

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

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE Nb₂O₅ E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS”**

Osmando Ferreira Lopes

São Carlos – SP
2013

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

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE Nb₂O₅ E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS”**

Osmando Ferreira Lopes*

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

Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira

***bolsista Fapesp**

São Carlos – SP
2013

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

L864sc Lopes, Osmando Ferreira.
 Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e
 estudo de suas propriedades fotocatalíticas / Osmando
 Ferreira Lopes. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
 74 f.

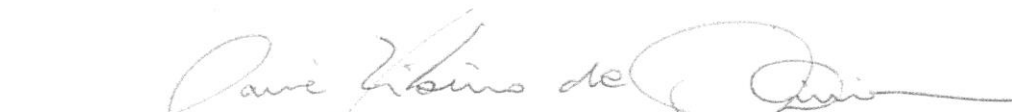
 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
 Carlos, 2013.

 1. Fotocatálise. 2. Óxido de nióbio. 3. Nanopartículas. 4.
 Descontaminação de águas. I. Título.

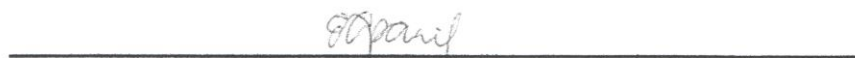
CDD: 541.395 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

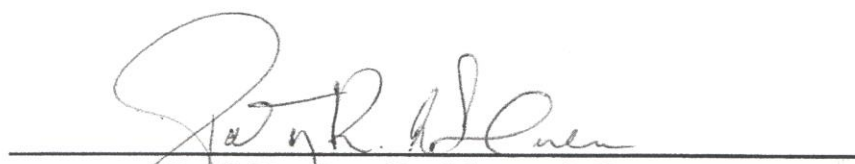
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Osmando Ferreira Lopes, realizada em 01 de agosto de 2013:



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira



Dra. Elaine Cristina Paris



Prof. Dr. Poty Rodrigues de Lucena

“Tudo quanto te vier à mão para fazer, faze-o conforme as tuas forças, porque na sepultura, para onde tu vais, não há obra, nem projeto, nem conhecimento, nem sabedoria alguma.” Ec.9:10

Dedico este trabalho ao meu pai, Orlando, e as minhas mães, Terezinha e Rose; por todo amor e dedicação.

Agradecimentos

A Deus, autor e consumidor da minha fé, pelo dom da vida e por tudo que fez e faz na minha vida.

Ao Dr. Caue Ribeiro, pela orientação, ensinamentos, confiança, amizade e todo incentivo dado nessa jornada.

À Dra. Elaine Paris e o Dr. Emerson Camargo pelas sugestões durante o seminário do PPGQ.

À Embrapa Instrumentação por toda estrutura fornecida para realização deste trabalho. Um agradecimento especial ao pessoal de suporte à pesquisa, Viviane, Adriana Thomazi, Edilson Gabriel e Silviane.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ-UFSCar), pela oportunidade que me foi dada para realizar o mestrado. Um agradecimento especial às Secretárias do PPGQ pelos serviços prestados.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) DEMa pela análises de HRTEM

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), especialmente ao Cleocir e André Esteves pelo auxílio em diversas análises.

A todos do meu grupo de pesquisa, em especial ao Fernando e Amanda pela amizade e companheirismo; ao Vagner pela amizade e por sempre estar disponível a ajudar seja qual for o problema; ao Waldir e Henrique pela amizade, e por terem me envolvido em seus respectivos trabalhos.

Aos meus pais, Orlando e Terezinha; meus irmãos Osvando e Olândia; meus cunhados Daniela e Murilo; minhas sobrinhas Eduarda e Estela; e a minha vizinha Anatália, pelo amor, apoio e incentivo. Vocês fazem parte dessa conquista.

Agradeço à família Ribeiro-Guedes, Tia Rose, Tio Vanvam, Diego e Dávila por toda amizade, amor e suporte. Em especial ao Diego pela amizade e companheirismo, um verdadeiro amigo-irmão, e à Tia Rose por todo o amor e cuidado, por me considerar realmente um filho.

Aos meus grandes amigos, Brunei, Jackson, Laís e Willian pela amizade constante mesmo estando tão distante. Aos amigos da UFBA que estão em São Carlos, Israel, Raquel e Weriskiney.

Um agradecimento especial aos meus irmãos na fé da Igreja Batista Betel – Barreiras e Assembléia de Deus congregação Beira do Rio, por me sustentarem em oração.

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede.	14
TABELA 3.1 - Condições de síntese dos materiais, e as respectivas siglas para cada amostra.....	19
TABELA 4.1 - Tamanho de coerência cristalográfica calculado utilizando dados do DRX pela equação de Scherrer para os planos cristalográficos (001) e (002) do Nb ₂ O ₅ -ortorrômbica.....	32
TABELA 4.2 – Frequência de absorção na região do infravermelho dos grupos identificados no material.....	34
TABELA 4.3 – Constantes cinéticas da reação de fotodegradação do corante Rod.B ($k_{\text{Rod.B}}$) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2) para as amostras sintetizadas.....	44
TABELA 4.4 - Constantes cinéticas da reação de fotodegradação do pesticida atrazina (k_{AT}) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2).	47
TABELA 4.5 – Área superficial específica (AS) de todas amostras sintetizadas.	49
TABELA 4.6 – Constantes cinéticas da formação do radical hidroxila (k_{OH}) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2) para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.....	57
TABELA 4.7 – Valores de <i>band gap</i> , e das posições relativas da banda de valência e de condução expressos em eV e V.	59

Lista de Figuras

- FIGURA 1.1 - Esquema de bandas de um semicondutor, com representação esquemática dos processos que ocorrem no semicondutor durante um processo fotocatalítico. 1) Ativação do semicondutor, formação do par elétron/buraco; 2) Recombinação dos portadores de carga, com liberação de energia; 3) Migração de um elétron na banda de condução até a superfície e redução do O_2 a $O_2^{\cdot-}$; 4) Migração de um buraco até a superfície oxidação do grupo OH- a $\cdot OH$.²⁴ 5
- FIGURA 3.1 – Fluxograma descritivo do método de síntese das nanopartículas de Nb_2O_5 18
- FIGURA 3.2 – Aparato utilizado nos tratamentos hidrotérmicos.⁸ 19
- FIGURA 3.3 – Estrutura das moléculas do corante Rodamina B e do pesticida atrazina. 25
- FIGURA 3.4 – Imagens do foto-reator utilizado nos ensaios fotocatalíticos. 26
- FIGURA 3.5 – Reação entre o ácido tereftálico e o radical hidroxila formando o produto fluorescente ácido 2-hidroxitereftálico. 28
- FIGURA 3.6 – Espectros de fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico, formados pela reação entre o radical hidroxila com o ATF em diferentes tempos de exposição sob radiação UV catalisado pelo TiO_2 comercial. 29
- FIGURA 4.1 – Difratoograma de raios-X das amostras obtidas em função da a) temperatura e b) tempo de tratamento hidrotérmico, os planos cristalográficos indexados são referentes a ficha (JCPDS, n° 28-0317), os planos referentes a presença do $Nb_2O_5.nH_2O$ estão identificados como (*). 31

- FIGURA 4.2 – Espectroscopia micro-Raman das amostras obtidas em função da a) temperatura e b) tempo de tratamento hidrotérmico. 33
- FIGURA 4.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da amostra 150Nb12..... 34
- FIGURA 4.4 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ dos dados de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis para todas as amostras sintetizadas. Duas tangentes são traçadas para ilustrar a presença de um segundo *band gap*..... 36
- FIGURA 4.5 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras a) 100Nb12, b) 125Nb12, c) 150Nb12, d) 175Nb12, e) 125Nb2 e f)125Nb24. . 38
- FIGURA 4.6 – Imagens de MET das amostras a) 125Nb12 e b) 175Nb12. 39
- FIGURA 4.7 - Imagens representativas de HRTEM das amostras a) 125Nb12, b) 175Nb12, reconstrução da imagem filtrada através de Transformada Inversa de Fourier (FFT) c) 125Nb12 e d) 175Nb12. 39
- FIGURA 4.8 – Curva de degradação fotocatalítica da Rod.B, concentração do corante em função do tempo de exposição sob radiação UV para as amostras obtidas em função a) da temperatura e b) do tempo de tratamento hidrotérmico..... 41
- FIGURA 4.9 - Espectro UV-Vis da Rodamina B e o perfil de decaimento de sua intensidade pela sua fotodegradação catalisada por TiO₂. 42
- FIGURA 4.10 – Curva de degradação fotocatalítica da atrazina, concentração do pesticida em função do tempo de exposição sob radiação UV para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico..... 45

- FIGURA 4.11 – Espectro UV-Vis da atrazina e o perfil de decaimento da intensidade pela sua fotodegradação catalisada por nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$, de acordo com MOURÃO et al.¹², demonstrando a formação de intermediários durante a sua degradação. 46
- FIGURA 4.12 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier na região de 3800 a 2600 cm^{-1} das amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico..... 48
- FIGURA 4.13 – Constantes cinéticas da degradação da Rodamina B ($k_{\text{Rod.B}}$) e da atrazina (k_{AT}) divididas pela área superficial específica das amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico. 50
- FIGURA 4.14 - Constantes cinéticas da degradação da Rodamina B ($k_{\text{Rod.B}}$) divididas pela área superficial específica das amostras obtidas em função do tempo de tratamento hidrotérmico..... 51
- FIGURA 4.15 - Potencial zeta em função do pH, para amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico..... 53
- FIGURA 4.16 – Curva de formação do produto ácido 2-hidroxitereftálico, intensidade de fluorescência do produto em função do tempo de exposição sob radiação UV para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico..... 55
- FIGURA 4.17 - Principais propriedades energéticas envolvidas na estrutura de bandas de um semicondutor..... 59
- FIGURA 4.18 - Esquema do mecanismo de degradação indireta, mostrando a formação do radical hidroxila, por meio da oxidação de grupos OH-adsorvidos no semicondutor. 61

FIGURA 4.19 - Curva de degradação fotocatalítica da a) Rod.B e da b) atrazina, concentração do corante e pesticida em função do tempo de exposição sob radiação visível para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico..... 63

FIGURA 4.20 - Esquema do mecanismo de degradação sensibilizada por corante. Mostrando a excitação do corante sob radiação visível; a injeção de um elétron do estado excitado do corante para a banda de condução do semicondutor; e a redução $O_2/O_2^{\cdot-}$ pela banda de condução do semicondutor..... 65

Resumo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Nb_2O_5 E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS. O potencial fotocatalítico de nanopartículas de óxido de nióbio (Nb_2O_5) sintetizadas pelo método OPM foi investigado neste trabalho, observando-se a influência da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico sobre a fase, morfologia, estrutura, propriedades eletrônicas e atividade fotocatalítica. A eficiência das amostras de Nb_2O_5 foi avaliada por ensaios de fotodegradação, sob radiações UV e visível, de dois contaminantes: um corante, Rodamina B (Rod.B) e um pesticida, atrazina. Medidas da taxa de formação de radicais hidroxila foram realizadas a fim de se avaliar a importância do mecanismo de degradação indireta no mecanismo de fotodegradação dos contaminantes. Os resultados obtidos mostram que as nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas pelo método OPM são promissoras para aplicação como catalisadores em reações fotoativadas. A hidroxilação superficial e a cristalinidade foram os parâmetros mais importantes na atividade por unidade de área das nanopartículas de Nb_2O_5 , em que a hidroxilação superficial teve efeito mais significativo nas amostras obtidas em menores temperaturas de tratamento hidrotérmico, enquanto que a cristalinidade teve efeito mais significativo nas amostras obtidas em temperaturas mais elevadas utilizando o mesmo método. As amostras obtidas em função do tempo de tratamento hidrotérmico, apresentaram pequenas diferenças de fotoatividade. Foi observado que sob radiação ultravioleta o mecanismo de fotodegradação principal ocorreu pelo ataque de radicais $\cdot\text{OH}$. Por outro lado, sob radiação visível a sensibilização foi o principal mecanismo na fotodegradação da Rod.B.

Abstract

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Nb₂O₅ NANOPARTICLES AND STUDY OF THEIR PHOTOCATALYTIC PROPERTIES. In this study, the use of niobium oxide nanoparticles (Nb₂O₅) prepared through the OPM method as photocatalysts for the degradation of pollutants was investigated, describing the dependence on hydrothermal parameters (temperature and time) in aspects such as morphology, structure, electronic properties, and how these factors influence the photocatalytic activity. The catalytic activity of the samples was probed by evaluating the photodegradation under UV and visible irradiation of a dye (Rhodamine B, Rod.B) and a pesticide, Atrazine. An indirect measurement of the hydroxyl radicals produced in the catalyst's surface was done by fluorescence spectroscopy, in order to evaluate the importance of this mechanism in the degradation process. The results showed that the Nb₂O₅ nanoparticles prepared by the OPM method are promising for the catalysis of photoactivated reactions. Surface hydroxylation and crystallinity were shown as the most important parameters involved in the activity per area of the nanoparticles, where the surface hydroxylation was more influential in the samples obtained in low temperature, whereas crystallinity was the key parameter for the obtained in higher temperatures. Under ultraviolet irradiation, the main photodegradation mechanism was governed by the ·OH radical generation and attack. On the other hand, the dye-sensitization mechanism was shown as the main path for the degradation of Rod.B under visible irradiation.

Sumário

1	- Introdução	1
1.1	- Considerações Gerais.....	1
1.2	- Fotocatálise Heterogênea.....	4
1.3	- Métodos de Síntese de Nanoestruturas	9
1.4	- Propriedades do Nióbio.....	12
2	- Objetivos	16
3	- Metodologia Experimental	17
3.1	- Síntese de nanopartículas de Nb ₂ O ₅	17
3.2	- Métodos de Caracterização Utilizados	20
3.2.1	- Difração de raios-X (DRX)	20
3.2.2	- Espectroscopia Raman, Infravermelho e Reflectância Difusa (UV-Vis)	21
3.2.3	- Medidas de Área Superficial por Adsorção de N ₂	22
3.2.4	- Medidas de Potencial Zeta.....	23
3.2.5	- Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão	24
3.2.6	- Ensaio Fotocatalítico	25
4	- Resultados e Discussões	30
4.1	- Caracterização: Composição de fase e morfologia.....	30
4.2	- Avaliação das Propriedades Fotocatalíticas.....	40
4.2.1	- Ensaio de Fotodegradação da Rodamina B.....	40

4.2.2	- Ensaio de Fotodegradação da Atrazina	44
4.2.3	- Influência das Características da Superfície e Cristalinidade na Atividade Fotocatalítica	47
4.2.4	- Interação entre os Contaminantes e os Fotocatalisadores	52
4.3	- Estudo dos mecanismos de fotodegradação	54
4.3.1	- Sob Radiação UV	53
4.3.2	- Sob Radiação Visível	60
5	- Conclusões	66
6	- Sugestões para Trabalhos Futuros	67
	Referências Bibliográficas	68

1 - Introdução

1.1 - Considerações Gerais

Com o crescimento constante da população e a consequente demanda por alimentos, fez-se necessária à utilização de fertilizantes minerais e pesticidas que conduziram ao aumento de produtividade e a melhoria da qualidade desses produtos. Os pesticidas destacam-se entre as principais formas de controle de doenças, pragas e plantas invasoras. Segundo a IUPAC, pesticidas são substâncias ou misturas de substâncias bioativas capazes de destruir, prevenir ou combater espécies que atrapalhem o desenvolvimento de alguma cultura na produção, colheita ou armazenamento dos alimentos.^{1,2}

Muitos de seus princípios ativos são tóxicos e como o seu depósito final geralmente são as águas, ocorre a contaminação desses recursos. A contaminação da água pode ocorrer pela lixiviação da água de drenagem, poluindo os lençóis subterrâneos e as nascentes; pela erosão e, pela lavagem de tanques, de equipamentos de proteção individual (EPI), de embalagens. Aliado a isto, estima-se que 70% do consumo de água do planeta sejam destinados para fins agrícolas e pecuários.^{1,2}

O segundo setor que mais consome água é o industrial, em que se destaca a indústria têxtil, responsável pelo consumo de 15% de toda a água destinada ao setor.³ A indústria têxtil desempenha um papel importante também na economia, no Brasil esta indústria se destaca entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento.^{4,5} A indústria têxtil gera um grande volume de efluentes, pois os corantes possuem uma baixa fixação em fibras celulósicas.

Estima-se que 20% da quantidade total dos corantes são perdidos nos resíduos durante o processo de tingimento.⁶ Corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, principalmente por prejudicar o metabolismo fotossintético de algumas espécies, isso porque a penetração dos raios solares é comprometida com a presença destes corantes. Além disso, apresentam-se como potencialmente carcinogênicos e recalcitrantes, que são compostos orgânicos de difícil degradação com alta estabilidade química, fotoquímica e taxa de biodegradação muito lenta.⁷

O Brasil é o pioneiro na edição de normas regulamentadoras para o descarte de efluentes líquidos gerados no setor agrícola, como exemplifica a instrução normativa nº 2 de 3 de janeiro de 2008 do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Esta instrução normativa estabelece que os restos de agrotóxicos remanescentes no avião utilizado para aplicação do pesticida deverão passar por um sistema de oxidação de agrotóxicos para redução de concentração de potenciais poluentes. Apesar de o ozonizador ser o sistema indicado, novas estratégias de tratamento que apresentarem comprovado potencial poderão ser utilizadas para este fim, como também poderão ser utilizadas em processos de descontaminação de outros poluentes.⁸

Os métodos tradicionalmente usados no tratamento de água como a cloração, coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado, degradação biológica filtração e incineração, quando aplicados nos tratamentos de efluentes de pesticidas e corantes são totalmente ineficientes. Estes apenas transferem o problema para outro meio em alguns processos, e outros são muito lentos para serem aplicados em larga escala de forma viável.^{7,8}

Dentre as alternativas para tratamentos de efluentes de pesticidas e corantes, os processos oxidativos avançados (POA's) merecem destaque devido à sua simplicidade e alta eficiência na degradação de inúmeros compostos

orgânicos. Este método não possui seletividade, podendo oxidá-los parcialmente ou convertê-los completamente em CO_2 . Os POA's são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie altamente reativa e com alto poder oxidante, com potencial de redução padrão de $E_0 = 2,80 \text{ V}$, capaz de promover a degradação de uma grande variedade de compostos poluentes. Os radicais livres $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ também podem ser gerados nos processos de fotodegradação, sendo menos reativos do que os radicais hidroxila.^{9,10,11,12,13}

A geração dos radicais ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$) pode ocorrer a partir de diversos processos como UV/ H_2O_2 , H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton.¹⁴ Dentre estes, os processos Fenton são os mais eficientes, no entanto neste quando utilizados compostos de sulfato de ferro, são gerados lodos sulfatados. Desta forma, os processos fotocatalíticos utilizando semicondutores ativados com radiação UV-Vis para catalisar a formação dos radicais livres possuem as vantagens de um POA, sem geração de lodo durante o processo.^{15,16}

Quando um semicondutor nanoestruturado é suspenso em água e irradiado com radiação UV-Vis, em um comprimento de onda maior ou igual ao seu *band gap*, ele age como um catalisador gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e outras espécies oxidantes altamente reativas na oxidação de substâncias orgânicas. A eficiência destes materiais está associada à capacidade de absorção do espectro luminoso, à sua área superficial, à interação com os substratos a serem degradados, ao valor do *band gap* e à efetiva separação de cargas (par elétron-buraco).^{17,18} Deste modo, é importante a busca de um fotocatalisador que consiga aliar uma grande área superficial, alta absorção do espectro luminoso (UV-Vis), um *band-gap* na região UV-Vis e uma lenta recombinação dos pares elétron-buraco.

