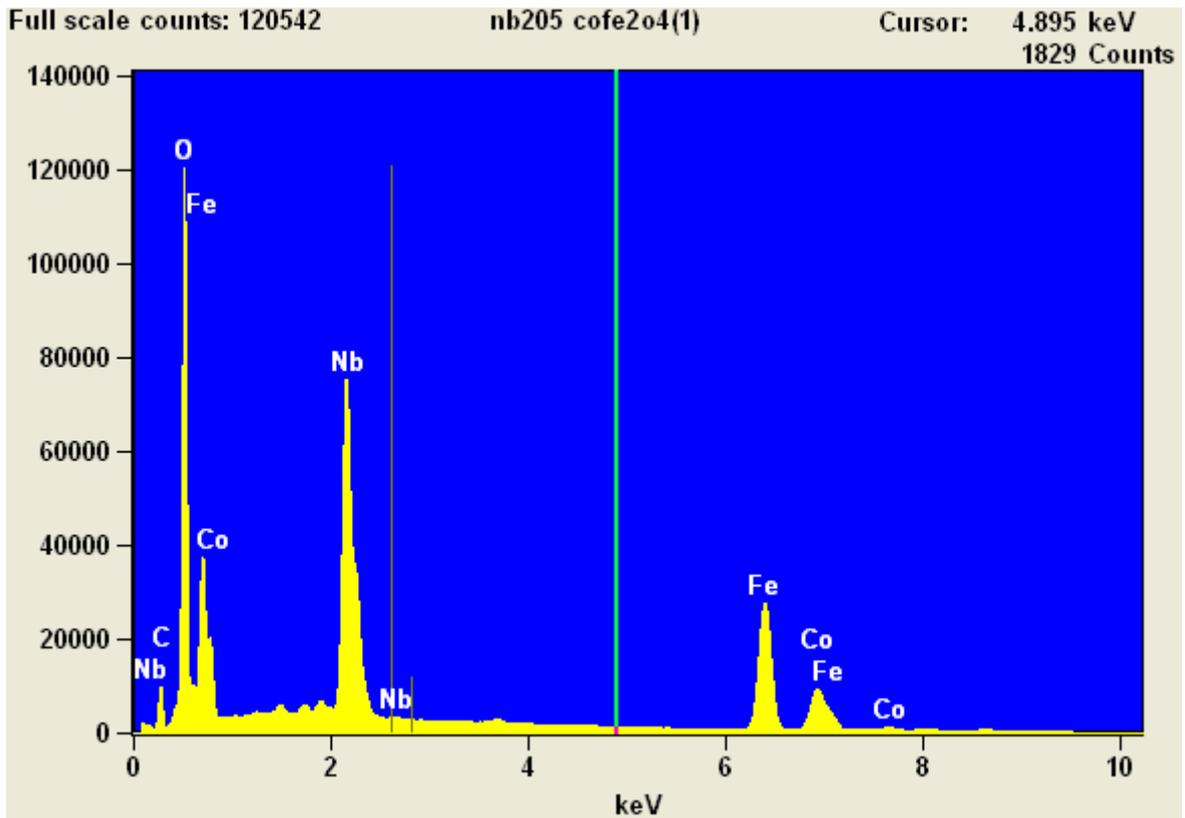


FIGURA 4.42 - Microanálise de EDS da CoFe_2O_4 .

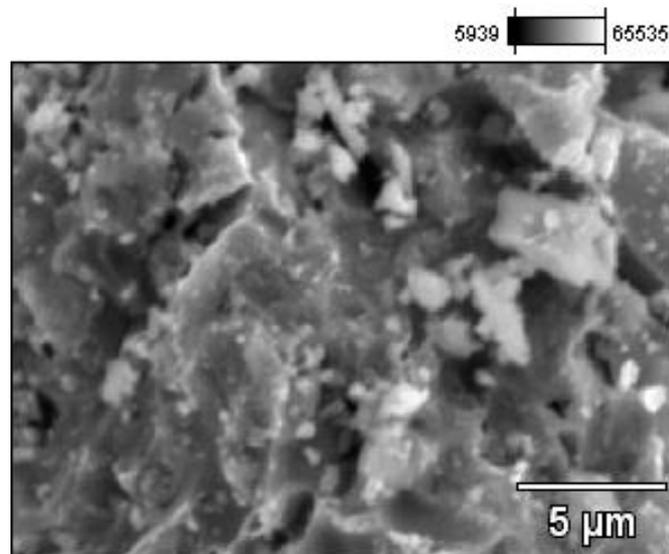


FIGURA 4.43 - Imagem de MEV da amostra contendo MgFe_2O_4 e Nb_2O_5 obtida na microanálise de EDS.\z

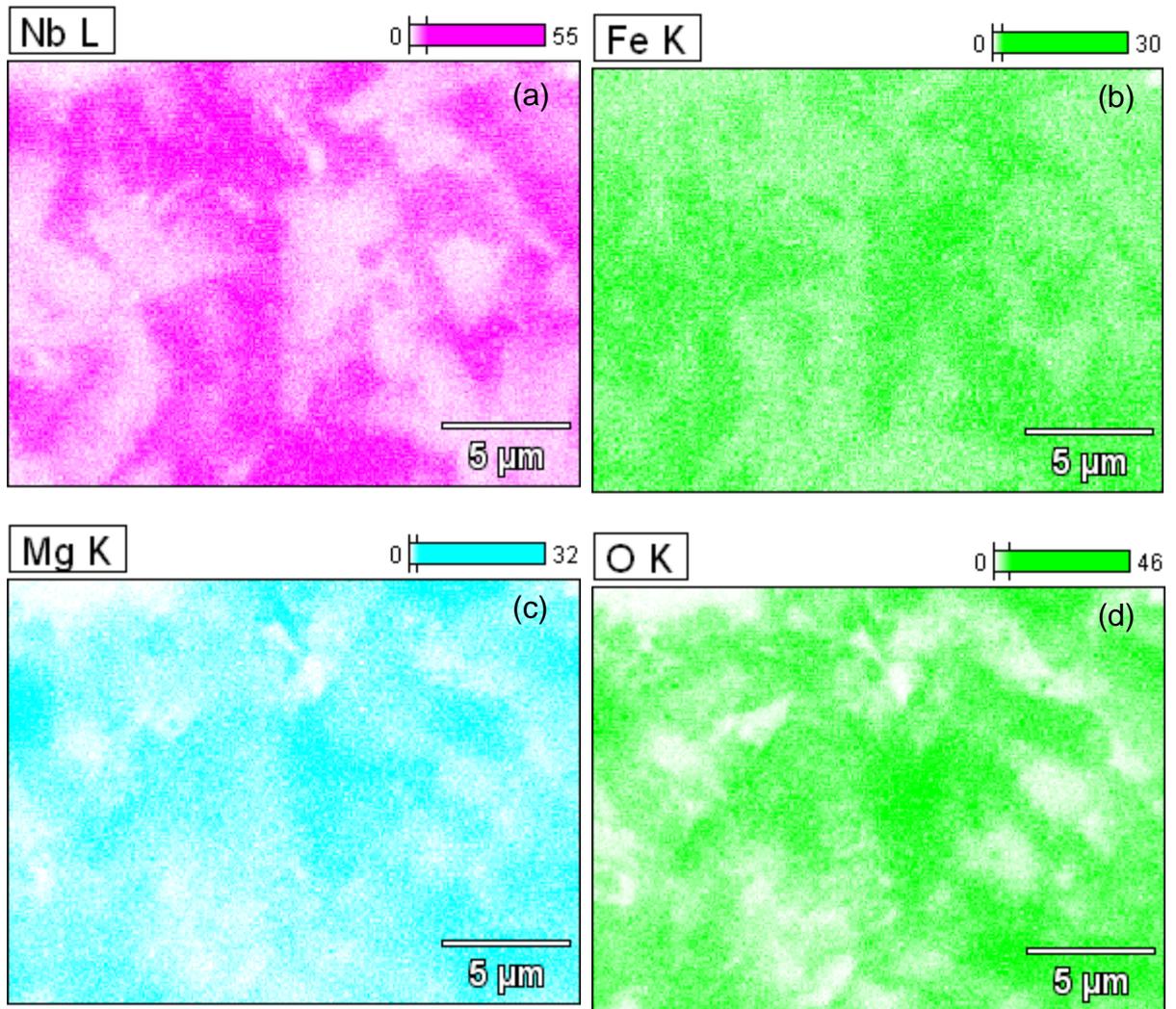


FIGURA 4.44 - Distribuição dos átomos de nióbio (a), ferro (b), magnésio (c) e oxigênio (d) na microanálise de EDS.