1.2 - Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea foi estudada inicialmente na década de setenta quando o foco das pesquisas era produção de combustíveis em células fotoeletroquímicas a partir de materiais de baixo custo. Em 1972, FUJISHIMA e HONDA¹⁹ descreveram a oxidação da água, quando se irradiava uma suspensão de TiO₂ no UV/Vis em uma célula fotoeletroquímica.²⁰ O produto dessa reação é hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitos estudos foram dedicados ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água.¹⁵

A estrutura eletrônica de um semicondutor é caracterizada pela banda de valência (BV) preenchida e banda de condução (BC) vazia, em que a diferença de energia entre estas bandas (estados energéticos) é chamada de banda proibida (em inglês “*band gap*”), sendo que nesta região não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados.²¹ O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Quando um fóton com energia igual ou superior a energia do *band gap* incide sobre a superfície de um semicondutor ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de um buraco (h⁺) na banda de valência.^{8,20,22} Uma representação esquemática, mostrando os processos que ocorrem no semicondutor após a sua ativação é apresentada na FIGURA 1.1. Após a formação do par elétron/buraco estes podem se recombinar no bulk, o elétron pode migrar até a superfície e reduzir espécies como o O₂, e o buraco pode migrar até a superfície do semicondutor e oxidar espécies como grupos OH-.²³

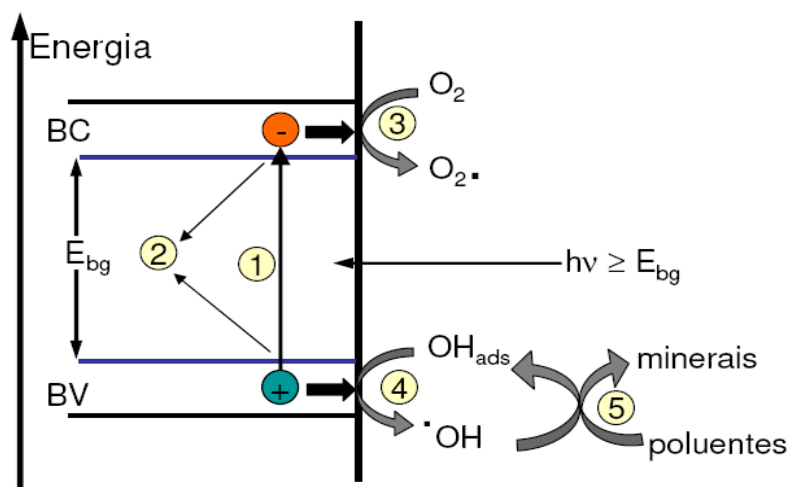
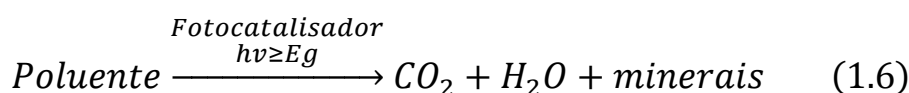


FIGURA 1.1 - Esquema de bandas de um semicondutor, com representação esquemática dos processos que ocorrem no semicondutor durante um processo fotocatalítico. 1) Ativação do semicondutor, formação do par elétron/buraco; 2) Recombinação dos portadores de carga, com liberação de energia; 3) Migração de um elétron na banda de condução até a superfície e redução do O_2 a $O_2^{\cdot-}$; 4) Migração de um buraco até a superfície e oxidação do grupo OH^- a $\cdot OH$.²⁴

Os buracos da banda de valência de um semicondutor são poderosos agentes oxidantes, com potencial de redução entre +1,0 e 3,5 V com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), enquanto os elétrons da banda de condução são bons redutores (+0,5 a -1,5 V com relação ao EPH), dependendo do semicondutor.²⁵ Desta forma os buracos podem oxidar grupos OH^- ou água adsorvida a radicais $\cdot OH$ na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar os contaminantes orgânicos. No entanto, o processo de recombinação do par elétron/buraco formado é a grande limitação do processo fotocatalítico (FIGURA 1.1), pois a recombinação ocorre dentro de poucos nanossegundos, impossibilitando a migração das cargas para a superfície do semicondutor e posterior formação dos radicais.²⁶ Desta forma, quanto mais lento o processo de recombinação, mais efetivo deve ser o processo

fotocatalítico. Os mecanismos de formação do par elétron/buraco e do processo subsequente de oxirredução via reação radicalar são descritos abaixo:^{8,20}



Em que, SC, hv, e⁻, h⁺, são as representações para semicondutor, energia da radiação utilizada, elétron e buraco, respectivamente.

O principal interesse na aplicação de semicondutores nanométricos em fotocatalise heterogênea deve-se ao fato de o processo ser totalmente dependente da área superficial específica do semicondutor, que está diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada – e materiais nanométricos geralmente apresentam alta área superficial específica.^{27,28} Além disso, a atividade fotocatalítica depende da cristalinidade do material, da natureza e da quantidade de grupos/espécies presentes na superfície do semicondutor, e da maior exposição de um plano cristalino que possua maior reatividade. Os grupos ligados e/ou adsorvidos na superfície do semicondutor podem apresentar efeito positivo na fotoatividade como os grupos OH⁻ e H₂O adsorvidos ou efeito deletério como os grupos Na⁺, Cl⁻ e HPO₄⁻.¹³ É interessante ressaltar que a banda de valência do semicondutor com o buraco deve apresentar um potencial de redução positivo o suficiente para oxidar OH[·]/OH (1,6 V com relação ao EPH) ou o poluente diretamente, e a banda de condução com o elétron deve ter um

potencial de redução negativo o suficiente para reduzir $O_2/O_2^{\cdot-}$ (-0,33 V com relação ao EPH) para prevenir as reações de recombinação.²⁶

Vários semicondutores já foram estudados para aplicação em fotocatalise heterogênea, sendo que o TiO_2 na fase anatase apresenta os melhores resultados, devido a sua alta área superficial, valor de *band gap* (3,2 eV), e uma taxa de recombinação do par elétron/buraco mais lenta do que de outros semicondutores. Porém outros semicondutores também apresentam propriedades semelhantes, como o caso do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). No entanto, mesmo o Nb_2O_5 possuindo características para ser um bom candidato a fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos, existem poucos trabalhos no banco de dados *Web of Science* onde o Nb_2O_5 é estudado como fotocatalisador. Este óxido apresenta adicionalmente alta estabilidade e é muito utilizado em catálise heterogênea como promotor, dopante e suporte, devido a sua alta acidez e alta área superficial.²⁹ Já foi verificado na literatura que o Nb_2O_5 apresenta uma boa resposta para fotodegradação de moléculas com grupos fenólicos³⁰ além disso, o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio (mineral), informações que dão respaldo à ideia proposta no presente trabalho.³¹

A utilização do Nb_2O_5 como fotocatalisador vem sendo estudada em alguns trabalhos. No entanto, na maioria destes utiliza-se o Nb_2O_5 comercial ou o preparado pela simples calcinação do precursor, em escala micrométrica. Uma maior atenção é dada à recuperação e à reutilização do Nb_2O_5 em detrimento da caracterização do material e da racionalização dos processos fotocatalíticos.

TANAKA et al.³² incorporaram Nb_2O_5 em SiO_2 , variando o pH dos precursores na incorporação, e estudaram a fotooxidação de propeno a propanal. O pH utilizado na síntese influenciou na fotoatividade dos materiais obtidos. Em uma cela de quartzo fechada foi colocado a mistura do alceno e Nb_2O_5/SiO_2 , sob

radiação UV. O compósito apresentou uma fotoatividade considerável, e uma boa seletividade (até de 80%) na oxidação do propeno a propanal.

TORRES et al.³³ incorporaram Nb₂O₅ (CBMM - comercial) em acetato de celulose em varias concentrações, e avaliaram a sua fotoatividade frente à degradação do corante índigo-carmin. Os testes foram realizados utilizando radiação UV, proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, que gera uma alta intensidade de radiação. Após 120 minutos de irradiação houve 45% de degradação do corante.

CHEN et al.³⁴ prepararam Nb₂O₅ com estrutura mesoporosa, e estudaram as suas propriedades fotocatalíticas na produção de hidrogênio. Em uma cela de quartzo fechada foi colocada um mistura de água e metanol e adicionado o Nb₂O₅, sob radiação UV. O hidrogênio formado seguia por uma linha de gás e era monitorado por um cromatógrafo gasoso. Foi observada a formação de $1,24 \times 10^{-2}$ mol/h de hidrogênio com a amostra que se mostrou mais eficiente. As amostras sintetizadas em menores temperaturas apresentaram maior quantidade de defeitos, e deveriam ter os piores resultados de fotoatividade, visto que defeitos cristalinos em um fotocatalisador agem como centros de recombinação de elétrons e buracos. No entanto, as amostras sintetizadas em menores temperaturas apresentaram uma alta área superficial e, por consequência, uma maior fotoatividade, até 20 vezes maior do que a fotoatividade apresentada pelo Nb₂O₅ micrométrico comercial, demonstrando a importância da área superficial em processos fotocatalíticos.

PRADO et al.³⁵ realizaram testes fotocatalíticos utilizando Nb₂O₅ (CBMM - comercial) sem nenhum tipo de tratamento. A degradação do corante índigo-carmin na concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L, foi estudada com Nb₂O₅ com concentração variando de 0 a 4,0 g/L. Foi estudado também o efeito do pH e da força iônica nos testes fotocatalíticos, e observou-se que estes parâmetros

influenciam na cinética de degradação. Com 90 minutos de irradiação UV, houve 100% de degradação do corante.

SHISHIDO et al.³⁶ realizaram estudos de fotooxidação de vários álcoois, utilizando o Nb₂O₅ como fotocatalisador. O Nb₂O₅ foi preparado pela calcinação do ácido nióbico a 500°C formando a fase pseudohexagonal (TT). As reações de fotooxidação foram conduzidas em um reator de vidro Pyrex, com 100 mg de Nb₂O₅ em 10 mL de álcool. Sob radiações UV e visível houve oxidação dos álcoois a aldeídos, cetonas, e ácidos carboxílicos. Foi observado taxas de conversão variando de 2 até 99% dependendo do álcool e do tempo de irradiação, em intervalos de tempo entre 24 e 192 h. O Nb₂O₅ se mostrou seletivo e conduziu a reação a baixa temperatura (50°C) e sem a necessidade de usar solvente.

1.3 - Métodos de Síntese de Nanoestruturas

Nos últimos anos um grande esforço científico tem sido direcionado para o desenvolvimento de métodos de síntese que tornem possível a obtenção de nanopartículas em determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada, já que são estes fatores que determinam eficiência de um material para uma aplicação específica, tal como em fotocatalise. Dentre os métodos de síntese, os conhecidos como suaves (do inglês, *soft chemistry*) se destacam, pois estes permitem a obtenção de materiais nanométricos sob condições brandas quando comparados aos métodos tradicionais, em que comumente é necessária a calcinação do material. Os métodos de cristalização hidrotérmicos e solvotérmicos são considerados métodos *soft chemistry*, pois não necessitam de tratamento sob altas temperaturas para se alcançar uma estrutura cristalina regular. Este fator torna-se importante devido ao fato de tratamentos sob altas

temperaturas frequentemente causarem um decréscimo na área superficial específica do material, além de causar perdas significativas na concentração de grupamentos hidroxila na sua superfície e, como se sabe, esses dois fatores influenciam na fotoatividade do semiconductor.^{8,13,37}

No método hidrotérmico as reações aquosas são conduzidas em autoclaves ou reatores onde a pressão pode chegar a 135 atm e a temperatura a 200°C. Nessa condição supercrítica a água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura a solubilidade das espécies iônicas aumenta muito e, com a baixa viscosidade da água, exibem maior mobilidade. O aumento da mobilidade permite maior rapidez e uniformidade dos precipitados. O controle do tamanho e da morfologia das partículas pode ser alcançado controlando o tempo e a temperatura. As condições do precursor e o pH, por sua vez, têm um impacto na pureza de fase das nanopartículas. Deste modo, nanopartículas provenientes de tratamento hidrotérmico possuem várias vantagens, como menor distribuição de tamanhos de partícula, alta área superficial e alta hidroxilação superficial, o que pode gerar uma maior fotoatividade.^{8,24,38}

Embora o Nb₂O₅ seja um material de grande interesse tecnológico, devido à versatilidade nos mais diferentes campos de aplicação, poucos métodos de preparação de nanopartículas de Nb₂O₅ foram reportados até o presente momento. Isto se deve pela dificuldade de obtenção deste material, uma vez que os íons nióbio (Nb⁵⁺) são muito instáveis em soluções aquosas, tornando a síntese muito complicada.^{39,40}

SAITO e KUDO⁴¹ realizaram a síntese de nanofios de Nb₂O₅ pela calcinação do complexo solúvel formado pela reação entre o complexo amoniacal de nióbio em água utilizando trietilamina como *template* molecular para direcionar a formação dos nanofios. LUO et al.⁴² realizaram a síntese de

nanobastões utilizando um processo em que uma mistura de nióbio metálico e água era colocado em autoclave a 200°C por 30 dias, obtendo nanobastões com alta cristalinidade, com diâmetro de aproximadamente 50 nm e comprimento de até vários micrômetros. PINNA et al.⁴³ sintetizaram nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método solvotérmico utilizando precursores orgânicos, foi sintetizado nanopartículas cristalinas com tamanhos variando de 50 a 80 nm.

UEKAWA et al.⁴⁰ prepararam nanopartículas de Nb₂O₅ pela rota hidrotérmica; o método utilizado consistiu na dissolução de cloreto de nióbio (NbCl₅) em etanol, com a adição de uma solução aquosa de amônia (NH₃) levou a precipitação do ácido niobínico (Nb₂O₅.nH₂O). O precipitado foi separado por centrifugação, e a ele adicionou-se peróxido de hidrogênio. A suspensão coloidal formada passou por tratamento hidrotérmico para a cristalização do material em nanopartículas que apresentou morfologia esférica com diâmetros de 4,5 nm e com uma área superficial de 275 m²/g.⁴⁰ AVELLANEDA et al.⁴⁴ sintetizaram nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método sol-gel e as depositaram sobre um substrato pelo método *dip-coating*. Após a deposição da solução sobre o filme, este passou por um tratamento térmico a 560°C por 3 horas e obteve-se um filme com nanopartículas com tamanhos que variavam de 20 a 40 nm, e que apresentou propriedades eletrocromáticas.

LEITE et al.⁴⁵ sintetizaram nanopartículas e nanobastões de Nb₂O₅ pelo método de oxidação por peróxido (OPM), utilizando a rota hidrotérmica para cristalização dos materiais. Obtiveram nanopartículas esféricas com diâmetros variando de 1 a 3 nm e área superficial específica de 327 m²/g, com grupos OH- em sua superfície. No entanto, estes trabalhos focaram somente na síntese do material na escala nanométrica, com pouca exploração acerca de suas propriedades, incluindo-se quanto à fotocatalise.

1.4 - Propriedades do Nióbio

O nome nióbio é uma homenagem à filha de Tantalus (rei mitológico grego), chamada Niobe. Foi descoberto em 1801 por Hatchett, e o nome nióbio foi adotado pela IUPAC em 1950. A abundância de nióbio na crosta terrestre é de 20 ppm. Não é encontrado no estado livre como metal, geralmente ele está associado ao mineral tântalo. O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, com cerca de 60% da produção total e mais de 90% das reservas conhecidas, seguido por Canadá, Nigéria e Zaire.³¹

O nióbio pertence à família 5A da tabela periódica. O seu número atômico é 41, e sua massa atômica é 92,9064 g. É um metal prateado brilhante, com estrutura cúbica de corpo centrado. Quando puro é macio e dúctil, no entanto impurezas alteram essas propriedades. O Nióbio é um pouco menos “eletropositivo” do que os metais da família 4A, e possui um tamanho similar ao Tântalo consequência da contração lantanídica. Os seus elétrons na camada d aumentam fortemente a ligação metal-metal no bulk, levando a um alto ponto de fusão e de ebulição e uma entalpia de atomização superior aos seus vizinhos da família 4A e 6A. Ele apresenta todos os estados de oxidação de +5 até -1, no entanto o estado de oxidação +5 é o mais estável.^{31,46}

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um dos mais importantes compostos do nióbio. Nb_2O_5 é um sólido branco, estável ao ar, e insolúvel em água. É muito mais estável e mais difícil de reduzir do que óxido de vanádio, lembrando que vanádio também pertence à família 5A. Possui características anfotéricas, podendo ser dissolvido em ácidos fortes e em bases fortes. Possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez ($H_0 = -5,6$).³¹

Compostos de óxido de nióbio geralmente apresentam coordenação octaédrica (NbO_6), estrutura que pode ser distorcida em ângulos diferentes. Em

algumas fases podem ser encontradas estruturas hepta (NbO_7) e octa-coordenadas (NbO_8). O ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) apresenta as três geometrias, NbO_6 , NbO_7 , NbO_8 que são altamente distorcidas. Esses diferentes poliedros de coordenação podem ser identificados por espectroscopia Raman. O Nb_2O_5 possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo encontrado neste material. O grau de polimorfismo está relacionado às variáveis de preparação, como a natureza dos precursores, o tempo e a temperatura de tratamento.⁴⁷

Diversos estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb_2O_5 foram realizados, e vários resultados diferentes foram obtidos, confirmando a complexidade das estruturas do Nb_2O_5 . BRAUER citado por ZIOLEK e NOVAK³¹ demonstrou a existência do Nb_2O_5 em três formas alotrópicas, que ocorrem a diferentes temperaturas, baixa (T), média(M) e alta (H), com faixas de até 500 K, 900 K, e acima de 1100 K, respectivamente. SCHAFFER et al.⁴⁸ encontraram três fases alotrópicas do Nb_2O_5 correspondente às fases encontradas por Brauer, no entanto com temperaturas de transição diferentes. SHAFER e ROY⁴⁹ citado por ZIOLEK e NOVAK³¹ fizeram estudos da síntese de Nb_2O_5 sob alta pressão de vapor, e encontraram quatro formas polimórficas de Nb_2O_5 denominadas I, II, III baixa e I alta, que foram formadas progressivamente com o aumento da temperatura.

Em baixas temperaturas, além da fase T encontrada por Brauer. FREVEL e RINN⁵⁰ encontraram uma fase denominada TT. As duas estruturas cristalinas do Nb_2O_5 que se formam em temperaturas baixas, TT e T, possuem estruturas semelhantes. Estas fases apresentam padrões de difração de raios X similares, em que a maioria das reflexões que existem fase T (ortorrômbica), ocorrem como um pico na fase TT (pseudo-hexagonal). Todavia, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como material precursor.

Estas observações sugerem que a fase TT deve ser simplesmente uma forma menos cristalina da forma T, estabilizada por impurezas.³¹

WARING et al.⁵¹ descobriram que a fase T, existe tanto em baixas temperaturas e altas pressões, como em altas temperaturas e altas pressões. Na TABELA 1.1 são apresentadas as fases do nióbio e suas respectivas estruturas e parâmetros de rede. Como na literatura existem várias nomenclaturas para as mesmas fases do Nb₂O₅, neste trabalho foi adotada a nomenclatura proposta por Brauer, e mais tarde estendida por WEISSMAN e KO.⁴⁷

TABELA 1.1 – Fases do pentóxido de nióbio com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede.⁵²

Composto	Estrutura	Parâmetro de rede
TT-Nb ₂ O ₅	Pseudo-hexagonal	a=3,607 Å, c=3,925 Å
T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômbica	a=6,175 Å, b=29,175 Å, c=3,930 Å
B-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,73 Å, b=4,88 Å, c=5,56 Å
M-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=20,44 Å, c=3,822 Å
N-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=28,51 Å, b=3,830 Å, c=17,48 Å
H-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=21,153 Å, b=3,8233 Å, c=19,356 Å
P-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=3,876 Å, c=25,43 Å
R-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,79 Å, b=3,826 Å, c=3,983 Å

O Nb₂O₅ é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico. É particularmente interessante pelas suas notáveis propriedades químicas e físicas que fazem dele um material promissor para aplicação em sensor de gases, catálise, células fotovoltaicas e em componentes eletrocromáticos. São conhecidas várias aplicações catalíticas de compostos de

nióbio, principalmente dos óxidos, pelo seu uso como promotores na fase ativa ou como suporte. Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e também prolongam a vida do catalisador, quando pequenas quantidades são adicionadas (1 a 10% em massa). Além disso, o Nb_2O_5 apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta, e pode ser utilizado na proteção de materiais sensíveis a esta radiação. Tais características fazem dele um potencial candidato para aplicação em fotocatalise.⁵³ Como o Brasil é maior produtor mundial de nióbio, é importante que estudos sejam direcionados no sentido da geração de aplicações tecnológicas que agreguem valor ao nióbio e seus compostos.