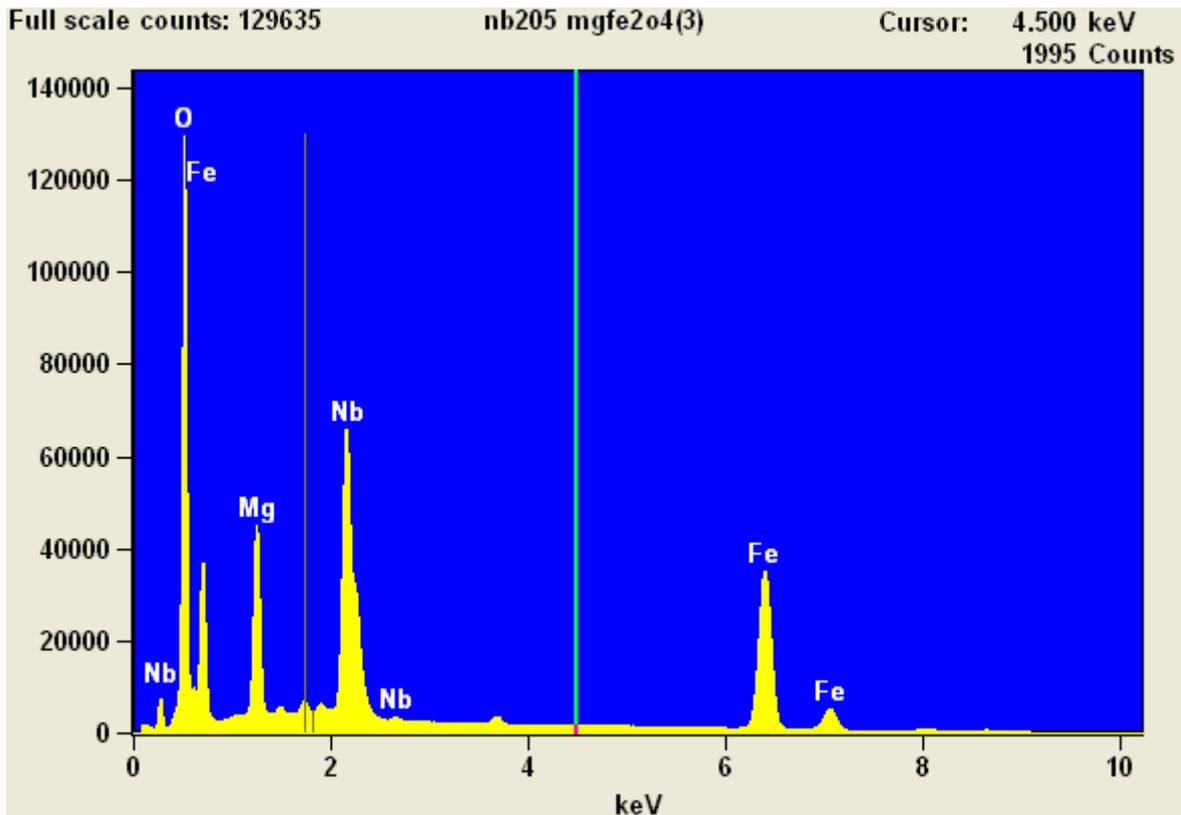


FIGURA 4.45 - Microanálise de EDS da amostra contendo MgFe_2O_4 e Nb_2O_5 .

Após as microanálises de EDS, foram obtidas imagens de MEV-FEG das amostras a fim de conhecer o real tamanho das partículas que as constituem, além de tentar observar diferenças de tamanho e forma.

Na imagem apresentada na FIGURA 4.46 (a) obtida por MEV-FEG, a amostra constituída por CoFe_2O_4 e Nb_2O_5 , foram observados dois grupos de nanopartículas distintos, o que indica que um dos grupos seja constituído por CoFe_2O_4 e o outro por Nb_2O_5 . Foram realizadas medidas do tamanho das NPs. O grupo que apresenta as menores, possuindo partículas com forma não definida, com tamanhos médios de cerca de 18 nm; enquanto outro grupo com as maiores partículas e também forma não definida, apresenta tamanho médio de 43 nm. Comparando estes valores com o obtido para a amostra de Nb_2O_5 sintetizada nas mesmas condições e pela mesma rota sintética, foi possível a identificação destes como Nb_2O_5 , indicando assim que o grupo contendo as menores partículas correspondem a CoFe_2O_4 . Nota-se que houve sucesso no processo de impregnação, na qual as prováveis NPs de CoFe_2O_4 presentes juntamente com as NPs de Nb_2O_5 , concordando com as microanálises obtidas por EDS.

A amostra contendo MgFe_2O_4 e Nb_2O_5 também apresentou dois tipos de nanopartículas, ou seja, um grupo é formado por MgFe_2O_4 e o outro por Nb_2O_5 . As partículas menores, com formas não definidas, apresentaram tamanho médio de 16 nm; e as maiores de 45 nm; estas ainda apresentam indícios de sinterização, deixando com aspecto mais parecido com o obtido pela imagem de FEG-MEV da amostra de Nb_2O_5 que foi mostrada na FIGURA 4.25. Foram realizadas as mesmas comparações feitas para a amostra anterior, e da mesma maneira, o Nb_2O_5 foi identificado pelo seu tamanho médio característico, indicando que a MgFe_2O_4 constitui o grupo de menor tamanho. As diferenças de forma e de tamanho citadas das NPs pode ser observada na FIGURA 4.46 (b).

Ao comparar as duas amostras contendo as ferritas, observa-se que em ambos os casos, apresentam as ferritas com distribuição parecidas sobre as NPs de Nb_2O_5 . Um fato importante de ser mencionado é que apesar da não realização de testes para aferir a intensidade do campo magnético das amostras, a amostra contendo CoFe_2O_4 visualmente mostrou-se mais intensa de acordo com a FIGURA 4.47.

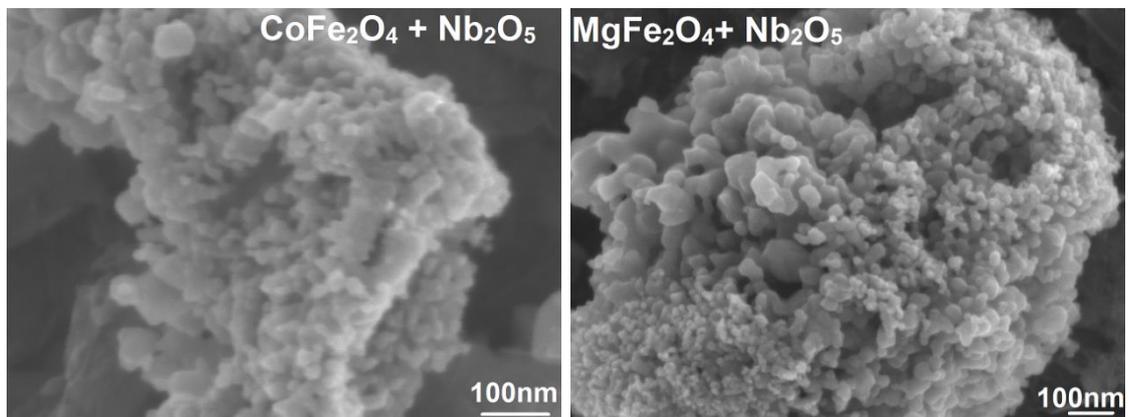


FIGURA 4.46 - Amostras de Nb_2O_5 contendo NPs magnéticas, como CoFe_2O_4 (esquerda) e MgFe_2O_4 (direita).



FIGURA 4.47 – Fotografia apresentando a propriedade magnética da amostra de Nb_2O_5 impregnada com CoFe_2O_4 .

Foram realizadas medidas de potencial Zeta, a fim de determinar a estabilidade dessas partículas em solução. Foi observada que a dispersão obtida é estável de acordo com os valores obtidos e listados na TABELA 4.19. Esta informação possui grande valor para este trabalho, pois o intuito é que as NPs fiquem em suspensão para uma maior efetividade no processo de fotocatalise.

TABELA 4.15 - Tabela de potencial zeta das amostras de Nb_2O_5 contendo partículas magnéticas.

Amostra	Potencial Zeta/mV
Nb_2O_5	-32,6
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$	-27,6
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	-29,1

Após a confirmação da impregnação e da estabilidade das amostras em solução, foram realizados testes fotocatalíticos, buscando observar se a presença das ferritas influenciava a eficiência do processo fotocatalítico do Nb_2O_5 frente à atrazina. Além disto, o teste visava avaliar a possibilidade de retirar do meio e reutilizar as amostras. Foram utilizadas nessas reações de fotodegradação solução 0,01 molares de atrazina e as amostras de Nb_2O_5 contendo partículas magnéticas. Foi observado pelos testes, que a respostas das amostras que continham material magnético foi semelhante à amostra que não continha, indicando que as Ferritas não influenciaram a fotodegradação da atrazina. Isto pode ser observado na FIGURA 4.48.

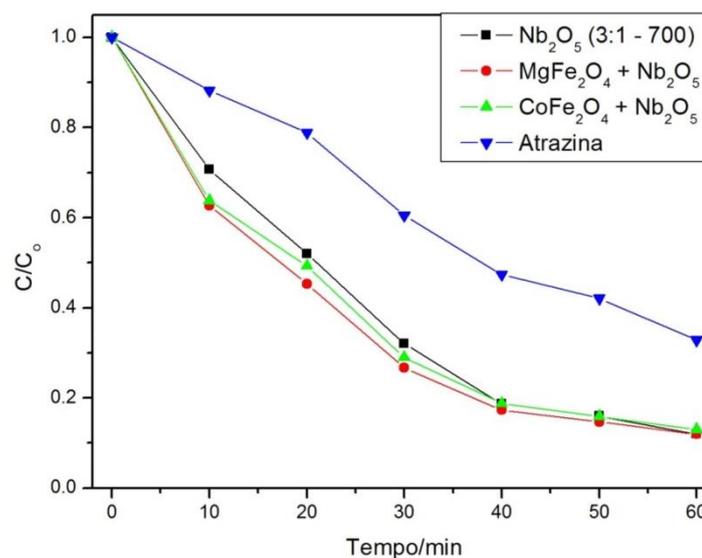


FIGURA 4.48 - Teste de fotodegradação da Atrazina utilizando amostras contendo Ferritas Magnéticas e Nb_2O_5 , e este isolado.

Em seguida, as amostras magnéticas foram retiradas das soluções com o auxílio de um ímã, e essas foram utilizadas em um novo teste fotocatalítico, no qual foi observada a atividade fotocatalítica como no primeiro teste, porém com uma diminuição do tempo de ação dos catalisadores. Indicando que é possível retirar o Nb_2O_5 do meio e reutilizá-lo em outras fotodegradações. Essas avaliações podem ser observadas na FIGURA 4.49.

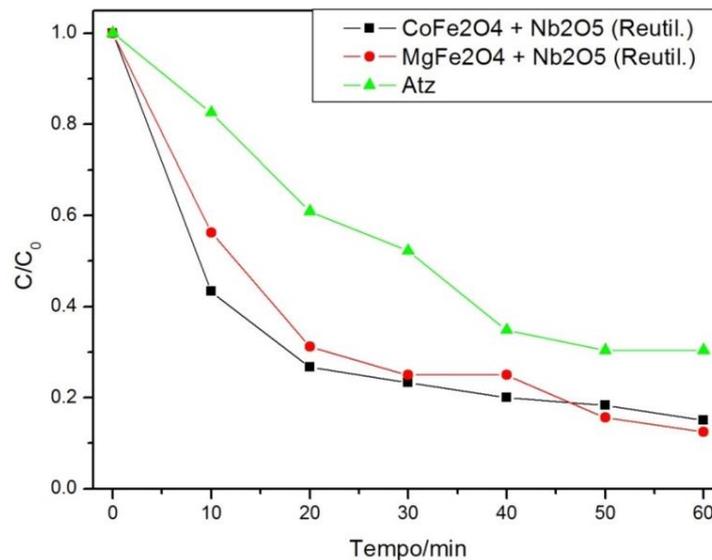


FIGURA 4.49 - Teste de fotodegradação da Atrazina reutilizando amostras contendo Ferritas Magnéticas e Nb_2O_5 .