2 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo principal estudar o potencial de aplicação de nanopartículas de Nb_2O_5 como fotocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos, estudando para tanto um método de síntese brando (o método de oxidação por peróxido ou OPM) com cristalização sob condições hidrotérmicas.

Visou-se também avaliar a influência das condições de síntese (tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico) nas propriedades fotocatalíticas das nanopartículas de Nb_2O_5 , para se determinar quais parâmetros de síntese e propriedades são importantes no processo fotocatalítico. Além disto, teve-se o propósito de realizar estudos prospectivos sobre os mecanismos de fotodegradação (mecanismos de degradação direta, indireta e sensitização), a fim de se compreender os processos de degradação catalisados por esses materiais.

3 - Metodologia Experimental

Este capítulo foi subdividido em três partes apresentando inicialmente o método de síntese utilizado para obtenção do Nb₂O₅. Posteriormente, as caracterizações efetuadas serão descritas. E por último, a descrição dos ensaios fotocatalíticos realizados para avaliar atividade fotocatalítica dos materiais obtidos e os principais mecanismos de degradação dos contaminantes.

3.1 - Síntese de Nanopartículas de Nb₂O₅

A síntese das nanopartículas de Nb₂O₅ foi adaptada da síntese realizada por LEITE et al.⁴⁵ As sínteses foram realizadas por meio do método de oxidação por peróxido (do inglês *oxidant peroxo method* - OPM) com posterior tratamento hidrotérmico para a cristalização do peroxo-complexo de Nb. Este método de síntese possui algumas conveniências, é considerado limpo, sem a presença de haletos ou compostos orgânicos, que poderiam interferir nos testes fotocatalíticos. E o tratamento hidrotérmico é considerado um método *soft chemistry*, ou seja, os materiais são obtidos sob condições suaves podendo manter alta área superficial e hidroxilação superficial.

Para esta síntese, foram solubilizados 2 g do complexo amoniacal de nióbio (fórmula geral – NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]_n.H₂O CBMM Brasil) em 100 mL de água, formando uma solução incolor. A esta solução foi adicionado peróxido de hidrogênio (Synth, 30% v/v) em uma relação 10 mol/mol de Nb, resultando em uma solução amarela transparente, o que indica a formação de uma solução coloidal de nióbio peroxo-complexo (NPC),⁵⁴ com pH de aproximadamente 1,5. O tratamento hidrotérmico para cristalização da fase de

interesse foi realizado com esta solução de NPC, e resultou na formação de um precipitado que foi lavado com água destilada e centrifugado por 3 vezes para se retirar impurezas, e seco em uma estufa a 50°C. Um fluxograma descritivo das etapas desta síntese é apresentado na FIGURA 3.1.

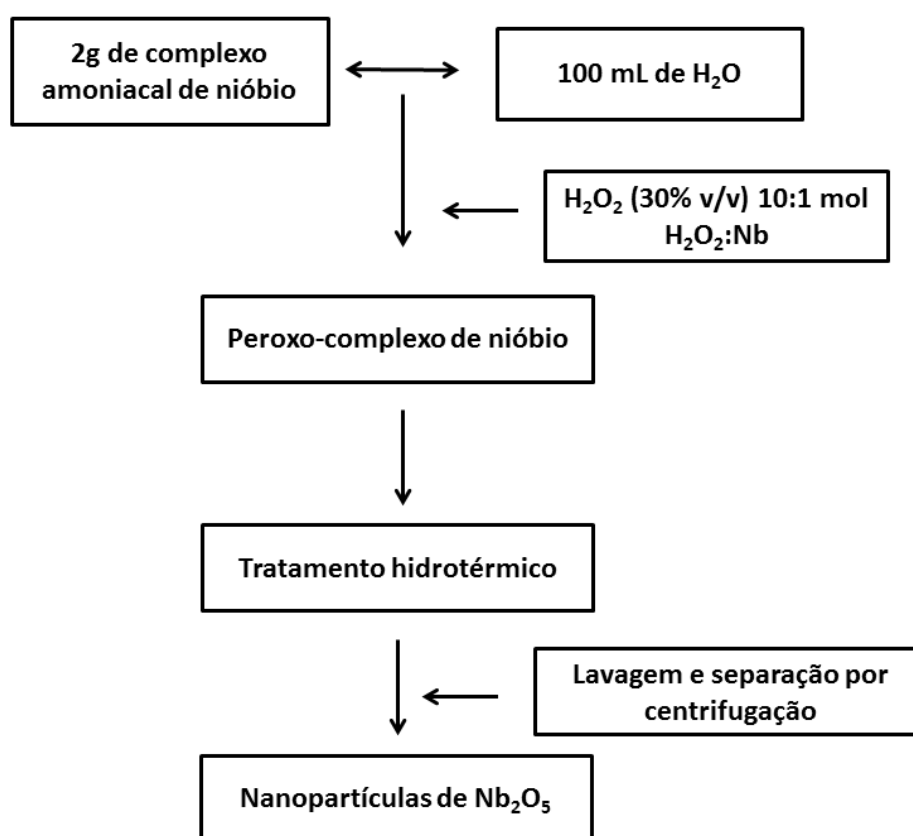


FIGURA 3.1 – Fluxograma descritivo do método de síntese das nanopartículas de Nb₂O₅.

Como a temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico são fatores importantes, estes foram estudados, condições são apresentadas na TABELA 3.1.

O aparato utilizado nos tratamentos hidrotérmicos é apresentado na FIGURA 3.1, e consiste basicamente, em um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE) para minimização de efeitos de

ataque químico por parte da solução. O reator é aquecido por uma resistência tubular externa e o monitoramento “*in situ*” da evolução da temperatura e da pressão é realizada por meio de um termopar interno e de uma sonda de pressão (manômetro), que permitem condições de operação a temperatura constante e a pressões de até 40 atm.⁸

TABELA 3.1 - Condições de síntese dos materiais, e as respectivas siglas para cada amostra.

Tempo/Temperatura	100°C	125°C	150°C	175°
2h		125Nb2		
12h	100Nb12	125Nb12	150Nb12	175Nb12
24h		125Nb24		

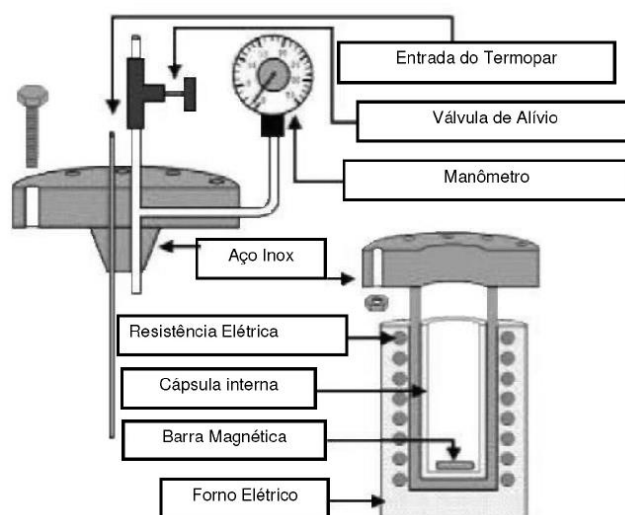


FIGURA 3.2 – Aparato utilizado nos tratamentos hidrotérmicos.⁸

3.2 - Métodos de Caracterização Utilizados

3.2.1 - Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada na caracterização de sólidos cristalinos por possibilitar a identificação/confirmação das fases cristalinas presentes nas amostras. A difração de raios X baseia-se no espalhamento da radiação por um cristal no qual os elétrons de seus átomos funcionam como fontes secundárias, difratando a radiação incidente em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras, formando assim os padrões de difração.⁵⁵ É possível determinar ainda o tamanho de coerência cristalográfica aplicando os dados de DRX na equação de Scherrer (3.1):

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde, D_{hkl} , λ , β , θ são o tamanho de coerência cristalográfica, o comprimento da radiação eletromagnética utilizada, largura a meia altura do ângulo de difração, e o ângulo de difração de interesse. A largura a meia altura do ângulo de difração foi determinado utilizando a equação *Pseudo-Voigt* no programa Origin 7.0.

A difração de raios X do pó foi realizada em um equipamento da Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, as condições de rotina utilizados na análise foram: varredura de 2θ entre 10 e 70°, passo angular de 0,002° com tempo de integração de 4s.

3.2.2 - Espectroscopia Raman, Infravermelho e Reflectância Difusa (UV-Vis)

Complementar às medidas de difração de raios-X, espectros de espalhamento Raman, foram obtidos devido a sua maior sensibilidade em relação à presença de determinadas fases. Quando uma fonte monocromática de luz atinge um material, esta é espalhada, gerando luz de mesma energia (espalhamento elástico) ou de energia diferente da incidente (espalhamento inelástico). Esse espalhamento inelástico foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, é chamado de efeito Raman. Uma variação da polarizabilidade da molécula é requerida para a molécula exibir efeito Raman, sendo que a dimensão da mudança da polarizabilidade determinará a intensidade do espalhamento Raman. Estes espalhamentos são característicos da estrutura do material e assim a espectroscopia Raman pode ser usada para identificar as fases de alguns materiais sintetizados.³⁸ As análises de espectroscopia Raman foram feitas utilizando-se um equipamento Raman Horiba Jobin-Yvon acoplado a um microscópio Olympus TM BX41, usado tanto para focalizar o laser no ponto desejado da amostra quanto para coletar a radiação espalhada. Todos os espectros foram analisados com o uso de um laser de argônio em 514,5 nm.

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais devido à interação das moléculas com a radiação eletromagnética. A energia fornecida pela radiação no infravermelho interage com os níveis vibracionais das ligações das moléculas, e como os níveis vibracionais de uma molécula são quantizados, espera-se uma absorção em um comprimento de onda específico para cada processo vibracional presente. O espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de

níveis de energia rotacional e, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. A espectrofotometria na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR do inglês “*Fourier transform infrared spectroscopy*”) foi utilizada para confirmar a presença de espécies adsorvidas na superfície da fase de interesse (Nb_2O_5) e para comparar quantidade de grupos OH- e água adsorvida entre as amostras.

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis foi utilizada como ferramenta para estimar os valores de *band gap* dos materiais sintetizados. Ao se incidir luz sobre uma amostra sólida podem ocorrer dois tipos de reflexão: reflexão especular, quando a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, quando é refletida em vários ângulos diferentes. Este segundo caso torna-se interessante ao se trabalhar com materiais na forma de pó com superfície irregular. Este sinal de intensidade da luz espalhada no material pode ser comparada a uma referência que não absorve e a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda.⁵⁶ Estas medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 5G no modo reflexão total.

3.2.3 - Medidas de Área Superficial por Adsorção de N_2

Neste trabalho, análises de adsorção de N_2 foram utilizadas com o objetivo de determinar a área superficial específica dos materiais sintetizados. Estes dados são importantes uma vez que a fotocatalise heterogênea é um fenômeno superficial e, portanto, altamente correlato à medida de área superficial específica. A área superficial específica pode ser obtida aplicando os dados de adsorção de N_2 ao modelo matemático conhecido como BET (derivado das iniciais dos nomes dos autores, Brunauer–Emmett–Teller). Este modelo considera que a adsorção do N_2 pode ocorrer em multicamadas, e, conhecendo-

se a quantidade de N_2 adsorvida, a área superficial específica do material pode ser calculada.⁵⁷

Foram realizadas análises de adsorção de N_2 a 77 K em um equipamento da ASAP 2000 (*Micrometrics*). Um pré-tratamento (fase de degaseificação) foi realizado nas amostras, aquecendo-as a 80°C sob vácuo, até se atingir a pressão de degaseificação menor que 10 μmHg . Este procedimento é realizado para liberar os gases adsorvidos na superfície do material que poderiam causar um erro na medida de área superficial.

3.2.4 - Medidas de Potencial Zeta

Quase todos os materiais quando em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície, esta surge devido a alguns processos, como a dissociação de grupos aniônicos ou catiônicos na superfície da partícula e/ou a adsorção diferencial de íons da solução na superfície do material, esta carga superficial é conhecida como potencial zeta. Assim a concentração de íons e o pH da solução podem afetar o potencial zeta do material. O potencial zeta pode ser medido de forma indireta, pela aplicação de um potencial elétrico a uma cuba contendo a suspensão coloidal. As partículas com carga elétrica líquida mover-se-ão na direção do eletrodo de carga contrária, tão mais rapidamente quanto maior a sua carga elétrica e maior o campo elétrico aplicado. A partir da velocidade e direção deste deslocamento é possível determinar o potencial zeta.⁵⁷

Desta forma, medidas de potencial zeta foram realizadas com o objetivo de verificar a carga superficial das amostras obtidas em valor de pH próximo ao encontrado nas soluções dos contaminantes, de modo a mensurar a interação da superfície das amostras obtidas com o contaminante orgânico. Um dado extremamente importante para este trabalho, também obtido por esta

análise, é o grau de hidroxilação superficial das amostras que é inversamente proporcional ao valor de pH do ponto isoelétrico e, portanto, uma maior concentração de grupos hidroxilas na superfície do material deve gerar potencial nulo em menores valores de pH. Para estas análises, suspensões das amostras na concentração de 0,5 g/L foram preparadas em água. O aparelho utilizado foi o Malvern – ZetaSizer modelo nano-ZS. O pH foi ajustado manualmente com solução de HCl ou KOH.

3.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram utilizadas no estudo da determinação da morfologia e tamanho das nanoestruturas obtidas. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM do inglês “*high resolution transmission electron microscopy*”) foram utilizadas para verificação da presença de orientações cristalográficas. Estas análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6701F (MEV-FEG), e em um microscópio FEI TECNAI F20 (HRTEM).

Para as análises de MEV-FEG (FEG do inglês “*field emission gun*”), as amostras sintetizadas foram depositadas na forma de pós sobre o *stubb* recoberto por tinta carbono. Para as análises de HRTEM uma pequena quantidade do pó foi disperso em etanol utilizando banho ultra-sônico. Esta suspensão foi gotejada sobre uma rede de cobre de diâmetro de aproximadamente 2 mm, recoberta com um filme de carbono (conhecido como *formvar*).

3.2.6 - Ensaios Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas foi avaliada por meio da degradação de dois poluentes orgânicos, o corante Rodamina B (Rod.B), e o pesticida atrazina. As estruturas destas moléculas são apresentadas na FIGURA 3.3.

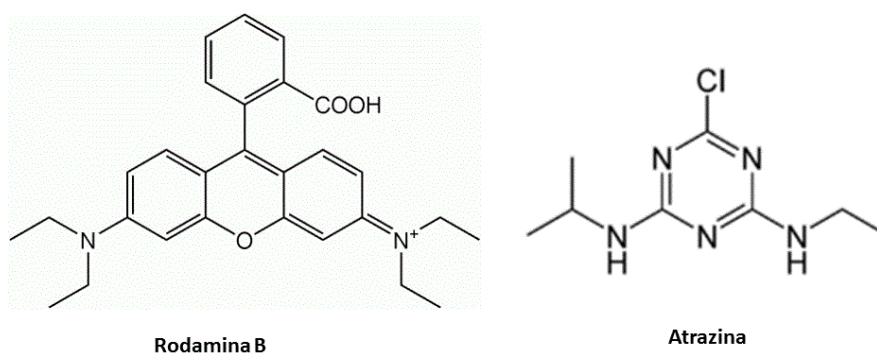


FIGURA 3.3 – Estrutura das moléculas do corante Rodamina B e do pesticida atrazina.

Os ensaios de fotodegradação com os dois contaminantes foram conduzidos sob radiações UV e visível, para se avaliar a fotatividade das amostras sob diferentes radiações e se identificar possíveis mecanismos de sensibilização. Estes experimentos foram conduzidos em foto-reator termostaticado a 18°C, que pode ser observado na FIGURA 3.4, com fonte de radiação UV (Lamps Phillips TUV, 15 W intensidade máxima em 254 nm) ou com fonte de radiação visível (Osram, intensidade máxima em 440 nm).

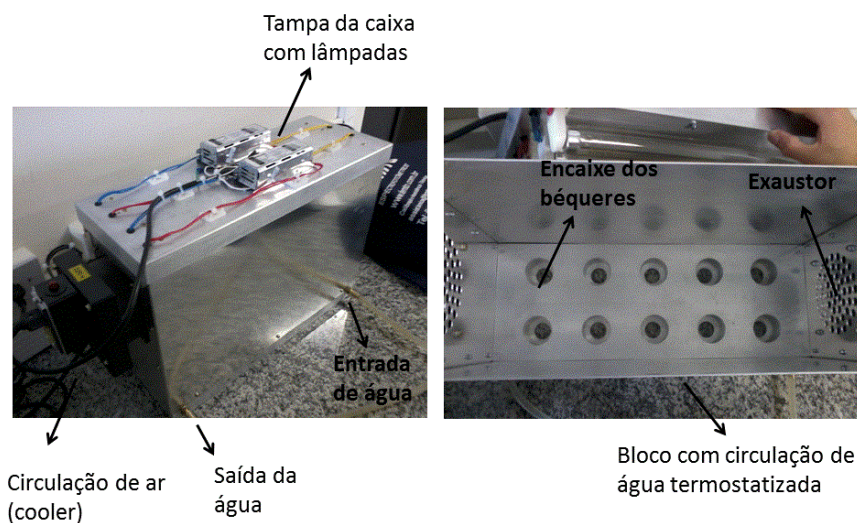


FIGURA 3.4 - Imagens do foto-reator utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

Para realizar os testes fotocatalíticos, diferentes amostras com a mesma concentração de fotocatalisador (150 mg L^{-1}) foram preparadas pela dispersão de 3 mg da amostra, em 20,0 mL de soluções aquosa de Rod.B (Aldrich, $5,0 \text{ mg L}^{-1}$) ou atrazina (Merck, $10,0 \text{ mg L}^{-1}$). Visto que o dióxido de titânio (TiO_2) é reportado em diversos trabalhos como o fotocatalisador mais amplamente utilizado para aplicação em fotocatalise,^{20,21,22} neste trabalho o TiO_2 comercial (nanopowder diâmetro $< 25 \text{ nm}$, Aldrich, 99,7%) foi utilizado como referência para servir de parâmetro de comparação com as amostras obtidas. As amostras obtidas e o material de referência na solução foram colocados no foto-reator e em intervalos de tempo regulares, as amostras foram coletadas e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu - 1601PC) no modo de absorção. O corante Rod.B e a atrazina foram monitorados pelos picos de absorção em 554 e 222 nm, respectivamente. As amostras em solução de corante ou pesticida foram mantidas no escuro durante cerca de 12 horas antes dos testes fotocatalíticos, a fim de se avaliar os possíveis efeitos de adsorção. Nenhuma amostra apresentou adsorção significativa destes contaminantes.