Com auxílio dos gráficos C/C_0 versus tempo/min das FIGURAS 4.48 e 4.49, foram realizados os mesmos procedimentos do subitem 4.2, a fim de obter os valores das constantes de velocidade para as reações de fotodegradação. Estes valores foram padronizados para velocidade de reação da fotólise direta da atrazina igual a 0,0062, e estão listados na TABELA 4.20.

TABELA 4.16 - Constantes de velocidade das reações de fotodegradação da atrazina utilizando Nb_2O_5 contendo partículas magnéticas.

Amostra	k/min^{-1}
Nb_2O_5	0,0120
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$	0,0115
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	0,0119
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Reutil.)	0,0077
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgFe}_2\text{O}_4$ (Reutil.)	0,0091

É possível observar uma diminuição no valor das constantes de degradação dos materiais reutilizados em relação ao primeiro uso, isto pode ser justificado pelo próprio procedimento, no qual possivelmente ocorreu o

“envenenamento” e/ou contaminação parcial da superfície do mesmo durante o primeiro procedimento de degradação. Apesar dessa diminuição do desempenho, nota-se que os objetivos propostos pelo trabalho foram atingidos, mostrando a plausibilidade no emprego de Nb_2O_5 na busca da remediação do problema da contaminação da água por agrotóxicos.

Em geral, o uso dos nanocompósitos de ferritas e Nb_2O_5 mostrou-se promissor do ponto de vista fotocatalítico, de recuperação e reutilização. Apesar disto, as amostras apresentaram alguns problemas com as caracterizações espectroscópicas, como FTIR e FT-Raman, que ocorreram devido as suas colorações.

5 - Conclusões

De acordo com os resultados apresentados na seção anterior, na literatura utilizada e nos objetivos propostos, pode se concluir que:

- Dois dos três métodos empregados na síntese de Nb_2O_5 , MPP e MD, apresentaram sucesso na obtenção dessas. O primeiro produziu as fases TT e a T do Nb_2O_5 , enquanto o segundo, a amorfa, a TT e a T. Enquanto isto, o MH produziu amostras que não puderam ser identificadas pelas técnicas utilizadas neste trabalho. Diante dessas informações, conclui-se que apenas os MPP e o MD satisfazem o objetivo deste presente trabalho de sintetizar o Nb_2O_5 ;
- A maioria das NPs de Nb_2O_5 sintetizadas pelos MPP e MD apresentaram potencial para a aplicação como fotocatalisadores de POAs, exceto a amostra sintetizada utilizando a proporção molar de 6 mols de AC para 1 mol de Nb pelo MPP, devido a grande quantidade de material orgânico na síntese, e a cristalizada a 500°C pelo MD;
- O MH, nas condições empregadas no presente projeto, produziu partículas que não puderam ser caracterizadas como Nb_2O_5 pelas técnicas empregadas neste trabalho, devido à baixa cristalinidade. Além disto, tais amostras mostraram-se ineficientes frente ao agrotóxico utilizado, sendo inviável o uso como fotocatalisadores de POAs;
- Em relação as três fases do Nb_2O_5 obtidas e caracterizadas, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MD), TT- Nb_2O_5 (MPP e MD) e T- Nb_2O_5 (MPP e MD); todas apresentaram respostas fotocatalíticas promissoras do ponto de vista da velocidade de degradação do poluente em questão, sendo necessário ainda a avaliação toxicológica dos subprodutos de cada reação de fotodegradação;
- O MPP mostrou-se como método em que foram sintetizados os fotocatalisadores mais eficientes, mais especificamente quando utilizou-se a proporção de 3 mols de AC por mol de Nb. Além disto, observou-se que apesar das amostras sintetizadas apresentarem-se ligeiramente mais eficiente, o NbCl_5 pode não ser considerado o melhor precursor de Nb pela dificuldade de se trabalhar com ele;
- A síntese e a impregnação de NPs magnéticas, CoFe_2O_4 e MgFe_2O_4 , foram realizadas com sucesso e de forma muito simplificada, o deve estimular a utilização destas em escalas maiores que a laboratorial. A retirada dos

catalisadores do meio e suas reutilizações mostraram-se viáveis e com boa eficiência.

6 - Sugestões para Futuros Trabalhos

Considerando o trabalho realizado, os resultados obtidos, e as conclusões apresentadas aqui sugerem algumas propostas para futuros trabalhos:

- Identificação dos produtos das reações de fotodegradação, utilizando técnicas como Ressonância Magnética Nuclear ^1H , Cromatografia Gasosa, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas;
- Avaliar a eficiência do fotocatalisador frente a velocidade de degradação e a toxicidade dos produtos desta reação. Obtendo assim, não só a reação mais rápida, mas a reação com melhor impacto ambiental. Isto pode ser realizado através da aplicação da Teoria dos Jogos para este sistema;
- Realização de medidas magnéticas para acompanhamento da variação do campo antes e após a impregnação com Nb_2O_5 ;
- Testes de recuperação dos fotocatalisadores.