A taxa de formação do radical hidroxila foi determinada de acordo com método proposto por ISHIBASHI et al.⁵⁸ a fim de se avaliar a importância do mecanismo de degradação indireta na degradação destes contaminantes. Esta detecção é realizada de forma indireta, por meio da detecção do ácido 2-hidroxitereftálico formado pela reação do radical hidroxila com o ácido tereftálico (ATF - Aldrich, 98%). Esta reação está descrita na FIGURA 3.5 e o seu produto obtido é altamente fluorescente, podendo ser detectado pela técnica de fluorescência. A primeira etapa deste estudo consistiu na otimização desta metodologia, a partir das concentrações dos reagentes ATF, NaOH e de fotocatalisador. As condições ótimas, que geraram maior intensidade de fluorescência, foram obtidas utilizando uma solução aquosa de ATF na concentração de $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com NaOH na concentração $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração de fotocatalisador de 150 mg L^{-1} (concentração também utilizada nos ensaios de fotodegradação). Estes testes foram realizados no foto-reator termostatizado a 20°C , com uma fonte de radiação UV. A concentração do ácido 2-hidroxitereftálico foi monitorada por medições em um espectrofotômetro de fluorescência da Perkin Elmer LS 50B. O espectro de emissão de fluorescência foi obtido utilizando-se o comprimento de onda de 315 nm para excitação, e o monitoramento do produto pelo pico de emissão de fluorescência em 425 nm. Em intervalos de tempo regulares, uma alíquota da solução foi coletada e analisada. Testes preliminares, utilizando o TiO_2 comercial nas condições otimizadas são apresentados na FIGURA 3.6.

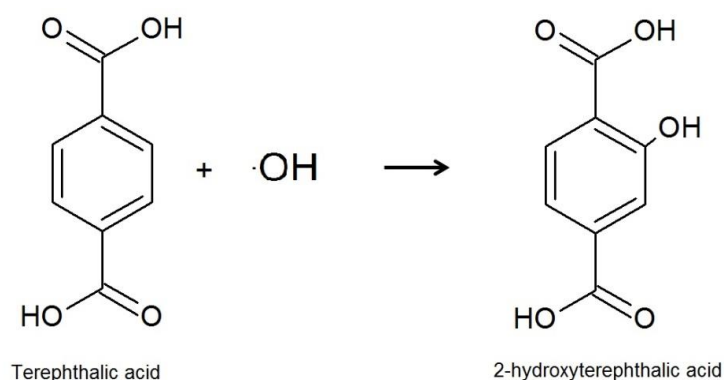


FIGURA 3.5 – Reação entre o ácido tereftálico e o radical hidroxila formando o produto fluorescente ácido 2-hidroxitereftálico.

O produto, ácido 2-hidroxitereftálico, é formado de acordo com a quantidade de radical hidroxila disponível em solução, assim o pico de emissão de fluorescência atribuído ao ácido 2-hidroxitereftálico é proporcional à quantidade de radical hidroxila. Desta forma, a constante cinética de formação do produto é diretamente proporcional à constante cinética de formação de radical hidroxila, e as amostras que apresentam maior constante cinética de formação do produto, conseqüentemente, devem apresentar maior atividade fotocatalítica, desde que o mecanismo de degradação indireta seja o predominante. Vale ressaltar que estudos preliminares a respeito da estabilidade do produto formado foram realizados, diferentemente do radical hidroxila, o ácido 2-hidroxitereftálico é bastante estável, o que gera uma maior confiabilidade nestes resultados.

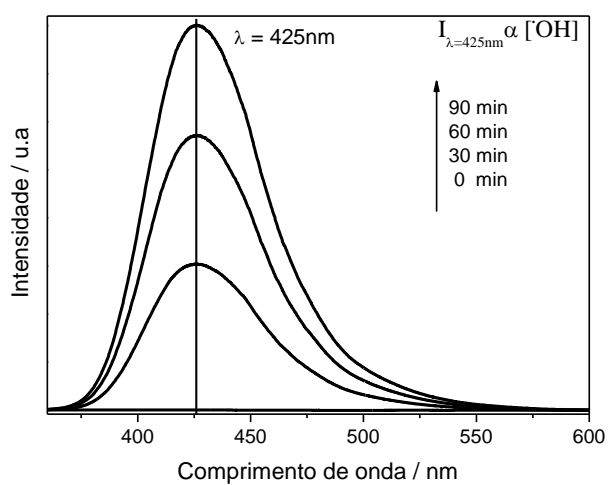


FIGURA 3.6 – Espectros de fluorescência do ácido 2-hidroxitereftálico, formado pela reação entre o radical hidroxila com o ATF em diferentes tempos de exposição sob radiação UV catalisado pelo TiO_2 comercial.

4 - Resultados e Discussões

Este capítulo foi subdividido em 3 partes. Inicialmente serão apresentados e discutidos estudos sobre a formação do óxido de nióbio, abordando a fase formada e a morfologia obtida. Em seguida os resultados quanto às propriedades fotocatalíticas dos materiais, avaliando as cinéticas de degradação dos contaminantes e relacionando a atividade fotocatalítica de cada material às suas propriedades, tais como: hidroxilação superficial, cristalinidade e área superficial específica serão apresentados e discutidos. Por fim, estudos acerca dos mecanismos de degradação dos contaminantes (mecanismo de degradação direta e indireta) serão apresentados sob radiação UV, e o mecanismo de sensibilização na degradação dos contaminantes sob radiação visível.

4.1 - Caracterização: Composição de fase e morfologia

A avaliação das fases cristalinas obtidas nas amostras de Nb_2O_5 foi realizada por DRX. Os difratogramas de raios X das amostras obtidas em função da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico são apresentados na FIGURA 4.1 (a, b) e pode ser observado que todas as amostras apresentaram perfis de difração semelhantes. O padrão de difração obtido se assemelha a fase ortorrômbica do Nb_2O_5 , de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS, n° 27-1003).⁴⁷ A formação da fase ortorrômbica do Nb_2O_5 está de acordo com o trabalho de WARING et al.⁵¹ que confirmaram que em baixas temperaturas sobre alta pressão é formado estas fases preferencialmente. Os picos alargados em aproximadamente $2\theta \approx 26^\circ$ e $2\theta \approx 12^\circ$ são descritos na

literatura referentes à presença do óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) cristalizado.⁵⁹

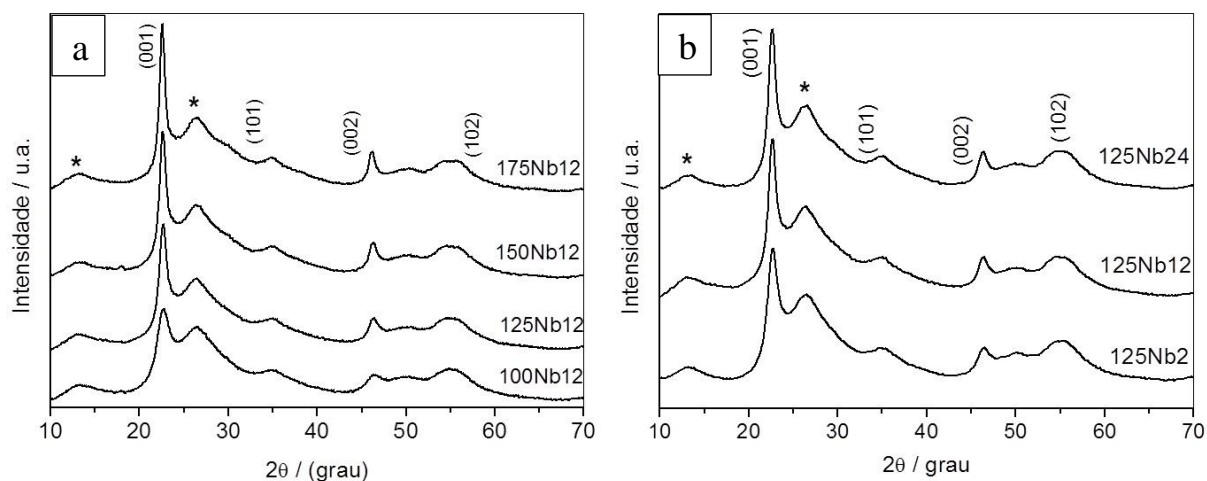


FIGURA 4.1 – Difratoograma de raios X das amostras obtidas em função da a) temperatura e b) tempo de tratamento hidrotérmico, os planos cristalográficos indexados são referentes a ficha (JCPDS, n° 27-1003), os planos referentes a presença do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ estão identificados como (*).

Pela análise dos difratogramas de raios X, pode ser observado um aumento na intensidade relativa dos picos de difração (001) e (002) com relação aos outros picos, indicando que o aumento na temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico conduziu a materiais mais cristalinos. Para confirmar esta informação, o cálculo do tamanho de coerência cristalográfica foi realizado aplicando a equação de Scherrer (3.1), aos dados de DRX.

Os dados de tamanho de coerência cristalográfica são apresentados na TABELA 4.1, confirmando, que o aumento na temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico dos materiais causaram um aumento no tamanho de coerência cristalográfica dos planos (001) e (002). Este fato sugere o aumento do arranjo cristalino do sistema.

TABELA 4.1 - Tamanho de coerência cristalográfica calculado utilizando dados do DRX pela equação de Scherrer para os planos cristalográficos (001) e (002) do Nb₂O₅-ortorrômbica.

2θ/° (h k l)	Tamanho de cristalito / nm					
	100Nb12	125Nb12	150Nb12	175Nb12	125Nb2	125Nb24
22,5 (001)	12	19	21	25	15	20
46,2 (002)	12	18	21	22	15	18

A FIGURA 4.2 (a, b) apresenta os espectros Raman das amostras sintetizadas em função da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico. Os picos entre 650 e 750 cm⁻¹ são atribuídos aos estiramentos simétricos dos poliedros Nb-O (NbO₆⁻⁷, NbO₇⁻⁹ e NbO₈⁻¹¹)⁶⁰, sendo que o pico em 652 cm⁻¹ é atribuído à fase Nb₂O₅.nH₂O e o pico em 708 cm⁻¹ é atribuído à fase Nb₂O₅ – ortorrômbica. O ombro largo em 960 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento de grupos superficiais Nb=O. A intensidade deste pico é uma medida qualitativa do amorfismo e da presença de grupos ácidos na amostra, onde quanto maior a intensidade deste pico maior o grau de amorfismo e a quantidade de grupos ácidos.^{61,62} O modo de vibração em 215 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação Nb-O-Nb.⁶⁰

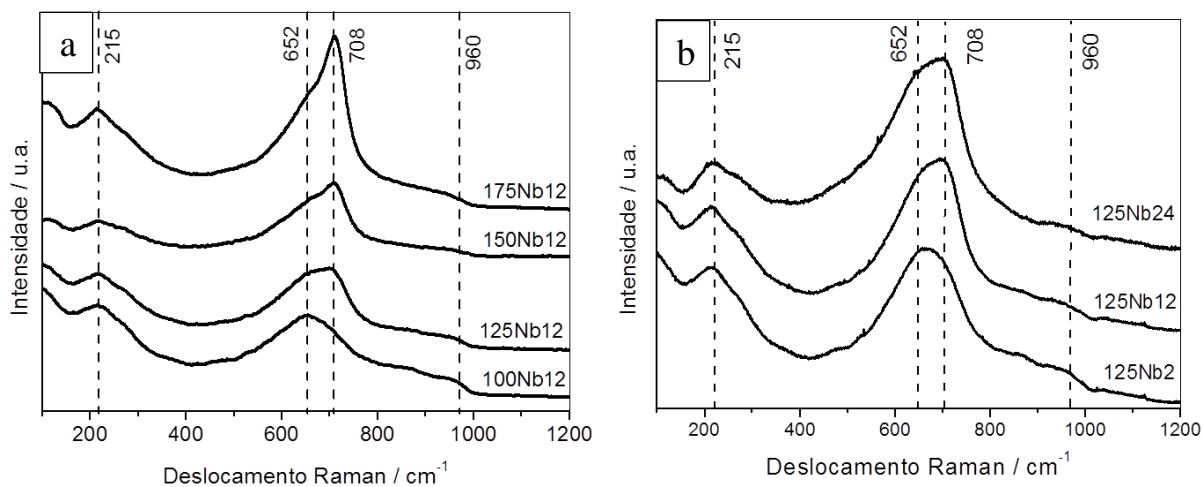


FIGURA 4.2 – Espectroscopia micro-Raman das amostras obtidas em função da a) temperatura e b) tempo de tratamento hidrotérmico.

A amostra 100Nb12 tem um pico largo em 652 cm^{-1} , que é característico do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, e um ombro pouco definido em 707 cm^{-1} que é característico da fase ortorrômbica, indicando que a amostra possui uma maior proporção da fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em relação a fase ortorrômbica. O aumento na temperatura e no tempo de tratamento hidrotérmico causa uma diminuição no pico em 652 cm^{-1} e um aumento no pico em 707 cm^{-1} , como pode ser observado comparando-se os espectros das amostras 125Nb12 com 100Nb12 ou 125Nb2 com 125Nb12. Portanto, o aumento da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico aumenta a proporção da fase ortorrômbica com relação à fase $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Na FIGURA 4.2 (a, b) pode ser verificado também que o aumento da temperatura e do tempo de tratamento hidrotérmico causa uma diminuição no pico em 960 cm^{-1} . Este fato indica que o aumento na temperatura de síntese diminui a quantidade de grupos $\text{Nb}=\text{O}$, portanto, diminui a quantidade grupos ácidos superficiais, e aumenta a cristalinidade das amostras.

Na FIGURA 4.3 é apresentado um espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de uma amostra representativa (150Nb12). Na

TABELA 4.2 os picos referentes aos modos vibracionais dos grupos presentes na superfície da amostra são identificados. Como pode ser observado pela FIGURA 4.3 e pela TABELA 4.2 alguns resíduos da síntese podem estar presentes na superfície do material, pela presença do íon oxalato ($C(=O)_2$), da carbonila ($C=O$) e do estiramento referente a ligação ($N-O$), que pode ser referente a oxidação da amônia ao grupos (NO_x), todos presentes no precursor complexo amoniacoal de nióbio.⁶³ Segundo LEITE et al.⁴⁵ estas impurezas, que são identificadas por FTIR, podem ser as responsáveis pela estabilização da fase do Nb_2O_5 . A presença dos grupos hidroxilas (OH^-) e de água adsorvida na superfície do material também pode ser verificada e vale ressaltar que a presença destes grupos na superfície de um fotocatalisador tem um efeito positivo na sua fotoatividade.

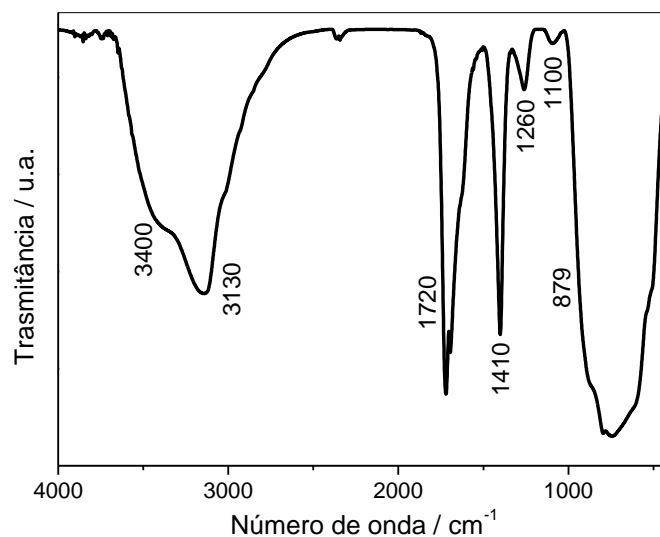


FIGURA 4.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da amostra 150Nb12.

TABELA 4.2 – Frequência de absorção na região do infravermelho dos grupos identificados no material.^{64,63}

Frequência / cm^{-1}	3400	3130	1720	1410	1260	1100	879
Ligação	H ₂ O ads.	-OH	C=O	C(=O) ₂	N-O	Nb-O-C	Nb=O

As energias de *band gap* das amostras sintetizadas foram determinadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis aplicando-se a equação de Tauc (4.1)⁵⁶:

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

Onde, α , h , ν , E_g , A são o coeficiente de absorção, constante de Planck, frequência da radiação, energia de *band gap* e uma constante, respectivamente. A constante n é dependente do tipo de transição que ocorre entre as bandas do semicondutor, onde $n = 1$ para uma transição direta, e $n = 4$ para uma transição indireta. O valor de *band gap* pode ser obtido traçando uma tangente à reta obtida pelo gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ tal que o intercepto desta tangente no eixo x, deve ser igual ao valor aproximado de *band gap*,⁵⁶ como pode ser observado pela FIGURA 4.4. Os valores de *band gap* encontrados para as amostras sintetizadas apresentam uma pequena diferença entre si, variando de 2,9 a 3,1 eV.

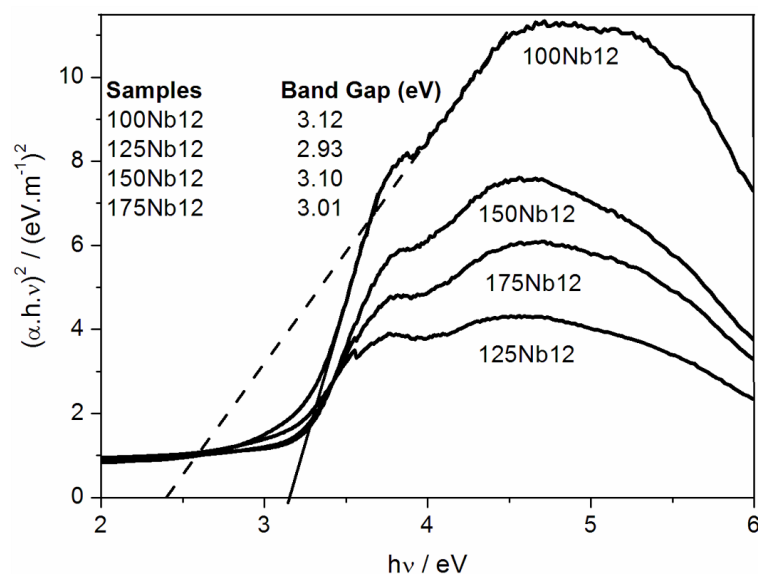


FIGURA 4.4 – Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ por $h\nu$ dos dados de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis para todas as amostras sintetizadas.