7 - Referências Bibliográficas

1. CARSON, R. Primavera Silenciosa; Gaia Editora, 2010.
2. CARNEIRO, F.; RIGOTTO, R.; AUGUSTO, L. G.; PIGNATTI, W.; RIZOLLO, A.; ALEXANDRE, V. P.; FARIA, N. M.; FRIEDRICH, K.; FREITAS, V. M. T. D. & GUIDUCCI FILHO, E. In Agrotóxicos, saúde, ambiente e sustentabilidade; ABRASCO: Rio de Janeiro, 2012; Vol. Parte 2, p 135.
3. LAGALY, G. "Pesticide-clay interactions and formulations". Appl. Clay. Sci., **18** (5-6): 205, 2001.
4. BETIOLO, C. K. D. M. Degradação de Atrazina Proveniente de Laboratórios de Análises Cromatográficas Usando os Processos Fenton e Foto-Fenton, Departamento de Química - UTFPR, 2011. Dissertação de graduação, 60p.
5. PEREIRA, S. V. Degradação da Atrazina Pelo Processo UV/H₂O₂ e Ozônio, Identificação dos Intermediários e Avaliação da Atividade Estrogênica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - UFRJ, 2011. Tese de doutorado, 168p.
6. LUDOVICE, M. T. F.; ROSTON, D. M. & TEIXEIRA FILHO, J. "Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazina em escoamento superficial". Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient., **7** (2): 323, 2003.
7. PEREIRA, P. M. Avaliação do Potencial de Fungos na Degradação do Herbicida Atrazina, Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária - Fiocruz, 2011. Dissertação de mestrado, 77p.
8. PELIZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; CARLIN, V.; PRAMAURO, E.; ZERBINATI, O. & TOSATO, M. L. "Photocatalytic degradation of atrazine and other S-Triazines herbicides". Environ. Sci. Technol., **24** (10): 1559, 1990.
9. TEIXEIRA, C. P. D. A. B. Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados, Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP, 2002. Tese de doutorado, 165p.
10. TEIXEIRA, C. D. P. D. A. B. Destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea, Faculdade de Engenharia Civil, 1997. 88p.
11. MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRIGUEZ, J. & BAEZA, J. "Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry". Water Sci. Technol., **35** (4): 273, 1997.
12. MENDONÇA, V. R. Nanocristais de TiO₂: Relação Entre Parâmetros Morfológicos Estruturais e Fotocatalise, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado, 69p.
13. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. & SANCHIRICO, R. "Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters". Water Res., **34** (2): 620, 2000.
14. NOWAK, I. & ZIOLEK, M. "Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis". Chem. Rev **99** (12): 3603, 1999.
15. ALVARENGA, D. In *G1*; Globo:
<http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2013/04/monopolio-brasileiro-do-niobio-gera-cobica-mundial-controversia-e-mitos.html>, 2013; Vol. 2014.
16. AEGERTER, M. A. "Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis". Sol. Energ. Mat. Sol. C., **68** (3-4): 401, 2001.
17. ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L. & TSANG, S. C. E. "Nanostructured Nb₂O₅ catalysts". Nano Rev., **3**: 17631, 2012.