A FIGURA 4.5 apresenta imagens representativas de MEV-FEG das amostras sintetizadas. As amostras 100Nb12 (FIGURA 4.5 a), 125Nb12 (FIGURA 4.5 b) e 150Nb12 (FIGURA 4.5 c) apresentaram aglomerados compostos por nanopartículas esféricas com tamanho médio variando de 30 a 35 nm. Estas amostras apresentaram morfologia isotrópica, sugerindo que o mecanismo de crescimento provavelmente seguiu por um mecanismo clássico. A amostra 175Nb12 (FIGURA 4.5 d) apresentou dois tipos de morfologia, esférica e em formato de nano-agulhas, com diferentes tamanhos. Pode ser verificado ainda que o aumento na temperatura de tratamento hidrotérmico de 150°C para 175°C conduziu a uma modificação na morfologia dos materiais. As amostras, 125Nb2 (FIGURA 4.5 e), 125Nb12 (FIGURA 4.5 b) e 125Nb24 (FIGURA 4.5 c), apresentaram morfologia similares, nanopartículas esféricas com tamanho variando de 30 a 35 nm. O tempo de tratamento hidrotérmico na região estudada não causou mudança na morfologia dos materiais.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras 125Nb12 e 175Nb12 são apresentadas na FIGURA 4.6a e b respectivamente. Pode ser observada claramente a mudança na morfologia entre as duas amostras, onde a amostra 125Nb12 apresenta nanopartículas esféricas, e a amostra 175Nb12 apresenta morfologia no formato de nano-agulhas.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) das amostras 125Nb12 e 175Nb12 são apresentadas na FIGURA 4.7 a e b, respectivamente. A amostra 125Nb12 apresenta uma distância intercamadas de 1,13 nm, que é relativa à formação de uma estrutura empilhada semelhante a uma estrutura lamelar. Esta distância intercamadas é característica do plano (002) da fase HNb_3O_8 , que é justamente uma fase do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cristalizado.⁶⁵ Esta amostra possui nanopartículas que se aproximam de esferas com diâmetros variando de 9 a 14 nm (indicado por setas brancas), o que está de acordo com o tamanho de coerência cristalográfica calculado pela equação de Scherrer (TABELA 4.1). A amostra 125Nb12 possui pequenos cristalitos, indicando que esta amostra é um estado intermediário de cristalinidade, como previamente observado pelos resultados de DRX (FIGURA 4.1a,b). Isto sugere que em temperaturas abaixo de 150°C, o sistema não tem energia o suficiente para promover a obtenção de sólidos altamente cristalinos. A morfologia esférica oferece uma diminuição na energia superficial total, então, nestas condições, esta morfologia torna-se preferencial.⁶⁶

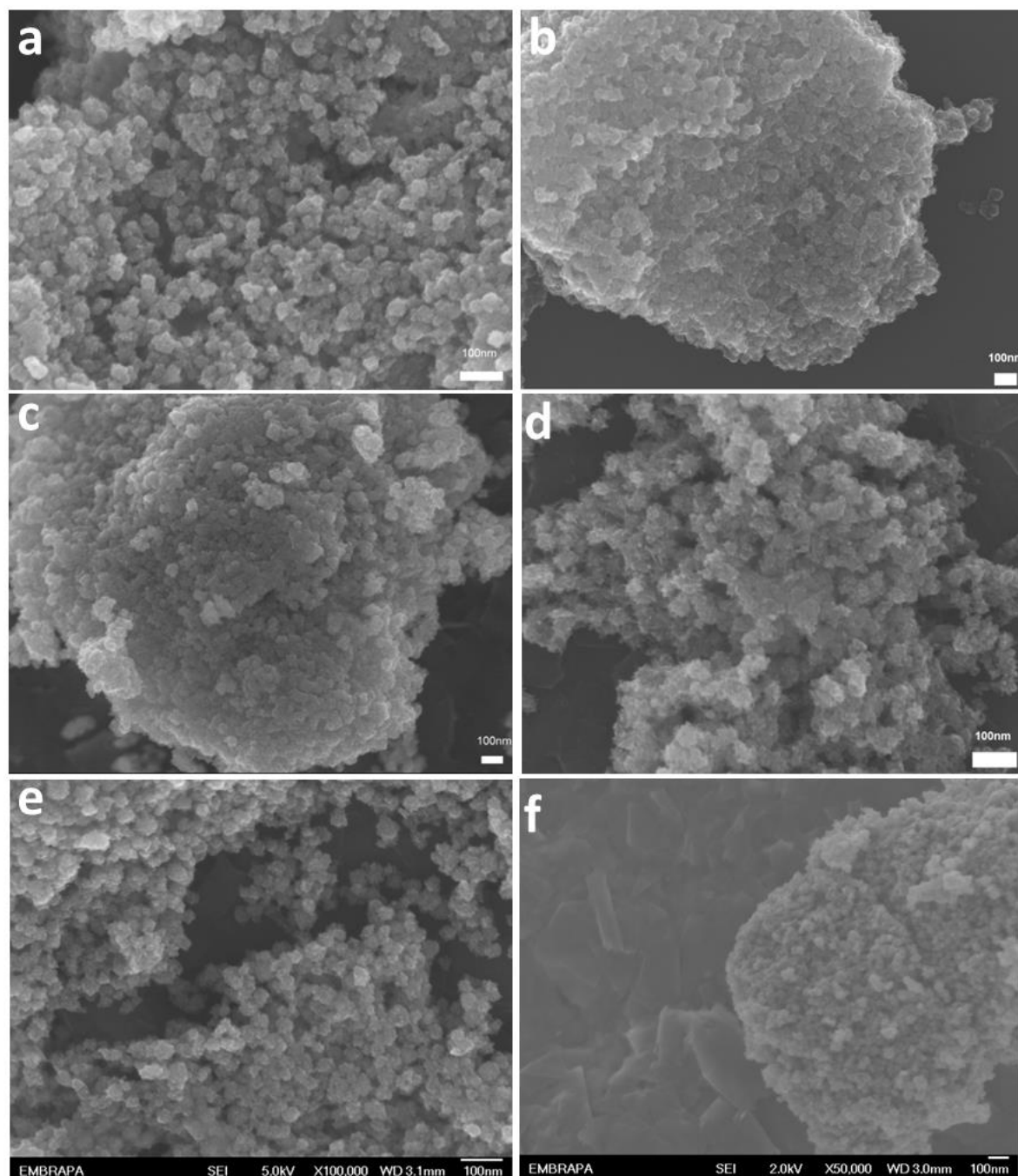


FIGURA 4.5 - Imagens representativas de MEV-FEG das amostras a) 100Nb12, b) 125Nb12, c) 150Nb12, d) 175Nb12, e) 125Nb2 e f)125Nb24.

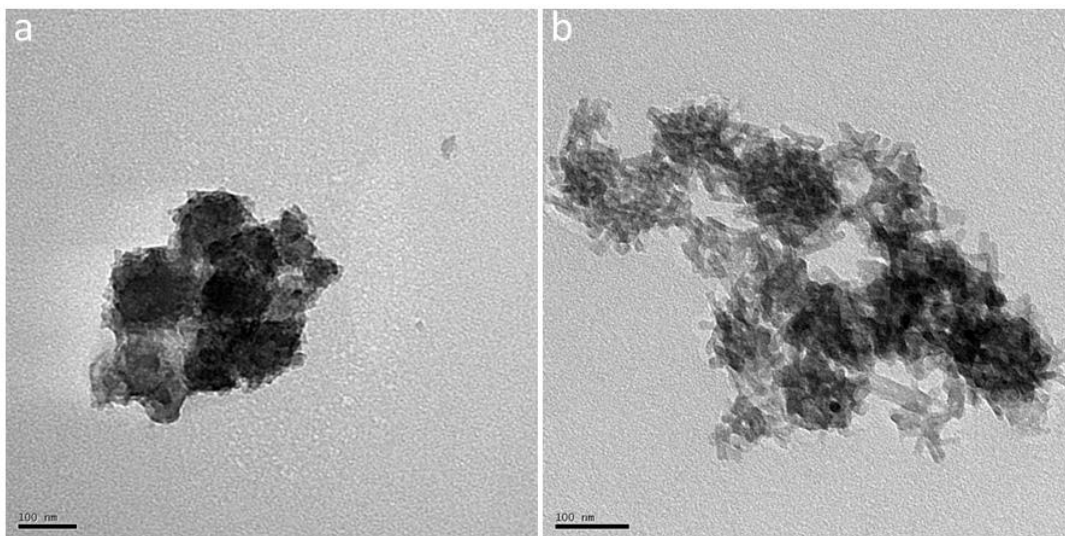


FIGURA 4.6 – Imagens de MET das amostras a) 125Nb12 e b) 175Nb12.

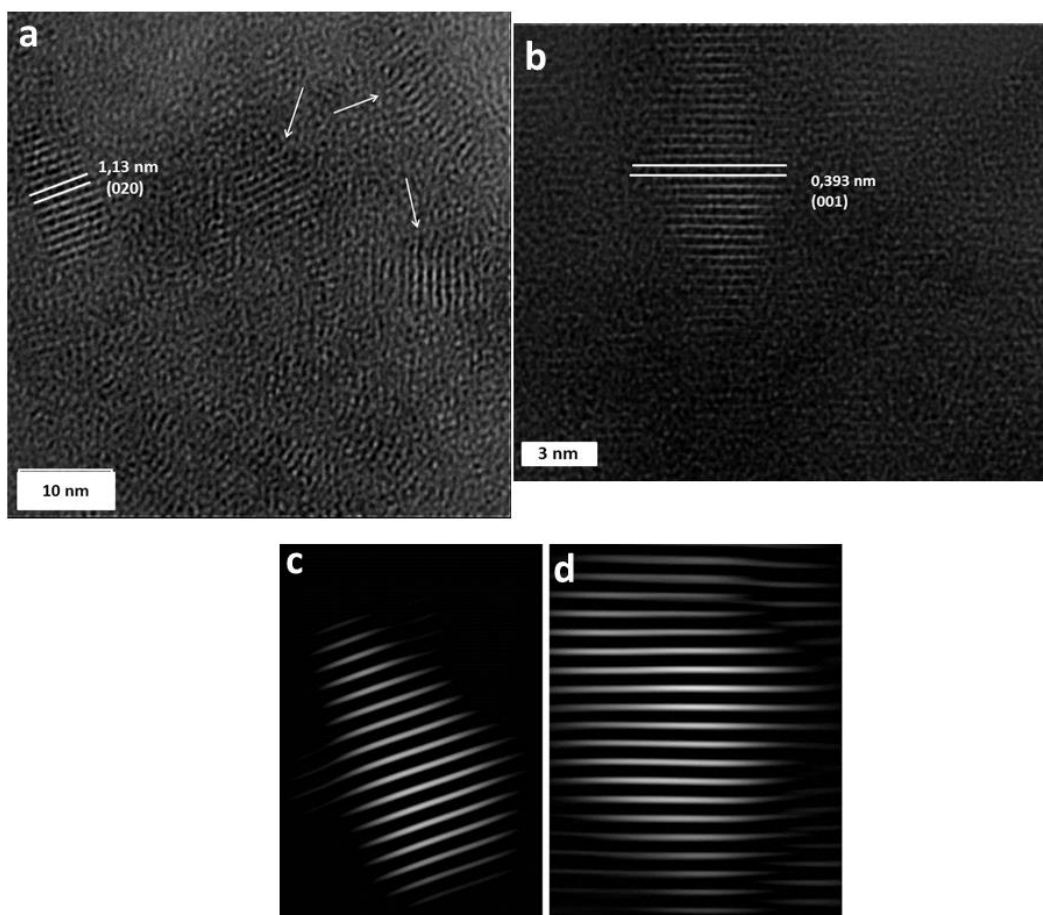


FIGURA 4.7 - Imagens representativas de HRTEM das amostras a) 125Nb12, b) 175Nb12, e reconstrução da imagem filtrada através de Transformada Inversa de Fourier (FFT) c) 125Nb12 e d) 175Nb12.

A amostra 175Nb12 possui parâmetro de rede consistente com o plano (001) da fase ortorrômbica (0,393 nm), apresentando nanocristais no formato de nano-agulhas. As imagens na FIGURA 4.7 c e d foram obtidas por reconstrução da imagem filtrada através de transformada inversa de Fourier (FFT inversa do inglês “*fast Fourier transform*”), onde a regularidade estrutural dos planos cristalográficos pode ser claramente observado para as amostras 125Nb12 e 175Nb12.

4.2 - Avaliação das Propriedades Fotocatalíticas

4.2.1 - Ensaios de Fotodegradação da Rodamina B

A eficiência fotocatalítica das amostras foi avaliada inicialmente por ensaios de fotodegradação do corante Rodamina B, acompanhando-se a concentração do corante em função do tempo de exposição sob radiação UV. A fotólise direta, que é a degradação do poluente sem a presença de um fotocatalisador, somente pela radiação UV, foi avaliada. Este experimento é importante para verificar o efeito catalítico real das amostras, já que somente a radiação pode provocar alguma degradação no poluente. Pela fotólise direta, aproximadamente 10% da Rod.B foi degradada após 4h de exposição sob radiação UV, como pode ser observado na FIGURA 4.8 a e b. O TiO₂ é relatado na literatura como semicondutor mais largamente estudado para aplicações fotocatalíticas, este foi avaliado nas mesmas condições das amostras sintetizadas,^{20,21,22} e foi utilizado como a referência para os testes fotocatalíticos. Na FIGURA 4.9 são apresentados os espectros UV-Vis obtidos para Rod.B em tempos regulares de exposição sob radiação UV e pode ser observado que não é formado nenhum subproduto que possua uma banda de absorção que sobreponha os picos de absorção da Rod.B durante a degradação.

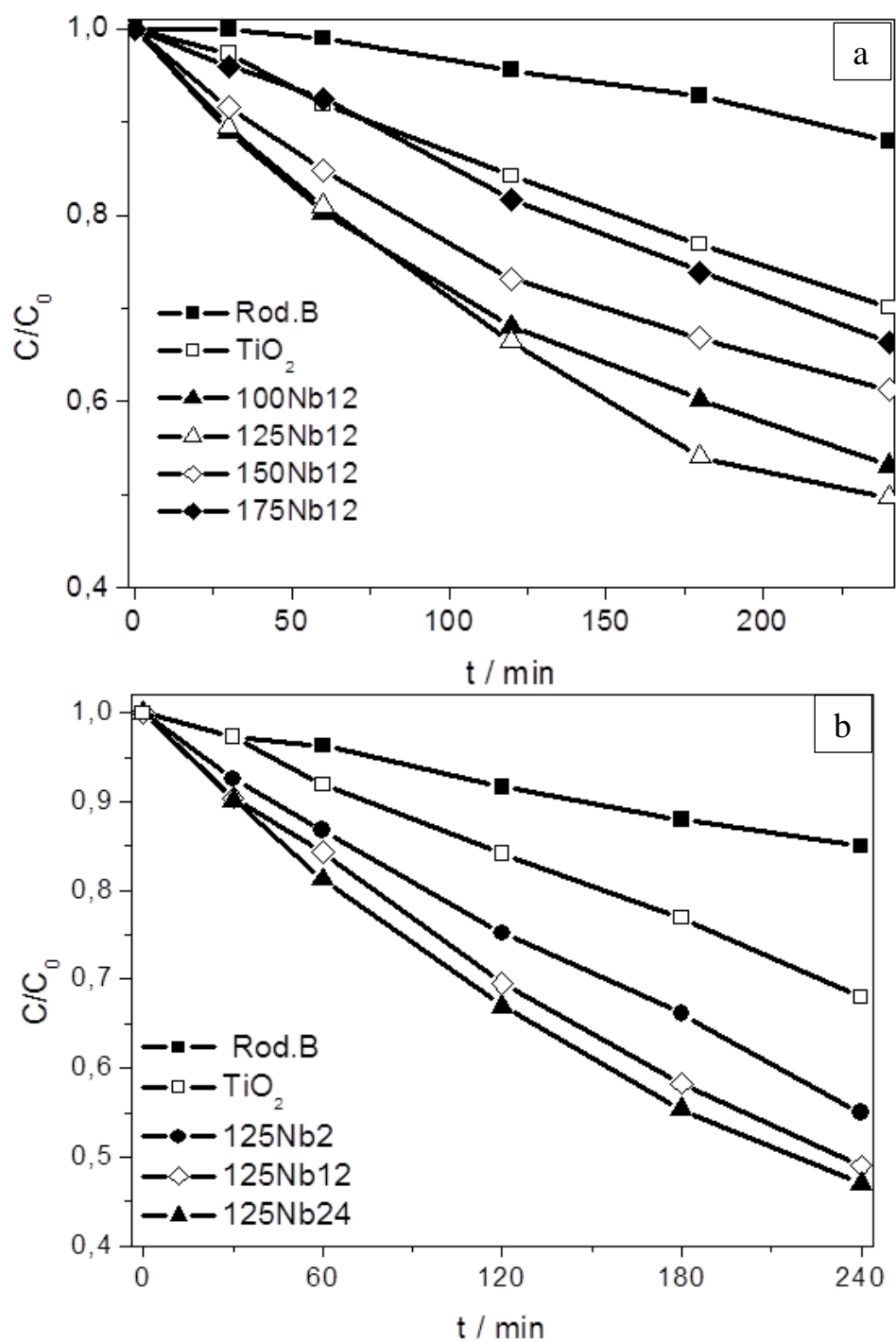


FIGURA 4.8 – Curva de degradação fotocatalítica da Rod.B, concentração do corante em função do tempo de exposição sob radiação UV para as amostras obtidas em função a) da temperatura e b) do tempo de tratamento hidrotérmico.

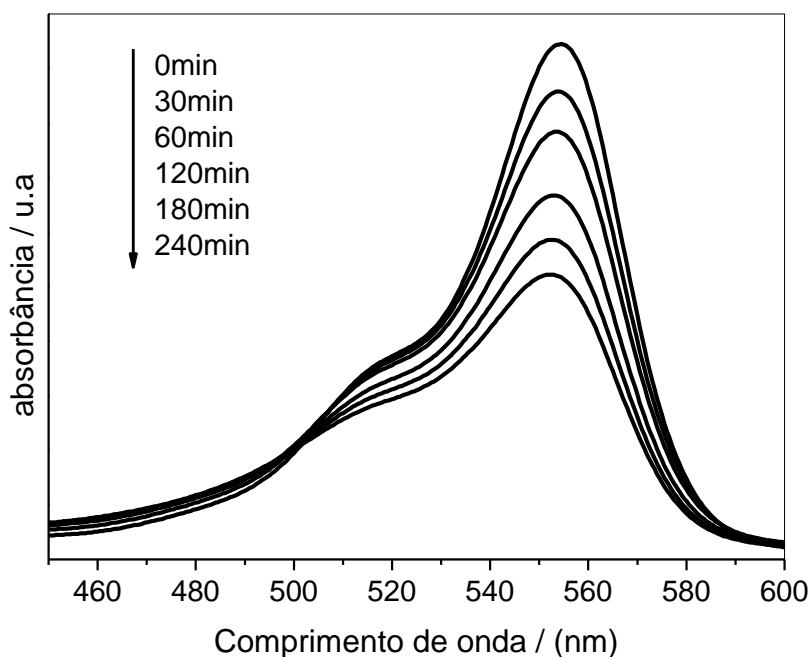


FIGURA 4.9 - Espectro UV-Vis da Rodamina B e o perfil de decaimento de sua intensidade pela sua fotodegradação catalisada por TiO_2 .

Pode ser observado pela FIGURA 4.8a que todas as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico (100Nb12, 125Nb12, 150Nb12 e 175Nb12) obtiveram atividade fotocatalítica superior ao TiO_2 comercial na fase anatase (Aldrich nanopowder, 99,7%). As amostras sintetizadas em menor temperatura de tratamento hidrotérmico, 100Nb12 e 125Nb12, apresentaram atividade fotocatalítica maior do que as amostras sintetizadas em maiores temperaturas de tratamento hidrotérmico, 150Nb12 e 175Nb12. A amostra 125Nb12 degradou mais que 50% da Rod.B em 4h de exposição a radiação UV.

As amostras obtidas em função do tempo de tratamento hidrotérmico também apresentaram maior atividade fotocatalítica do que o TiO_2 comercial (FIGURA 4.8b). Pequenas variações na atividade fotocatalítica foram

observadas para este conjunto de amostras, no entanto pode ser observado que o aumento no tempo de tratamento hidrotérmico causou um pequeno aumento na atividade fotocatalítica, a amostra 125Nb24 degradou mais de 50% da Rod.B após 4h sob radiação UV.

Para avaliar melhor a fotodegradação do corante, a cinética de reação do processo foi estudada. Este estudo é importante, pois foi possível verificar se a reação segue pelo mesmo mecanismo até o tempo monitorado ou se há uma mudança de mecanismos, além de verificar se os diversos fotocatalisadores encaminham a reação pelo mesmo mecanismo.

Considerado que a fonte de luz utilizada é constante, e o número de sítios ativos do fotocatalisador é dependente somente da sua área superficial, desde que não ocorra envenenamento destes durante o processo,¹³ espera-se que a reação siga uma cinética de pseudo primeira-ordem (equação 4.2):

$$v = -\frac{d[\text{Rod. B}]}{dt} = k[\text{Rod. B}] \quad (4.2)$$

Onde, v é a velocidade da reação, $[\text{Rod. B}]$ é a concentração do corante, t é o tempo, e k é a constante cinética da reação. Integrando a lei de velocidade da reação acima, obtemos a equação (4.3):

$$\ln \frac{[\text{Rod. B}]}{[\text{Rod. B}]_0} = -kt \quad (4.3)$$

De acordo com a equação (4.3), o gráfico de $\ln([\text{Rod. B}]/[\text{Rod. B}]_0)$ por t deve ser um ajuste linear com coeficiente angular igual a k . As constantes de velocidade de primeira ordem são apresentadas na TABELA 4.3, onde o ajuste da curva é mostrado pelos valores de coeficiente de correlação linear (R^2)

superiores a 0,980, o que confirma que o mecanismo de fotodegradação do corante Rod.B segue por um mecanismo de pseudo primeira ordem. A ordem de fotoatividade verificada anteriormente é confirmada ao se comparar os valores da constante cinética da reação obtidos.