18. BOLZON, L. B. Nb₂O₅ Como Fotocatalisador Para a Degradação de Índigo de Carmina, Instituto de Química - UnB, 2007. Dissertação de mestrado, 55p.
19. BRAYNER, R. & BOZON-VERDURAZ, F. "Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect". *Phys Chem Chem Phys*, **5** (7): 1457, 2003.
20. WU, J. J.; LI, J. T.; LU, X. J.; ZHANG, L. L.; YAO, J. Y.; ZHANG, F. X.; HUANG, F. Q. & XU, F. F. "A one-pot method to grow pyrochlore H₄Nb₂O₇-octahedron-based photocatalyst". *J. Mater. Chem.*, **20** (10): 1942, 2010.
21. 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". *Appl. Catal. B-Environ.*, **82** (3-4): 219, 2008.
22. LOPES, O. F. Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2013. Dissertação de mestrado, 73p.
23. PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; SOUZADE, J. R. & TORRES, J. D. "Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst". *J Mol. Catal. A-Chem.*, **237** (1-2): 115, 2005.
24. KOHLI, A.; WANG, C. C. & AKBAR, S. A. "Niobium pentoxide as a lean-range oxygen sensor". *Sensor Actual. B-Chem.*, **56** (1-2): 121, 1999.
25. G. ERTL; H. KNÖZINGER & J. WEITKAMP; Wiley-VCH: Weinheim, 1997.
26. ZEMSKI, K. A.; JUSTES, D. R. & CASTLEMAN, A. W. "Reactions of group V transition metal oxide cluster ions with ethane and ethylene". *J. Phys. Chem. A*, **105** (45): 10237, 2001.
27. USHIKUBO, T. "Activation of propane and butanes over niobium- and tantalum-based oxide catalysts". *Catal. Today*, **78** (1-4): 79, 2003.
28. TALLEDO, A. & GRANQVIST, C. G. "Electrochromic vanadium-pentoxide-based films - structural, electrochemical, and optical-properties". *J. Appl. Phys.*, **77** (9): 4655, 1995.
29. JEHNG, J. M. & WACHS, I. E. "Structural chemistry and raman-spectra of niobium oxides". *Chem. Mater*, **3** (1): 100, 1991.
30. KO, E. I. & WEISSMAN, J. G. "Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior". *Catal. Today*, **8**: 27, 1990.
31. SENAPATI, K. K.; BORGHAIN, C. & PHUKAN, P. "CoFe₂O₄-ZnS nanocomposite: a magnetically recyclable photocatalyst". *Catal. Sci. Technol.*, **2** (11): 2361, 2012.
32. SENAPATI, K. K.; BORGHAIN, C. & PHUKAN, P. "Palladium nanoparticle supported on cobalt ferrite: An efficient magnetically separable catalyst for ligand free Suzuki coupling". *J Mol. Catal. A-Chem.*, **352**: 128, 2012.
33. SENAPATI, K. K.; BORGHAIN, C. & PHUKAN, P. "Synthesis of highly stable CoFe₂O₄ nanoparticles and their use as magnetically separable catalyst for Knoevenagel reaction in aqueous medium". *J Mol. Catal. A-Chem.*, **339** (1-2): 24, 2011.
34. LIM, C. W.; LEE, I. S. "Magnetically recyclable nanocatalyst system for organic reactions". *Catal. Today*, **5**: 412, 2010.
35. LEONEL, L. V. Síntese e caracterização de compósitos titanato de Bário-ferrita de Cobalto preparados a partir de Métodos Sol-Gel, Departamento de Química - UFTM, 2010. Tese de doutorado, 130p.
36. HENCH, L. L. & WEST, J. K. *Principles of Electronic Ceramics*; Wiley, 1990.
37. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. & UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*; 2º Ed. ed.; John Wiley & Sons: New York, 1976.

38. DA DALT, S. Síntese por Combustão em Solução de $MgFe_2O_4$ Nanoestruturado Utilizando Anidrido Maleico como Combustível e sua Caracterização Estrutural e Magnética, PPGEM - UFRGS, 2008. Dissertação de mestrado, 110p.
39. NAKAGOMI, F. Efeito da Distribuição da População de Cobalto e Magnésio nas Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ e $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$, Departamento de Física - UnB, 2008. Dissertação de mestrado, 130p.
40. TURTELLI, R. S.; DUONG, G. V.; NUNES, W.; GROSSINGER, R.; KNOBEL, M. "Magnetic properties of nanocrystalline $CoFe_2O_4$ synthesized by modified citrate-gel method". *J. Magn. Magn. Mat.*, **320**: 339, 2008.
41. OMER, M. I. M.; ELBADAWI, A. A. & YASSIN, O. A. "Synthesis and structural properties of $MgFe_2O_4$ ferrite nano-particle". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4** (2328-4609): 20, 2013.
42. AKBAYRAK, S.; KAYA, M.; VOLKAN, M.; OZKAR, S. "Ruthenium (0) nanoparticles supported on magnetic silica coated cobalt ferrite: Reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borate". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **394**: 253, 2014.
43. PHAN, N. T. S.; JONES, C. W. "Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **253**: 123, 2006.
44. KUARN, B. K.; VEERAKUMAR, V.; MISHRA, S. R.; WILSON, A. M.; KUARN, A. V.; CAMLEY, R. E.; CELINSKI, Z. "High frequency study of core-shell reusable $CoFe_2O_4$ -ZnO nanospheres". *J. Appl. Phys.*, **115**: 17B515, 2014.
45. CHEN, Q.; RONDINONE, A. J.; CHAKOUMAKOS, B. C.; ZHANG, Z. J. "Synthesis of superparamagnetic $MgFe_2O_4$ nanoparticles by coprecipitation". *J. Magn. Magn. Mat.*, **194**: 1, 1999.
46. LIU, Z.; LIU, Y.; YANG, H.; YANG, Y.; SHEN, G.; YU, R. "A phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to modified core-shell magnetic nanoparticles supported at a carbon paste electrode". *Anal. Chim. Acta*, **533**: 3, 2005.
47. ZHANG, H.; QI, R.; EVANS, D. G.; DUAN, X. "Synthesis and characterization of a novel nano-scale magnetic solid base catalyst involving a layered double hydroxide supported on a ferrite core". *J. of Solid State Chemistry*, **177**: 772, 2004.
48. SILVA, S. G. Estudo Do Efeito Do Suporte Em Catalisadores De Cobalto E Níquel Para A Obtenção De Hidrogênio A Partir Da Reforma A Vapor Do Etanol, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, 2013. 85p.
49. MOURAO, H.; DE MENDONCA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Nanostructures in photocatalysis: A review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size". *Quim. Nova*, **32** (8): 2181, 2009.
50. STROPPA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Nanostructured TiO_2 thin films by polymeric precursor method". *Quim. Nova*, **31** (7): 1706, 2008.
51. ROSARIO, A. V. & PEREIRA, E. C. "The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb_2O_5 film properties prepared by the Pecchini method". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **38** (3): 233, 2006.
52. LISBOA-FILHO, P. N.; ZENATTI, A.; CASALI, G. M.; PASKOCIMAS, C. A.; ORTIZ, W. A.; LEITE, E. R. & LONGO, E. "Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **24** (3): 241, 2002.
53. http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_synthesis; Vol. 2014.
54. SENAPATI, K. K.; BORGHAIN, C.; SARMA, K. C. & PHUKAN, P. "Photocatalytic degradation of methylene blue in water using $CoFe_2O_4$ - Cr_2O_3 - SiO_2 fluorescent magnetic nanocomposite". *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **346** (1-2): 111, 2011.