TABELA 4.3 – Constantes cinéticas da reação de fotodegradação do corante Rod.B ($k_{\text{Rod.B}}$) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2) para as amostras sintetizadas.

Amostra	$k_{\text{Rod.B}} \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	R^2
Branco	0,54	0,980
TiO ₂	1,51	0,998
100Nb12	2,59	0,986
125Nb12	3,01	0,986
150Nb12	2,03	0,980
175Nb12	1,74	0,997
125Nb2	2,70	0,999
125Nb24	3,20	0,998

Como as amostras sintetizadas em função do tempo de tratamento hidrotérmico apresentaram pequenas diferenças de atividade fotocatalítica, todos os ensaios fotocatalíticos a partir deste ponto do trabalho foram estudados utilizando as amostras que foram sintetizadas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

4.2.2 - Ensaios de Fotodegradação da Atrazina

Na FIGURA 4.10 são apresentados os dados de fotodegradação do pesticida atrazina com as amostras obtidas em função da temperatura de

tratamento hidrotérmico. Aproximadamente 25% da atrazina foi degradada após 25 min sob radiação UV, sem a presença de fotocatalisador (fotólise direta). A atrazina é degradada mais rapidamente do que a Rodamina B sob radiação UV devido às diferenças nas suas estruturas moleculares. A atrazina possui apenas um anel triazínico, enquanto a Rodamina B possui 4 anéis aromáticos, o que lhe confere uma maior estabilidade, como pode ser observado na FIGURA 3.3.¹²

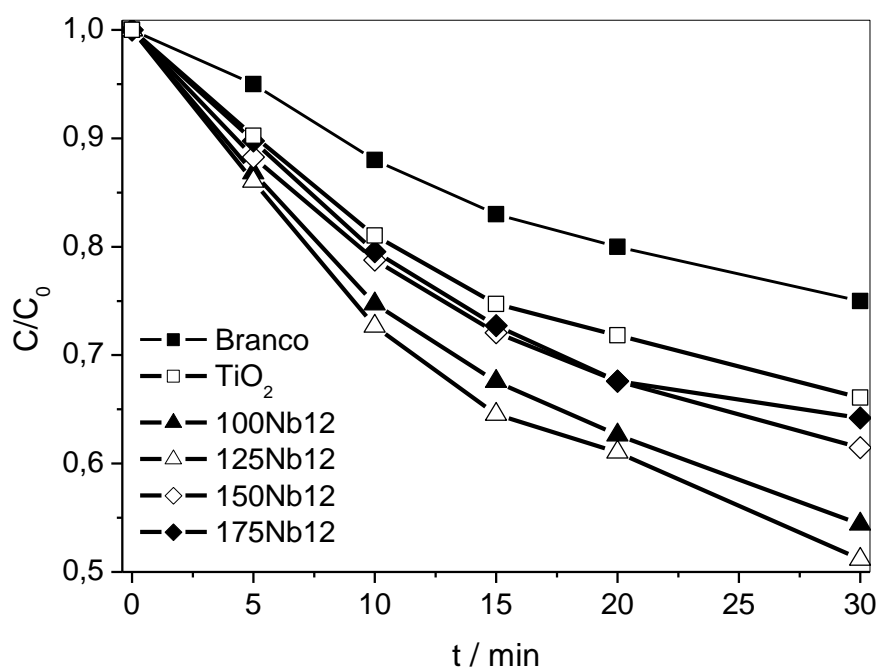


FIGURA 4.10 – Curva de degradação fotocatalítica da atrazina, concentração do pesticida em função do tempo de exposição sob radiação UV para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

A ordem da atividade fotocatalítica na degradação da atrazina seguiu a mesma ordem observada na degradação da Rod.B. As amostras 100Nb12 e 125Nb12 foram as mais fotoativas, seguidas pela 150Nb12 e 175Nb12. O monitoramento da degradação da atrazina foi realizado pela leitura da absorção do pico de absorção da atrazina em 222 nm. No entanto,

dependendo do mecanismo pelo qual ocorre a fotodegradação da atrazina, já foi observada a formação de subprodutos que sobrepõem o pico da atrazina. Este fenômeno pode ser observado na FIGURA 4.11 e foi demonstrado por MOURÃO et. al.¹², indicando que a região de absorção dos subprodutos formados sobrepõe o pico de absorção da atrazina (222 nm). Este intermediário foi identificado como a hidroxiatrazina por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV.¹²

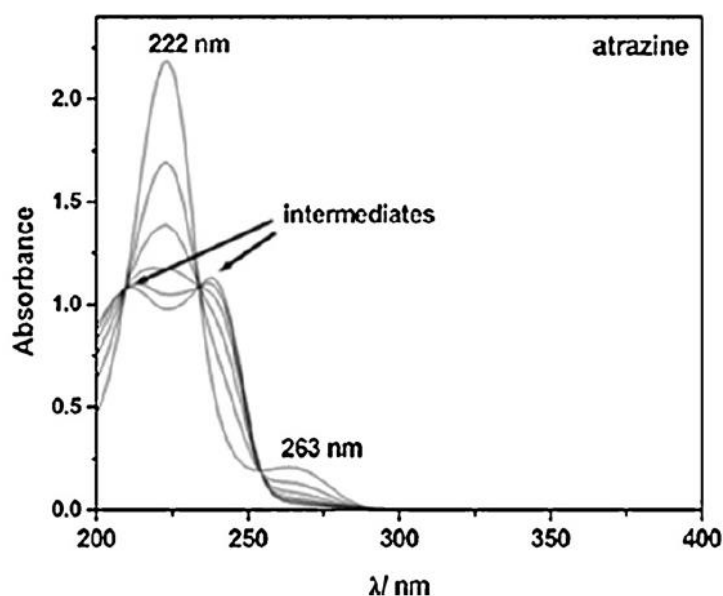


FIGURA 4.11 - Espectro UV-Vis da atrazina e o perfil de decaimento da intensidade pela sua fotodegradação catalisada por nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$, de acordo com MOURÃO et al.¹², demonstrando a formação de intermediários durante a sua degradação.

Neste trabalho foi observado que a partir de 20 min de exposição da atrazina sob radiação UV, a quantidade de hidroxiatrazina formada já era suficiente para sobrepôr o pico da atrazina. Assim, as constantes cinéticas de degradação de pseudo primeira ordem (TABELA 4.4) foram obtidas da mesma forma que para a Rod.B. Utilizando os dados de fotodegradação até o tempo de 15 min de irradiação, que ainda não apresenta efeito significativo de

sobreposição dos picos. O ajuste da curva é mostrado pelos valores de R^2 (superior a 0,99), o que confirma que o mecanismo de fotodegradação da atrazina também segue por um mecanismo de pseudo primeira ordem.

TABELA 4.4 - Constantes cinéticas da reação de fotodegradação do pesticida atrazina (k_{AT}) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2).

Amostra	$k_{AT} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2
Branco	1,2	0,997
TiO ₂	1,9	0,998
100Nb12	2,6	0,996
125Nb12	2,9	0,998
150Nb12	2,2	0,997
175Nb12	2,1	0,998

4.2.3 - Influência das Características da Superfície e Cristalinidade na Atividade Fotocatalítica

Assumindo que o mecanismo de degradação por ataque de radicais hidroxila desenvolve um papel importante nos processos fotocatalíticos aqui discutidos, a quantidade de grupos superficiais OH- tem um forte efeito na fotoatividade dos materiais.²⁶ Espectros de infravermelho com transformada de Fourier na região de 3800 a 2600 cm^{-1} para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico são apresentadas na FIGURA 4.12. Esta região tem duas bandas importantes em 3400 e 3130 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos de água adsorvida e de ligações Nb-OH (hidroxilação superficial), respectivamente. Pode ser observado pela FIGURA 4.12 que o aumento na

temperatura de síntese causou uma redução na quantidade de água adsorvida e na hidroxilação superficial, como pode ser observado pelos valores de porcentagem quantitativos, de acordo com o observado nos resultados da espectroscopia Raman (FIGURA 4.2), que mostrou uma diminuição na quantidade dos grupos ácidos com o aumento da temperatura de síntese. Este fato está em concordância com o observado para a ordem de fotoatividade na degradação da Rod.B (FIGURA 4.8) e da atrazina (4.10), onde os materiais obtidos em menores temperaturas de tratamento hidrotérmico apresentaram maior atividade fotocatalítica devido à maior hidroxilação superficial.

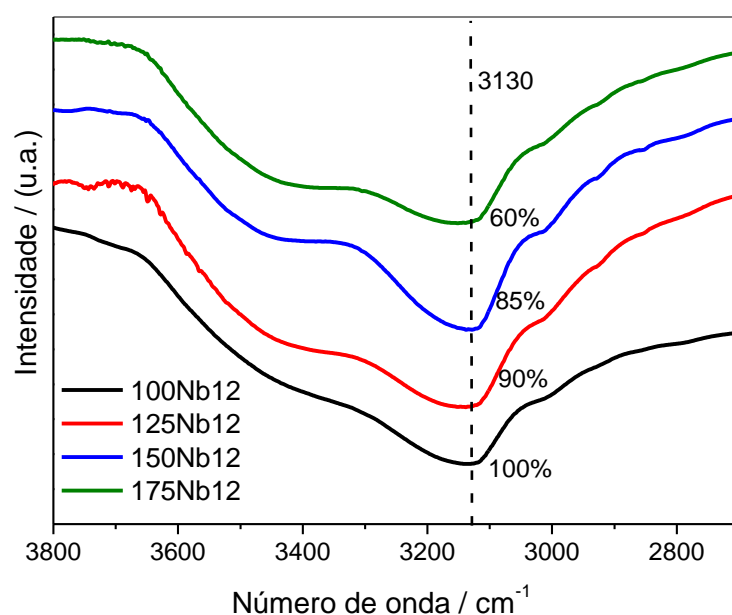


FIGURA 4.12 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier na região de 3800 a 2600 cm^{-1} das amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

As áreas superficiais específicas dos materiais foram obtidas aplicando-se o modelo matemático BET aos dados de adsorção e estão apresentadas na TABELA 4.5. Até a temperatura de tratamento hidrotérmico de

150°C o aumento na temperatura causou um aumento na área superficial específica. No entanto, o material sintetizado em 175°C (175Nb12) apresentou uma área superficial específica menor do que o material sintetizado em 150°C (150Nb12). Este comportamento diferente do observado até a temperatura de 150°C está diretamente relacionado à mudança de morfologia que ocorreu na amostra 175Nb12, como pode ser observado pelas imagens de MEV-FEG e TEM nas FIGURAS 4.5 e 4.6, respectivamente. Com as amostras obtidas em função do tempo de tratamento hidrotérmico não houve diferenças significativas entre as áreas superficiais encontradas.

TABELA 4.5 – Área superficial específica (AS) de todas amostras sintetizadas.

Amostra	AS / m² g⁻¹
100Nb12	129
125Nb12	188
150Nb12	199
175Nb12	108
125Nb2	148
125Nb24	167

A área superficial específica de um catalisador possui uma influência muito grande quando este é aplicado em processos heterogêneos, pois um aumento na área superficial específica gera um aumento na quantidade de sítios ativos na superfície do material, o que consequentemente aumentará a cinética de reação do processo. Portanto, é interessante isolar o efeito de área superficial dos materiais, padronizando as atividades fotocatalíticas dos

materiais pela área superficial específica, pois, um material pode possuir maior atividade fotocatalítica somente devido à sua maior área superficial e não às suas propriedades intrínsecas. Assim, uma aproximação para esta padronização é a divisão da constante cinética do processo pela área superficial específica de cada amostra (FIGURA 4.13).

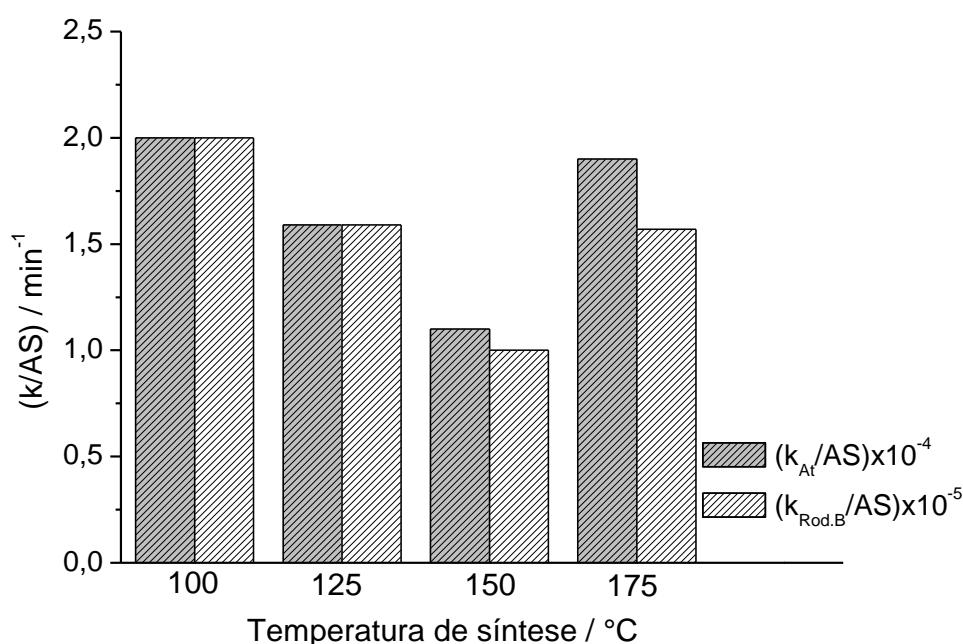


FIGURA 4.13 – Constantes cinéticas da degradação da Rodamina B ($k_{Rod.B}$) e da atrazina (k_{AT}) divididas pela área superficial específica das amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

Na FIGURA 4.13, pode ser observado que a amostra 100Nb12 tornou-se a amostra com maior fotoatividade por unidade de área seguida por 125Nb12 \approx 175Nb12 e 150Nb12. O fator determinante na fotoatividade por unidade de área das amostras foi a hidroxilação superficial do material, já que as amostras com maior atividade por unidade de área também apresentaram maior hidroxilação superficial. A amostra 175Nb12 apresentou uma fotoatividade similar à da amostra 125Nb12, e maior do que a da amostra 150Nb12, embora

esta amostra tenha apresentado a menor quantidade de grupos superficiais. Então fica claro que existe outra propriedade afetando diretamente a fotoatividade por unidade de área dos materiais. Analisando-se os tamanhos de coerência cristalográfica (TABELA 4.1) é perceptível que o aumento na temperatura de tratamento hidrotérmico causa um aumento na cristalinidade do material. Desta forma, a fotoatividade da amostra 175Nb12 pode ser explicada por sua maior cristalinidade já que, quanto maior a cristalinidade do material, menor a quantidade de defeitos. E defeitos podem agir como centro de recombinação do par elétron/buraco, diminuindo a fotoatividade do material.^{13,67} Portanto, mesmo a amostra 175Nb12 possuindo menor quantidade de grupos superficiais, isso foi compensado pela sua maior cristalinidade.

A fotoatividade por unidade de área das amostras obtidas em função do tempo de tratamento hidrotérmico (FIGURA 4.14) confirma que essas amostras possuem pouca variação de fotoatividade, como observado anteriormente (FIGURA 4.8b).

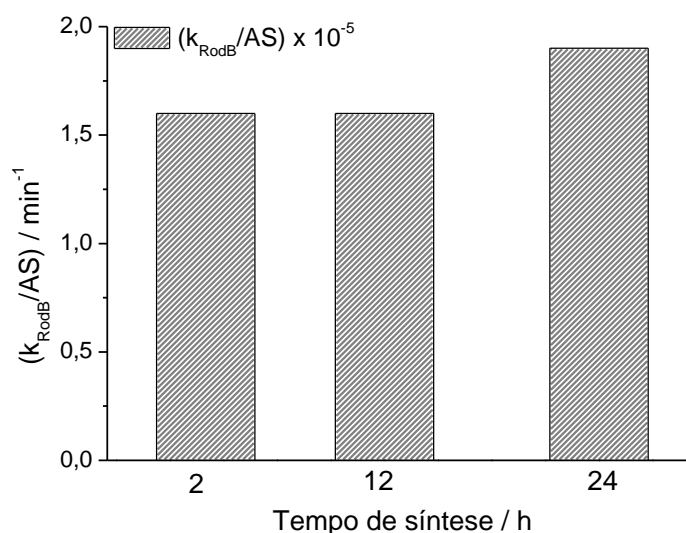


FIGURA 4.14 - Constantes cinéticas da degradação da Rodamina B ($k_{\text{Rod.B}}$) divididas pela área superficial específica das amostras obtidas em função do tempo de tratamento hidrotérmico.

4.2.4 - Interação entre os Contaminantes e os Fotocatalisadores

Medidas de potencial zeta em função do pH foram realizadas com o objetivo de estudar as características superficiais dos materiais sintetizados. A FIGURA 4.15 apresenta os resultados obtidos para uma varredura de pH 8,0 a 0,5. O ponto isoelétrico de todas as amostras ficou abaixo de pH 2,0, sabe-se que o pH do ponto isoelétrico é inversamente proporcional a hidroxilação superficial. Assim, como todas as amostras apresentaram ponto isoelétrico em valores baixos de pH significa que estas possuem uma alta hidroxilação superficial. No entanto, por esta técnica não é possível determinar qual material possui maior hidroxilação superficial, pois, os valores de pH do ponto isoelétrico estão muito próximos, portanto, dentro do erro de medida do equipamento.

A atrazina é um ácido fraco, com $pK_a = 1,68$,⁶⁸ e o pH da solução de atrazina na concentração estudada é de aproximadamente 4,0. O grau de ionização da atrazina nesta concentração é acima de 90%. Como a atrazina é uma espécie neutra, ao perder um próton (H^+) ela se torna um ânion. Já o corante Rod.B é derivado de um sal de cloreto, um corante catiônico, pois este possui uma carga positiva. Porém, a Rod.B possui um grupo ácido (ácido carboxílico) e em solução aquosa, este grupo ácido pode ser ionizado gerando uma carga negativa o que pode contrabalancear a carga positiva.¹³ O grau de ionização da Rod.B na concentração estudada é de aproximadamente 88%, estando a carga global da molécula cada vez mais próxima da neutralidade. Nas condições estudadas, grande parte das moléculas estão na forma de *zwitterion*, isto é, composto eletricamente neutro, porém com cargas opostas em diferentes átomos da molécula. O pH da solução de Rod.B nesta concentração estudada é aproximadamente 5,0.

Pela análise dos dados de potencial zeta é possível perceber que as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico apresentam potencial de superfície negativo em pH 4,0 e 5,0 (pH das soluções de atrazina e Rod.B, respectivamente). Vale ressaltar que a atrazina tem uma carga parcialmente negativa, e a Rod.B possui uma carga global próxima a neutralidade. Estes resultados explicam o fato de não ter sido observado efeito de adsorção significativo dos contaminantes pelas amostras. Apesar destes contaminantes não possuírem uma interação forte com as amostras, o processo fotocatalítico foi eficiente, o que é interessante, pois é demonstrado que o processo não possui uma seletividade na degradação dos contaminantes quanto a sua polaridade ou carga. O azul de metileno é um corante catiônico com carga global positiva, e neste caso espera-se uma alta interação com as amostras. Testes preliminares foram conduzidos com o azul de metileno, e foi observado uma alta adsorção deste contaminante pelas amostras de Nb_2O_5 .

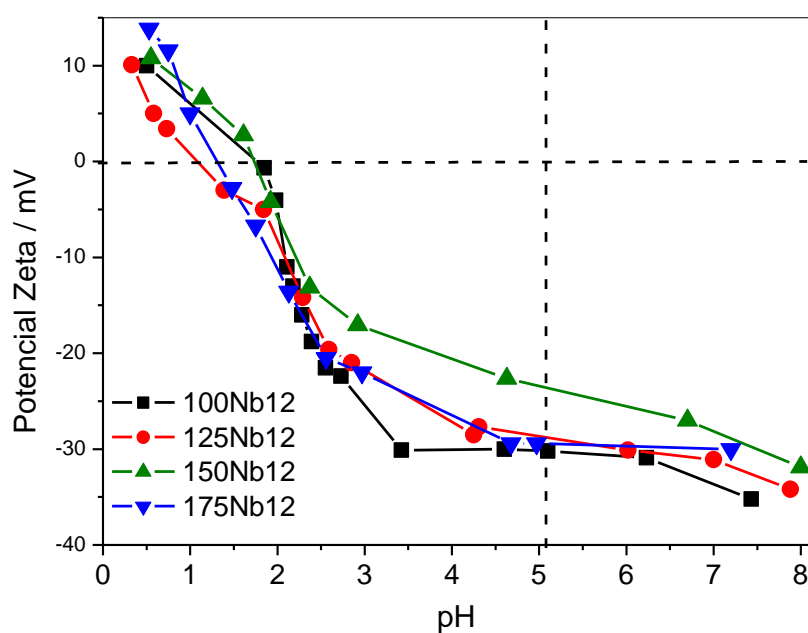


FIGURA 4.15 - Potencial zeta em função do pH, para amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

4.3 - Estudo dos mecanismos de fotodegradação

4.3.1 - Sob Radiação UV

Sob radiação UV, existem dois principais mecanismos de fotodegradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea: a oxidação direta e indireta.^{20,69} O mecanismo de oxidação direta ocorre sobre a superfície do semicondutor, onde em uma etapa inicial o contaminante é adsorvido na superfície do semicondutor, e quando o par elétron/buraco é formado por irradiação, o buraco migrará para a superfície do material oxidando diretamente o composto adsorvido.^{70,71} No mecanismo de oxidação indireta, após o par elétron/buraco ser formado, o buraco migrará para superfície do semicondutor, oxidando grupos superficiais tais como: M-OH, água adsorvida e outros, formando radicais livres. As espécies radicalares comumente formadas são $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$, que migram para a solução e são capazes de oxidar os contaminantes orgânicos.⁷²

Uma vez que ambos os mecanismos podem ocorrer na degradação de contaminantes orgânicos sob radiação UV, por meio de dois experimentos podem ser retiradas informações sobre qual deles é o principal. No mecanismo de degradação direta, a primeira etapa deve ser a adsorção dos contaminantes na superfície do semicondutor, assim, foi colocado as amostras em contato com os contaminantes (atrazina e Rod.B) no escuro por 12h, e não foi observado nenhum efeito de adsorção, esta é uma boa observação para perceber que o mecanismo de degradação direta não seja o principal. No entanto, já foi demonstrado que em alguns sistemas heterogêneos o processo de adsorção só ocorre na presença de radiação, este fenômeno é conhecido como foto-adsorção,⁷³ assim este experimento de adsorção no escuro não é conclusivo.

Como no mecanismo de degradação indireta ocorre a formação de radicais $\cdot\text{OH}$, uma boa alternativa para mensurar a importância deste mecanismo é pela medida de detecção desta espécie ou de produtos de reação diretamente relacionados à presença destes. A detecção foi realizada de forma indireta de acordo com o método proposto por ISHIBASHI et al.⁵⁸ quando um radical hidroxila é formado pelo semiconductor em uma solução de ácido tereftálico (ATF), o radical reage com o ATF formando o ácido 2-hidroxitereftálico, que pode ser detectado por medidas de fluorescência. Estes dados de detecção são apresentados na FIGURA 4.16, para avaliar melhor a formação dos radicais foi estudada a cinética de reação de sua formação, este estudo é interessante, pois é mais simples fazer comparações entre constantes cinéticas de uma reação do que com que as curvas de formação do produto diretamente.

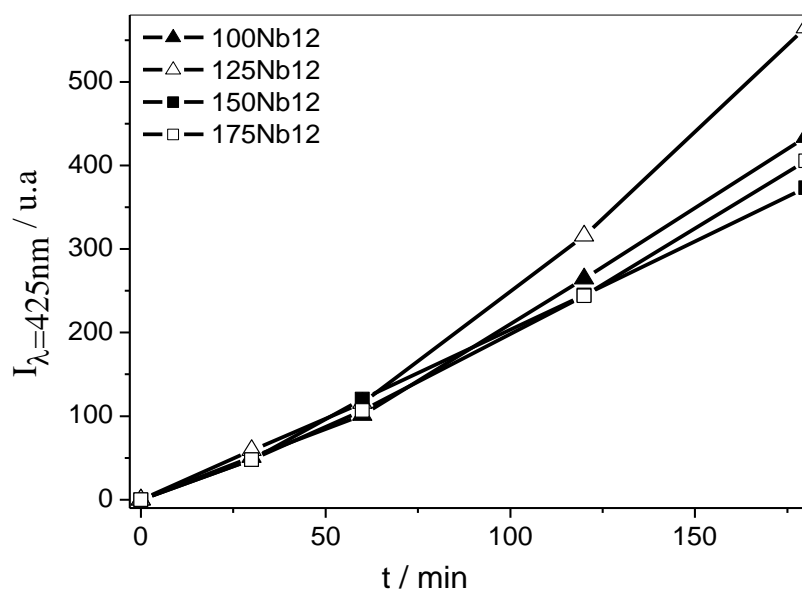


FIGURA 4.16 – Curva de formação do produto ácido 2-hidroxitereftálico, intensidade de fluorescência do produto em função do tempo de exposição sob radiação UV para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

Como o ácido 2-hidroxitereftálico é formado de acordo com a quantidade de radical hidroxila disponível em solução, o pico de emissão de fluorescência atribuído ao ácido 2-hidroxitereftálico é proporcional à quantidade de radical hidroxila, assim a velocidade de formação do produto deve ser proporcional à velocidade de formação do radical hidroxila. Logo, fazendo-se as mesmas considerações realizadas na avaliação da cinética de degradação da Rod.B e levando-se em conta que o número de sítios ativos do fotocatalisador é constante.¹³ Espera-se que a reação siga uma cinética de pseudo primeira-ordem:

$$v = \frac{d[\cdot OH]}{dt} = k[ATF] \quad (4.4)$$

Onde, v é a velocidade da reação, $[ATF]$ é a concentração do ácido tereftálico, t é o tempo, e k é a constante cinética da formação do radical hidroxila. No entanto, a concentração de ácido tereftálico é muito grande, e pode ser considerado constante, desta forma chega-se a uma cinética de pseudo ordem-zero:

$$v = \frac{d[\cdot OH]}{dt} = k \quad (4.5)$$

Portanto, integrando a equação (4.5), e assumindo que a concentração inicial de radical hidroxila é igual à zero é obtido:

$$[\cdot OH]_t = kt \quad (4.6)$$

De acordo com a equação (4.6) o gráfico de $[\cdot OH]_t$ por t deve apresentar um ajuste linear com o coeficiente angular igual a k . A concentração de $[OH]_t$ é aqui considerada como a intensidade de fluorescência do ácido 2-

hidroxitereftálico formado. As constantes de velocidade de primeira ordem são apresentadas na TABELA 4.6, onde o ajuste da curva é mostrado pelos valores de R^2 (superior a 0,99), o que confirma que o mecanismo da formação dos radicais hidroxila ocorre por um mecanismo de pseudo ordem-zero. A ordem de fotoatividade verificada anteriormente é confirmada pelos valores da constante cinética da reação obtidos.

TABELA 4.6 – Constantes cinéticas da formação do radical hidroxila (k_{OH}) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (R^2) para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

Amostras	$k_{OH} \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
100Nb12	2,4	0,990
125Nb12	3,2	0,980
150Nb12	2,1	0,999
175Nb12	2,3	0,992

Pela comparação dos valores das constantes cinéticas de degradação da Rod.B (TABELA 4.3) e da atrazina (TABELA 4.4) com a constante cinética de formação dos radicais hidroxila (TABELA 4.6), é possível verificar que estas constantes possuem a mesma tendência. A amostra 125Nb12 apresentou maior constante de degradação dos contaminantes e de formação dos radicais hidroxila, seguido por 100Nb12, 150Nb12 e 175Nb12. Desta forma, fica claro que o mecanismo de degradação indireta por formação de radical hidroxila é o principal mecanismo de fotodegradação dos contaminantes, já que ele determina a ordem de fotoatividade na degradação da Rod.B e da atrazina.

Para confirmar que o mecanismo de degradação indireta é plausível, este mecanismo de degradação pode ser elucidado em termos da espontaneidade dos processos envolvidos. Os valores aproximados do potencial da banda de valência e condução para as amostras sintetizadas podem ser calculados pelo método proposto por XU e SCHOONEN⁷⁴ pelas seguintes equações:

$$E_{BV} = -\chi - 0,18E_g \quad (4.7)$$

$$E_{BC} = -\chi + 0,82E_g \quad (4.8)$$

Onde E_{BV} , χ , E_g e E_{BC} , são, o potencial da banda de valência, eletronegatividade, valor de *band gap*, e o potencial da banda de condução respectivamente. Pela análise da FIGURA 4.17 é possível entender as relações das equações acima. Vale ressaltar que os fatores que multiplicam pelo valor do *band gap* são diferentes de 0,5, pois este valor é para um caso ideal onde nível de Fermi estivesse localizado exatamente entre a banda de valência e a banda de condução. No entanto, o Nb_2O_5 é um semiconductor tipo-n, ou seja, seu nível de Fermi está mais próximo da sua banda de condução, e por isso esses valores são diferentes de 0,5. Como a eletronegatividade do Nb_2O_5 é conhecida (6,29 eV)⁷⁴ e os valores de *band gap* para cada amostra foram obtidos, é possível calcular as posições relativas dos potenciais de valência e de condução (TABELA 4.7).

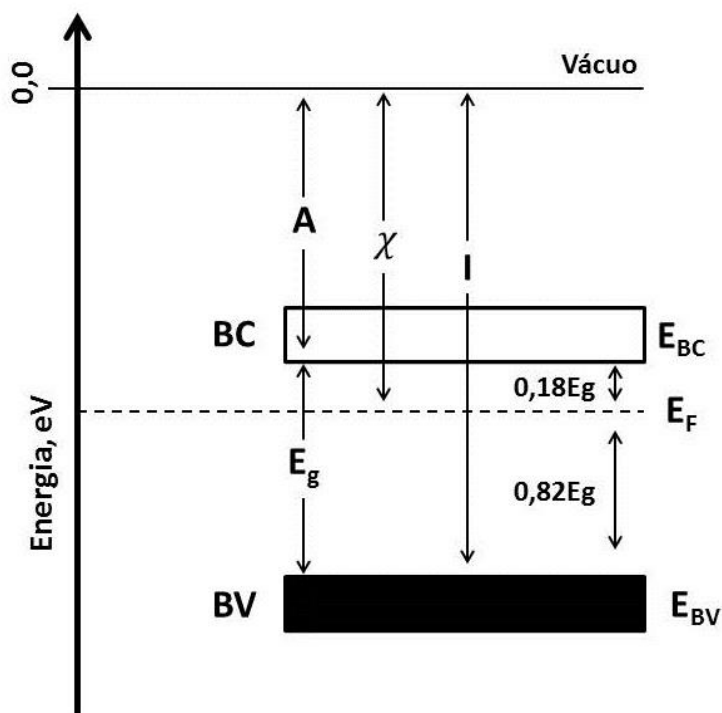
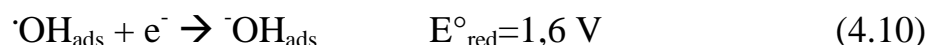
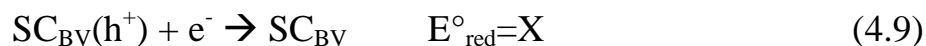


FIGURA 4.17 - Principais propriedades energéticas envolvidas na estrutura de bandas de um semicondutor.

TABELA 4.7 – Valores de *band gap*, e das posições relativas da banda de valência e de condução expressos em eV e V.

Amostra	E_g (eV)	E_{BV} (eV)	E_{BV} (V)	E_{BC} (eV)	E_{BC} (V)
100Nb12	3,12	-6,85	2,35	-3,73	-0,77
125Nb12	2,93	-6,81	2,31	-3,88	-0,62
150Nb12	3,10	-6,85	2,35	-3,74	-0,76
175Nb12	3,01	-6,83	2,33	-3,82	-0,68

Desta forma, com estes dados e conhecendo o potencial de redução do $\cdot\text{OH}/\text{OH}_{\text{ads}}$ (1,6 V com relação ao EPH)²⁶ é possível escrever as seguintes equações:



Onde à equação (4.9) é referente à reação de redução da banda de valência contendo um buraco, e a equação (4.10) é referente à reação de redução do radical hidroxila a íon hidroxila. Assim, invertendo a equação (4.10) e somando à equação (4.9), é obtida a reação de formação de radical hidroxila a partir de um buraco na banda de valência:



Para a reação de formação do radical hidroxila (equação 4.11) ser espontânea é necessário que $\Delta E^\circ > 0$ (já que, $\Delta G = -nF\Delta E$). Para isto ser verdade, X tem que ser maior do que 1,6 V. Para todas as amostras de Nb_2O_5 obtidas, este potencial da banda de valência é maior do que 2,3 V, como pode ser observado na TABELA 4.7. Desta forma, quando gerado um buraco na banda de valência das amostras obtidas, grupos OH^- podem ser oxidados radicais hidroxila pela banda de valência espontaneamente. Assim o mecanismo de degradação indireta é plausível. O esquema do mecanismo de degradação indireta é apresentado na FIGURA 4.18.

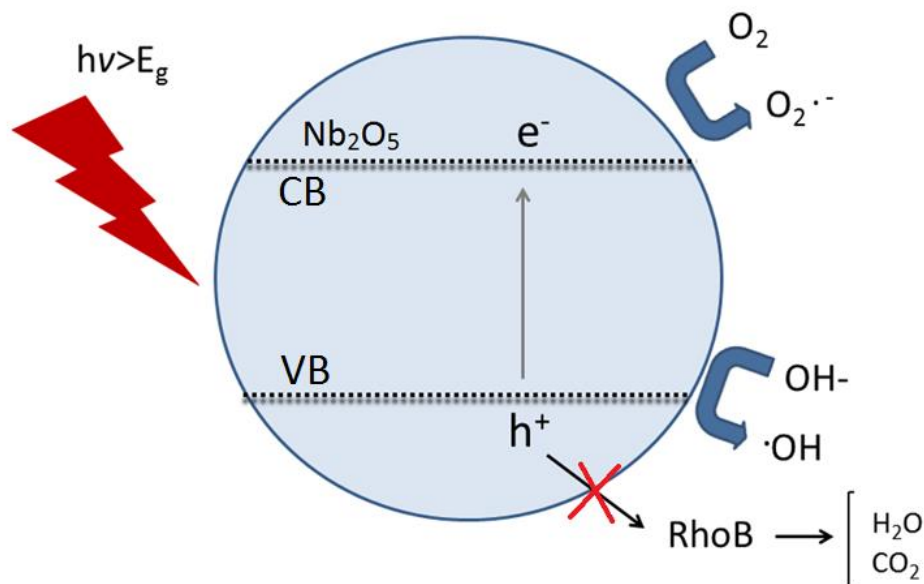


FIGURA 4.18 - Esquema do mecanismo de degradação indireta, mostrando a formação do radical hidroxila, por meio da oxidação de grupos OH^- adsorvidos no semicondutor.

4.3.2 - Sob Radiação Visível

Sob radiação visível um outro mecanismo de fotodegradação de contaminantes torna-se importante, a sensibilização. Este mecanismo ocorre quando uma molécula que possui absorção na região do visível é adsorvida na superfície de um semicondutor e é excitada por radiação visível do seu estado fundamental (*homo*) para o estado excitado (*lumo*). A molécula no estado excitado pode espontaneamente injetar este elétron na banda de condução do semicondutor, assim esta será oxidada, sendo esta a primeira etapa da sua degradação.^{67,75} Este experimento é particularmente interessante ao se utilizar um semicondutor que não pode ser excitado por radiação visível associado a corantes que possuam interação com este, assim o corante pode sensibilizar um processo fotocatalítico sob radiação visível.

Desta forma, para identificar possíveis mecanismos de sensibilização nas amostras, foram realizados ensaios de fotodegradação do corante Rod.B e do pesticida atrazina sob radiação visível, como pode ser observado na FIGURA 4.19.

Visto que os *band gaps* encontrados para as amostras de Nb₂O₅ variaram de 2,9 a 3,1 eV (380 a 410 nm), a fonte de radiação utilizada não é energética o suficiente para gerar o par elétron/buraco como esperado em um processo fotocatalítico convencional. De fato nenhuma atividade fotocatalítica foi observada nos ensaios fotocatalíticos com a atrazina (FIGURA 4.19 b). Este comportamento já era esperado, pois como as amostras não são excitadas por esta fonte de radiação, e a atrazina possui absorção máxima em 222 nm, o processo de sensibilização também não ocorre. Por outro lado, as amostras de Nb₂O₅ apresentaram uma atividade fotocatalítica significativa na degradação da Rod.B sob radiação visível. Este fato indica que a fotocatalise sensibilizada pelo corante desenvolve um papel importante na degradação da Rod.B.

Para confirmar que o mecanismo de sensibilização é plausível, este mecanismo foi estudado dividindo-o em três etapas, onde a primeira etapa é a excitação de um elétron do *homo* para o *lumo* da Rod.B. Como a Rod.B absorve em 554 nm este processo ocorre espontaneamente sob radiação visível. Na segunda etapa, o elétron presente no *homo* da Rod.B é injetado na banda de condução do Nb₂O₅. Conhecendo o potencial de redução da Rod.B oxidada no estado excitado (*), [Rod.B*]⁺/[Rod.B*] (-1,42 V)⁷⁶ é possível escrever as seguintes reações para esta etapa:



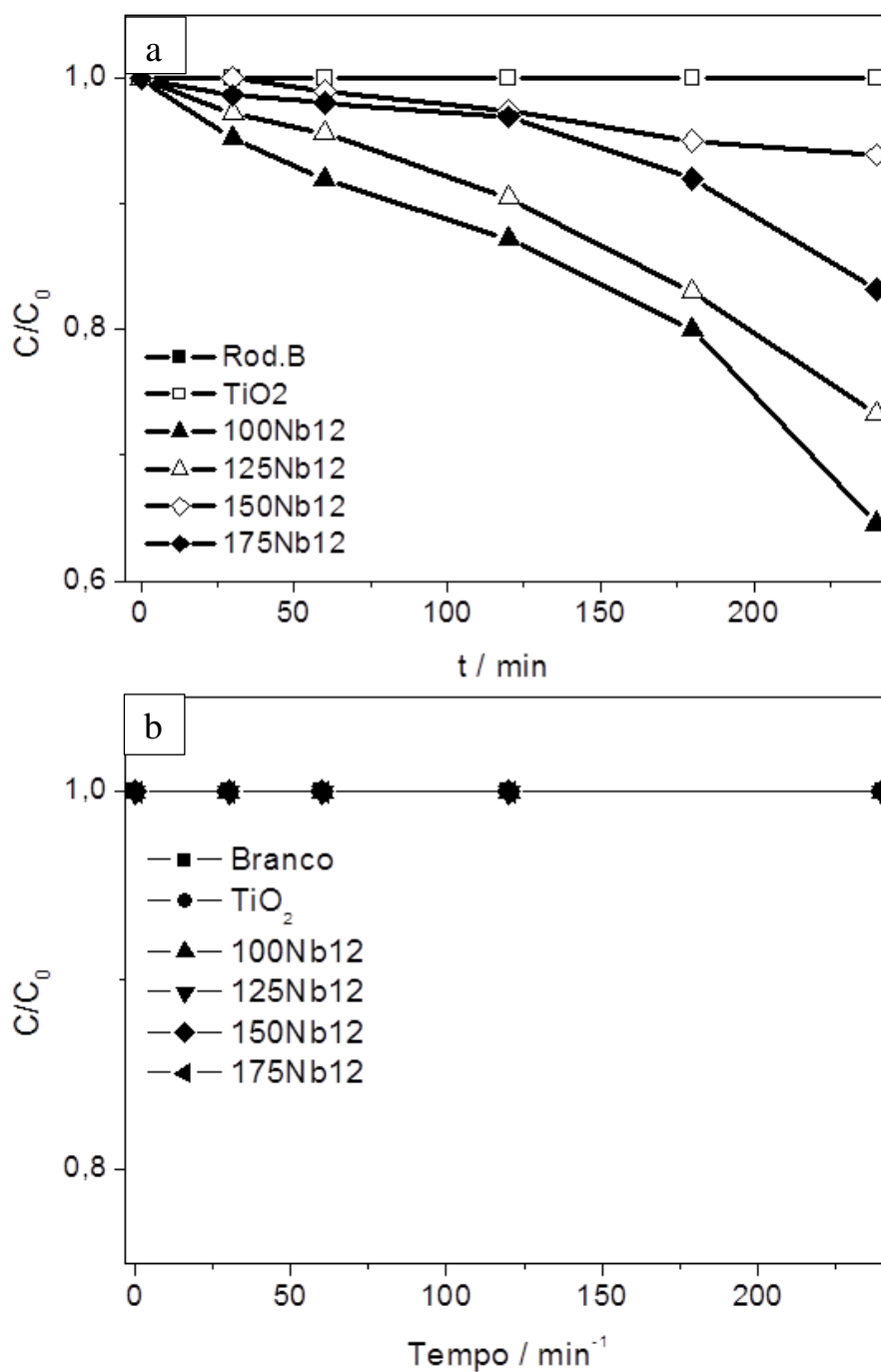


FIGURA 4.19 - Curva de degradação fotocatalítica da a) Rod.B e da b) atrazina, concentração do corante e pesticida em função do tempo de exposição sob radiação visível para as amostras obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico.