55. MENDONÇA, V. R. Nanocristais de TiO_2 : Relação Entre Parâmetros Morfológicos, Estruturais e Fotocatálise. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 83p.
56. CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. Addison Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1967.
57. MAMBRINI, G. P. Síntese de Nanocristais Coloidais de TiO_2 via Método Solvotermal. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008. Tese de doutorado, 108p.
58. PARIS, E. C. Estudo da Influência do Sm e Er em Cerâmicas de $PbTiO_3$. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2005. Tese de doutorado, 238p.
59. SALA, O. Fundamentos Da Espectroscopia Raman E No Infravermelho São Paulo, 1996.
60. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds; 7^a edition ed.; John Wiley & Sons Inc.: New York, 2005.
61. MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura; UFSC: Santa Catarina.
62. SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S. U.; FREITAS, L. D. & POHLMANN, A. R. "Physicochemical characterization and stability of the polymeric nanoparticle systems for drug administration". *Quim. Nova*, **26** (5): 726, 2003.
63. MOSQUEIRA, V. C. F.; LEGRAND, P.; PINTO-ALPHANDARY, H.; PUISIEUX, F. & BARRATT, G. "Poly(D,L-lactide) nanocapsules prepared by a solvent displacement process: Influence of the composition on physicochemical and structural properties". *J. Pharm. Sci.*, **89** (5): 614, 2000.
64. HIEMENZ, P. C. & RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry; 3^a ed.; CRC: Florida, 1997.
65. GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, C. & VALENTE, M. A. " Nb_2O_5 nanosize powder prepared by sol-gel - Structure, morphology and dielectric properties". *J. Alloy. Compd.*, **553**: 177, 2013.
66. TAMURA, S. "High-pressure phase research on Nb_2O_5 ". *J. Mater. Sci.*, **7** (3): 298, 1972.
67. SCHAFER, H.; GRUEHN, R. & SCHULTE, F. "Modifications of niobium pentoxide". *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **5** (1): 40, 1966.
68. MAURER, S. M. & KO, E. I. "Structural and acidic characterization of niobia aerogels". *J. Catal.*, **135** (1): 125, 1992.
69. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental; 5 edição ed.; Bookman: Porto Alegre, 2002.
70. BRAGA, V. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. & DE MACEDO, J. L. "Catalyst materials based on Nb_2O_5 supported on $SiO_2-Al_2O_3$: Preparation and structural characterization". *Chem. Mat.*, **17** (3): 690, 2005.
71. BURCHAM, L. J.; DATKA, J. & WACHS, I. E. "In situ vibrational spectroscopy studies of supported niobium oxide catalysts". *J. Phys. Chem. B*, **103** (29): 6015, 1999.
72. RISTIC, M.; POPOVIC, S. & MUSIC, S. "Sol-gel synthesis and characterization of Nb_2O_5 powders". *Mater. Lett.*, **58** (21): 2658, 2004.
73. OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; GONCALVES, M.; CEREDA, F.; CARVALHO, K.T.; NAZZARRO, M.S.; SAPAG, K. "Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations" *Chem. Phys. Lett.* **446**(1-3): 133, 2007.
74. LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J. & LONGO, E. "Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology". *J. Phys. Chem. B*, **110** (37): 18088, 2006.

75. ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; GONÇALVES, M.; ANASTACIO, A.S.; CARVALHO, H.W.P. "New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants". *Catal. Commun.*, **10**: 330, 2008.
76. TAUC, J. "Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors" *Mater. Res. Bull.*, **5**: 721, 1970.
77. MURPHY, A. B. "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting". *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **91** (14): 1326, 2007.
78. SILVA, M. S.; CILENSE, M.; ORHAN, E.; GÓES, M. S.; MACHADO, M. A. C.; SANTOS, L. P. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ZAGHETE, M. A.; PIZANI, P. S. "The nature of the photoluminescence in amorphized PZT". *J. Lumin.*, **111**: 205, 2005.
79. LOPES, O.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. "Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticle through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study". *Appl. Catal. B*, **144**: 800, 2014.
80. ISHIBASHI, K.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst". *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **134** (1-2): 139, 2000.
81. JUNG, K. Y.; PARK, S. B. & ANPO, M. "Photoluminescence and photoactivity of titania particles prepared by the sol-gel technique: effect of calcination temperature". *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **170** (3): 247, 2005.
82. YURDAKAL, S.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; AUGUGLIARO, V. & PALMISANO, L. "A quantitative method of photoadsorption determination for irradiated catalyst in liquid-solid system". *Catal. Today*, **143** (3-4): 189, 2009.