Onde, à equação (4.12) é referente a reação de redução do cátion da $[\text{Rod.B}^*]^+$ para a $[\text{Rod.B}^*]$ no estado excitado, e a equação (4.13) é referente à reação de redução da banda de condução pela injeção de um elétron. Assim, invertendo a equação (4.12) e somando com a equação (4.13), é obtido:



Para a reação da equação (4.14) ser espontânea é necessário que $\Delta E^\circ > 0$. Para isto ser verdade, Y (potencial da banda de condução) tem que ser maior do que -1,42 V e para todas as amostras de Nb_2O_5 obtidas este potencial é maior do que -0,7 V, como pode ser observado na TABELA 4.7. Desta forma, a Rod.B quando excitada injeta elétrons na banda de condução das amostras obtidas de forma espontânea. A terceira etapa deste mecanismo consiste na redução de $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0,33 V)²⁶ pela banda de condução do semicondutor:



Onde, à equação (4.15) é referente a reação de redução da banda de condução, pela injeção de um elétron, e a equação (4.16) é referente a reação de redução do oxigênio molecular ao radical superóxido. Assim, invertendo a equação (4.15) e somando com a equação (4.16), é obtido:



O potencial da banda de condução Y deve ser menor do que -0,33 V para esta reação ser espontânea. Para todas as amostras de Nb_2O_5 obtidas este

potencial é menor do que $-0,6$ V, como pode ser observado na TABELA 4.7. Assim, a redução do oxigênio molecular a radical superóxido pela banda de condução dos semicondutores estudados ocorre de forma espontânea, confirmando que o mecanismo de sensibilização é plausível. Um esquema geral do mecanismo de sensibilização de um semicondutor utilizando um corante é apresentado na FIGURA 4.20.

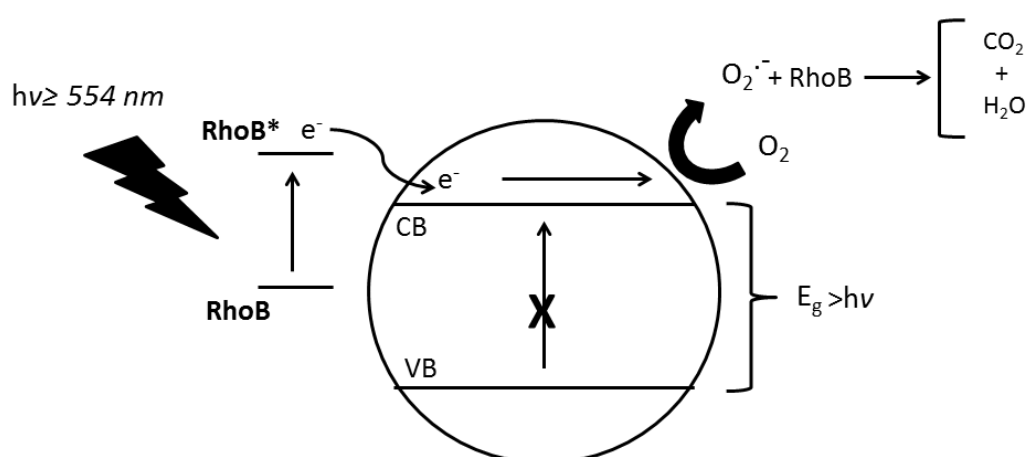


FIGURA 4.20 - Esquema do mecanismo de degradação sensibilizada por corante. Mostrando a excitação do corante sob radiação visível; a injeção de um elétron do estado excitado do corante para a banda de condução do semicondutor; e a redução $O_2/O_2^{\cdot-}$ pela banda de condução do semicondutor.

5 - Conclusões

De acordo com os resultados apresentados e baseados nos objetivos propostos pode se concluir:

- As nanopartículas de Nb_2O_5 obtidas pelo método OPM com cristalização sob condições hidrotérmicas demonstraram potencial para aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos.
- O método de síntese proposto mostrou-se eficiente na obtenção de nanopartículas de Nb_2O_5 . Os materiais obtidos apresentaram uma mistura de fases ortorrômbica/ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com nanopartículas em formatos esféricos e de agulhas, alta acidez e área superficial específica.
- A temperatura de tratamento hidrotérmico foi um parâmetro importante nas propriedades dos materiais obtidos e na atividade fotocatalítica resultante. Por outro lado, a variação no tempo de síntese pouco influenciou nas propriedades dos produtos obtidos.
- Para os materiais obtidos em menores temperaturas de tratamento hidrotérmico, a hidroxilação superficial foi o parâmetro mais importante na fotoatividade por unidade de área, ao passo que nas sínteses realizadas em temperaturas mais elevadas a cristalinidade tornou-se o parâmetro mais importante.
- Sob radiação UV o mecanismo de degradação indireta (ataque de radicais hidroxila) foi o principal mecanismo de degradação dos contaminantes (Rod.B e atrazina).
- Sob radiação visível, a sensitização por corantes mostrou-se um método eficiente na degradação da Rod.B.

6 - Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados, discussões, e conclusões aqui apresentados sugerem algumas propostas para trabalhos futuros:

- Avaliação das potencialidades da aplicação de nanopartículas de Nb_2O_5 na degradação de corantes sob radiação visível pelo mecanismo de sensibilização. Estudando corantes catiônicos e aniônicos, para verificar a importância da adsorção no processo pelo modelo da cinética de reação de Langmuir–Hinshelwood.
- Visto que a rápida recombinação dos portadores de carga no semicondutor é a principal limitação de um processo fotocatalítico, uma estratégia para contornar este problema, seria o desenvolvimento de rotas de síntese de heteroestruturas de Nb_2O_5 e TiO_2 . Avaliando a influência das heterojunções formadas nas propriedades fotocatalíticas do composto, comparando as fases isoladas.
- Estudo da síntese de nanopartículas Nb_2O_5 e de nano-heteroestruturas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KNbO}_3$ utilizando o NbCl_5 como precursor em meio alcalino de KOH . Em estudos preliminares, já foi obtido o KNbO_3 em alta concentração de KOH , pela otimização da concentração de KOH utilizada poderia ser obtido o Nb_2O_5 isolado, ou uma mistura de fase deles (heteroestruturas).

Referências Bibliográficas

1. KOLPIN, D. W.; THURMAN, E. M. & LINHART, S. M.; “Finding minimal herbicide concentrations in ground water? Looking for their degradates” *Sci. Total Environ.*, 224 (2): 115, 2000.
2. TEIXEIRA, S. C. G. & CANELA, M. C. “Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar” *Quim. Nova*, 30 (8): 1830, 2007.
3. MIERZWA, J. C. & HESPANHOL, I. Água na indústria: uso racional e reuso. 1ª ed. São Paulo, Oficina de Textos. 2005, 143 p.
4. PERALTA-ZAMORA, P. & de SOUZA, C. R. L. “Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio” *Quim. Nova*, 28 (2): 226, 2005.
5. dos SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; de FARIA, L. A.; de FREITAS, A. C. & da SILVA, L. M. “Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização” *Quim. Nova*, 34 (8): 1315, 2011.
6. KONSTANTINOOU, I. K. & ALBANIS, T. A. “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review” *Appl. Catal. B-Environ.*, 49 (1): 1, 2004.
7. RAUF, M. A. & ASHRAF, S. S. “Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution” *Chem. Eng. J.*, 151 (1): 10, 2009.
8. MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. “Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica”. *Quim. Nova*, 32 (8): 2181, 2009.
9. CHATTERJEE, D. & DASGUPTA, S. “Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants” *J. Photoch. Photobio. C*, 6 (2): 186, 2005.
10. ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. & TEIXEIRA, L. A. C. “Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV”. *Quim. Nova*, 29 (1): 11, 2006.
11. GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y. & NOGUEIRA, A. R. D. “Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida” *Quim. Nova*, 30 (2): 264, 2007.

-
12. MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water". *Appl. Catal. A-Gen.*, 382 (2): 284, 2010.
 13. de MENDONÇA, V. R. & RIBEIRO, C. "Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis". *Appl. Catal. B-Environ.*, 105 (3): 298, 2011.
 14. PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J. & ESPLUGAS, S. "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review". *Appl. Catal. B-Environ.*, 47 (4): 219, 2004.
 15. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. & DE OLIVEIRA, M. C. "Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton". *Quim. Nova*, 30 (2): 400, 2007.
 16. NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Quim. Nova*, 21 (1): 69, 1998.
 17. LIBANORI, R.; GIRALDI, T. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & RIBEIRO, C. "Effect of TiO₂ surface modification in Rhodamine B photodegradation". *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 49 (1): 95, 2009.
 18. PASCOAL, S. A.; de LIMA, C. A. P.; de SOUSA, J. T.; de LIMA, G. G. C. & VIEIRA, F. F. "Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume". *Quim. Nova*, 30 (5): 1082, 2007.
 19. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, 238 (5358): 37, 1972.
 20. HENDERSON, M. A. "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis". *Surf. Sci. Rep.*, 66 (6): 185, 2011.
 21. NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. "TiO₂ photocatalysis: design and applications". *J. Photoch. Photobio. C*, 13 (3): 169, 2012.
 22. HERRMANN, J. M. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catal. Today*, 53 (1): 115, 1999.
 23. ABDULLAH, A. H. & GAYA, U. I. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems". *J. Photoch. Photobio. C*, 9 (1): 1, 2008.

-
24. de 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, 69 p.
25. GRATZEL, M. “Photoelectrochemical cells”. *Nature*, 414 (6861): 331, 2001.
26. TEOH, W. Y.; SCOTT, J. A. & AMAL, R. “Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors”. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 (5): 629, 2012.
27. RODUNER, E. “Size matters: why nanomaterials are different”. *Chem. Soc. Rev.*, 35 (7): 583, 2006.
28. GOESMANN, H. & FELDMANN, C. “Nanoparticulate functional materials”. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 49 (8): 1362, 2010.
29. TANABE, K. & OKAZAKI, S. “Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials”. *Appl. Catal A-Gen.*, 133 (2): 191, 1995.
30. KARUNAKARAN, C. & DHANALAKSHMI, R. “Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors”. *Cent. Eur. J. Chem.*, 7 (1): 134, 2009.
31. ZIOLEK, M. & NOVAK, I. “Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis”. *Chem. Rev.*, 99 (12): 3603, 1999.
32. TANAKA, T.; NOJIMA, H.; YOSHIDA, H.; NAKAGAWA, H.; FUNABIKI, T. & YOSHIDA, S. “Preparation of highly dispersed niobium oxide on silica by equilibrium adsorption method”. *Catal. Today*, 16 (3): 297, 1993.
33. TORRES, J. D.; FARIA E. A.; SOUZADE, J. R. & PRADO, A. G. S. “Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/ Nb_2O_5 photocatalyst”. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 237 (1): 115, 2005.
34. CHEN, X.; YU, T.; FAN, X.; ZHANG, H.; LI, Z.; YE, J. & ZOU, Z. “Enhanced activity of mesoporous Nb_2O_5 for photocatalytic hydrogen production”. *Appl. Surf. Sci.*, 253 (20): 8500, 2007.
35. PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA A. O. & COSTA, L. L. “ Nb_2O_5 as eficiente and recyclable photocatalyst for índigo carmine degradation”. *Appl. Catal. B-Environ.*, 82 (3): 219, 2008.

-
36. SHISHIDO, T.; MIYATAKE, T.; TERAMURA, K.; HITOMI, Y.; YAMASHITA, H. & TANAKA, T. "Mechanism of photooxidation of alcohol over Nb₂O₅". *J. Phys. Chem. C*, 113 (43): 18713, 2009.
37. YING, J. Y. & WANG, C. C. "Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals". *Chem. Mater.*, 11 (11): 3113, 1999.
38. MOURÃO, H. A. J. L. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos e sua Aplicação na Despoluição de Águas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009. Dissertação de mestrado, 92 p.
39. BAYOT, D. & DEVILLERS, M. "Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum (V)". *Coordin. Chem. Rev.*, 250 (19): 2610, 2006.
40. UEKAWA, N.; KUDO, T.; MORI, F.; WU, Y. J. & KAKEGAWA, K. "Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol". *J. Colloid. Interf. Sci.*, 264 (2): 378, 2003.
41. SAITO, K. & KUDO, A. "Controlled synthesis TT phase niobium pentoxide nanowires showing enhanced photocatalytic properties". *B. Chem. Soc. Jpn.*, 82 (8): 1030, 2009.
42. LUO, H.; WEI, M. & WEI, K. "Synthesis of Nb₂O₅ nanorods by a soft chemical process". *J. Nanomater.*, **2009**: 1, 2009.
43. PINNA, N.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "A novel nonaqueous route to V₂O₃ and Nb₂O₅ nanocrystals". *Colloid. Surface. A*, 250 (1-3): 211, 2004.
44. AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A. & PAWLICKA, A. "Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocromicas". *Quím. Nova*, 21 (3): 365, 1998.
45. LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J. & LONGO, E. "Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology". *J. Phys. Chem. C*, 110 (37): 18088, 2006.
46. GREENWOOD, N. N. & EARNSHOW, A. *Chemistry of the Elements*. 2^a ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1992, cap. 22.
47. WEISSMAN, J. G. & KO, E. I. "Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior". *Catal. Today*, 8 (1): 27, 1990.
48. SCHAFFER, H.; GRUEHN, R. & SCHULTE, F. "Modifications of niobium pentoxide". *Angew. Chem. Int. Edit.*, 5 (1): 40, 1966.

-
49. SHAFER, M. & ROY, W. R. "Phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ". *Z. Kristallogr.*, 110 (10): 241, 1958.
50. FREVEL, L. K. & RINN, H. W. "Powder diffraction standards for niobium pentoxide and tantalum pentoxide". *Anal. Chem.*, 27 (11): 1329, 1955.
51. WARING, J. L.; ROTH, R. S. & PARKER, H. S. "Temperature-pressure phase relationship in niobium pentoxide". *J. Res. NBS. A. Phys. Ch.*, 77 (6): 705, 1973.
52. NICO, C.; SOARES, M. R. N.; RODRIGUES, J.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; GRACA, M. P. F.; VALENTE, M. A.; COSTA, F. M. & MONTEIRO, T. "Sintered NbO powders for electronic device applications". *J. Phys. Chem. C*, 115 (11): 4879, 2011.
53. NASCIMENTO, S. F. *Novo Processo de Síntese de Nanopartículas de Óxidos Mistos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$* . Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 2005. Tese de doutorado, 153 p.
54. NARENDAR, Y. & MESSING G. L. "Synthesis decomposition and crystallization characteristics of peroxo-citrato-niobium: an aqueous niobium precursor". *Chem. Mater.*, 9 (2): 580, 1997.
55. WANG, L. Z.; ZANCHET, D.; HALL, B. D. & URGARTE, D. *Characterization of Nanophase Materials*. Weinheim, Wiley, 2000. cap. 2.
56. CAO, J.; LUO, B.; LIN, H.; XU, B. & CHEN, S. "Thermodecomposition synthesis of $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{WO}_4$ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties". *Appl. Catal. B-Environ.*, **111**: 288, 2012.
57. HIEMENZ, P. C. & RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3^a ed. New York, Marcel Dekker, 1997. cap. 9 e 12.
58. ISHIBASHI, K.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. "Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique". *Electrochem. Commun.*, 2 (3): 207, 2000.
59. WANG, X.; CHEN, G.; ZHOU, C.; YU, Y. & WANG, G. "N-doped Nb_2O_5 sensitized by carbon nitride polymer – synthesis and high photocatalytic activity under visible light", *Eur. J. Inor. Chem.*, 2012 (11): 1742, 2012.
60. 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.
61. MAURER, S. M. & KO, E. I. "Structural and acidic characterization of niobia aerogels" *J. Catal.*, 135 (1): 125, 1992.

-
62. AYUDHYA, S. K.; SOOTTITANTAWAT, A.; PRASERTHDAM, P. & SATAYAPRASERT, C. "Effect of aging on the properties of mesoporous niobium oxide". *Mater. Chem. Phys.*, 110 (2-3): 387, 2008.
63. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7^a ed. New York, John Wiley & Sons Inc. 2005, cap. 2.
64. RISTIC, M.; POPOVIC, S. & MUSIC, S. "Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders". *Matter. Lett.*, 58 (21): 2658, 2004.
65. LI, X.; LI, W.; ZHUANG, Z.; ZHONG, Y.; LI, Q. & WANG, L. "Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane over SiO₂-pillared HNb₃O₈". *J. Phys. Chem. C*, 116 (30): 16047, 2012.
66. ZHAO, Y.; ELEY, C.; HU, J.; FOORD, J. S.; YE, L. & HE, H. "Shape-dependent acidity and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanocrystals with an active TT (001) surface". *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 51 (16): 3846, 2012.
67. CHOWDHURY, P.; MOREIRA, J.; GOMAA, H. & RAY, A. K. "Visible-solar-light-driven photocatalytic degradation of phenol with dye-sensitized TiO₂: parametric and kinetic study". *Ind. Eng. Chem.*, 51 (12): 4523, 2012.
68. PROCÓPIO, S. O.; PIRES, F. R.; WERLANG, R. C.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; MENDONÇA, E. S.; SANTOS, J. B. & EGREJA FILHO, F. B. "Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais". *Planta Daninha*, 19 (3): 391, 2001
69. ISHIBASHI, K.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst". *J. Photoch. Photobio. A*, 134 (1-2): 139, 2000.
70. CARRAWAY, E. R.; HOFFMAN, A. J. & HOFFMANN, M. R. "Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids". *Environ. Sci. Techn.*, 28 (5): 786, 1994.
71. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. & MAROTTA, R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catal. Today*, 53 (1): 51, 1999.
72. 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. Photoch. Photobio. A*, 170 (3): 247, 2005.
73. 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.

-
74. XU, Y. & SCHOONEN, M. A. A. "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals". *Am. Mineral.*, 85 (3-4): 543, 2000.
75. VINU, R.; POLISETTI, S. & MADRAS. G. "Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds". *Chem. Eng. J.*, 165 (3): 784, 3.
76. PAN, L.; ZOU, J.; WANG, S.; HUANG, Z. F.; ZHANG, X. & WANG, L. "Enhancement of visible-light-induced photodegradation over hierarchical porous TiO₂ by nonmetal doping and water-mediated dye sensitization". *Appl. Surf. Sci.*, **268**: 252, 2013.